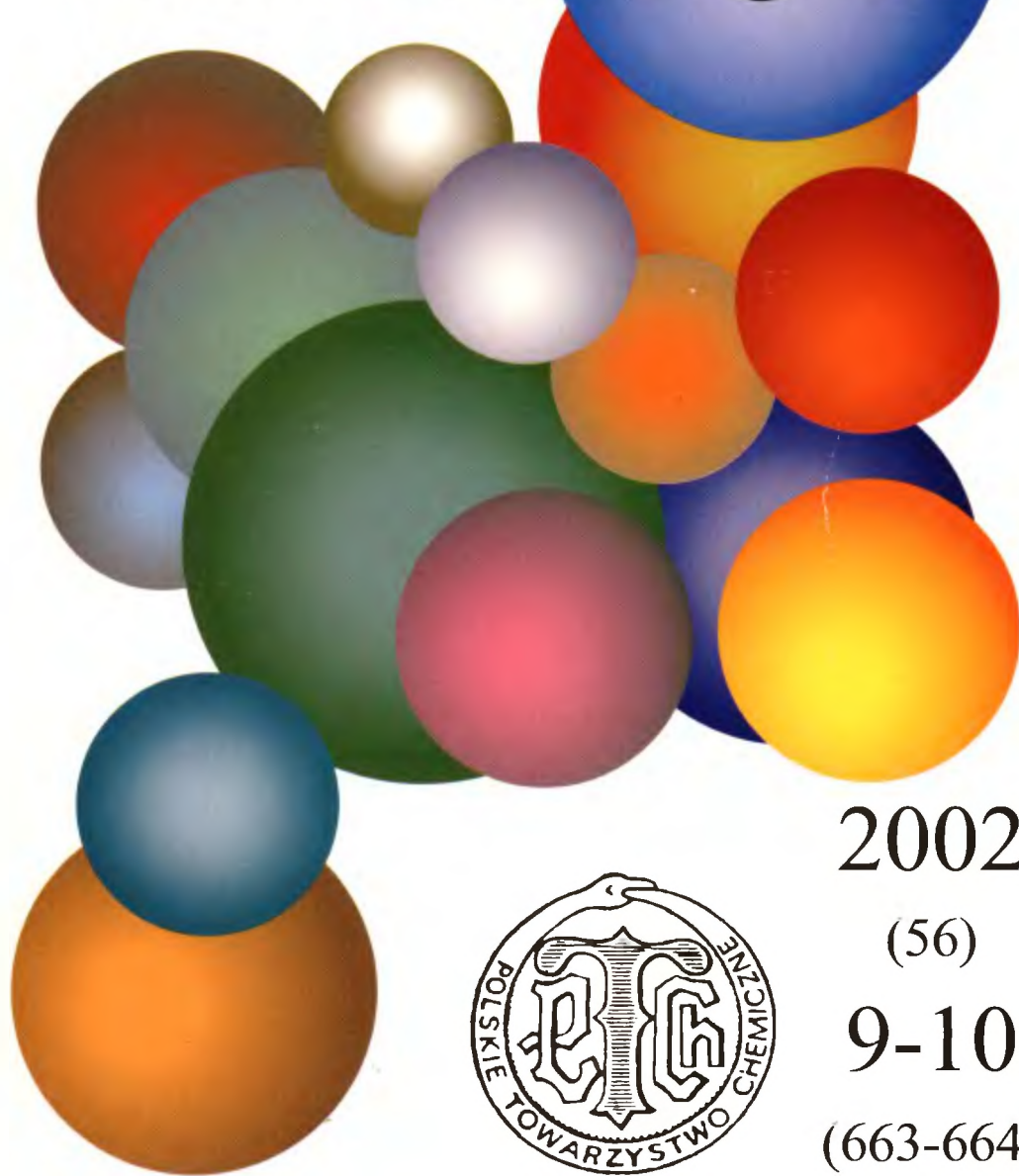


A 1263 II

WIADOMOŚCI *chemiczne*

DI.3



2002

(56)

9-10

(663-664)

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 WSPÓLPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

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

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2002

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w sierpniu 2002

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

**ZIELONA CHEMIA: ZADANIA, CELE,
PRZYKŁADY OSIĄGNIĘĆ**
GREEN CHEMISTRY: PRINCIPLES, AIMS,
AND SELECTED ACHIEVEMENTS

Bogdan Burczyk

*Institut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

Wstęp

1. Założenia i zasady zielonej chemii
 2. Dotychczasowe dokonania
 - 2.1. Wykorzystanie surowców odnawialnych
 - 2.2. Nowe reakcje i alternatywne reagenty
 - 2.2.1. Synteza amin aromatycznych
 - 2.2.2. Reakcje utleniania
 - 2.2.3. Alternatywne reagenty
 - 2.3. Nowe media reakcyjne
 - 2.3.1. Woda
 - 2.3.2. Płyny nadkrytyczne
 - 2.3.2.1. Nadkrytyczny ditlenek węgla
 - 2.3.2.2. Nadkrytyczna woda
 - 2.3.3. Ciecze jonowe
 - 2.4. Produkty finalne
 - 2.4.1. Polimery i tworzywa syntetyczne
 - 2.4.2. Pestycydy
 - 2.4.3. Surfaktanty
 3. Uwagi końcowe
- Piśmiennictwo cytowane
-



Bogdan Burczyk, urodzony w 1930 r., ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (PWr) w 1955 r. Stopień doktora nauk technicznych (1962 r.) i doktora habilitowanego nauk chemicznych w zakresie technologii organicznej (1970 r.) nadała mu Rada Wydziału Chemicznego PWr. Tytuł naukowy profesora nadzwyczajnego nauk chemicznych otrzymał w 1976 r., a tytuł profesora zwyczajnego w 1990 r. Kierunki działalności badawczej: chemia związków powierzchniowo czynnych i układów zdyspergowanych, fizykochemia zjawisk przebiegających na granicach faz, chemia acetalu i eterów. Jest auto-

rem i współautorem około 110 oryginalnych prac badawczych. 30 artykułów przeglądowych i informujących o postępach chemii oraz 45 patentów. Wypromował 8 doktorów; 5 współpracowników habilitowało się, z tego 3 uzyskało tytuł naukowy profesora. Jest członkiem krajowych, zagranicznych i międzynarodowych towarzystw naukowych oraz Centralnej Komisji ds. Tytułu Naukowego i Stopni Naukowych (1994-). Pracuje w niepełnym wymiarze w macierzystym Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych PWr.

ABSTRACT

Green chemistry is the design, development, and implementation of chemical processes or products to reduce or eliminate the use and generation of substances hazardous to human health and the environment [6]. Its aim is to combine technological and economic progress with the safeguarding of the environment, which is one of the challenges of the new millennium [2]. To help to achieve this goal, a set of twelve principles of green chemistry was formulated by Anastas and Warner [7]. These principles apply to a whole chemical process and to its main stages, which are: starting materials (or feedstock), reaction types and reagents, solvents and reaction conditions, and chemical products [7].

This review only covers some of the important efforts and achievements of green chemistry. In Section 2.1 some saccharide-based syntheses are presented. Both simple sugars (glucose, lactose) [17, 18, 21, 24] (Schemata 2.3), and polymeric saccharides [29] (Scheme 4), as well as biomass [36, 37] (Schemata 5, 6) have been successfully transformed into valuable chemicals. In Section 2.2, new reaction types fulfilling the atom economy principle formulated by Trost [46] are described. The focus is on new oxidation reactions of olefins using clean oxidants: hydrogen peroxide and non-toxic, water-soluble iron catalysts [55, 57, 60] (Schemata 9–12, Fig. 3), and oxygen [70, 72, 73] (Schemata 14–17). New possibilities of replacing toxic hydrogen cyanide [75, 76] and phosphene [77, 78, 84] with safer reagents (e.g., dimethyl carbonate) were another topic of this Section. Section 2.3 deals with new reaction media. Water emerged as a non-toxic, environmentally benign and cheap solvent for many organic reactions, as it has several advantages: water soluble substrates (e.g., carbohydrates) can be used directly, the aqueous catalyst solution can be recycled easily, and no inert gas atmosphere is needed [94, 97–101]. The discovery of water soluble transition metal complexes made it possible to use aqueous/organic biphasic systems which have benefits in catalyst separation and recycling. Such a system has been used, for instance, in the industrial propylene hydroformylation process [120, 121, 123] (Scheme 29). Many other reactions performed in biphasic systems were reported (Table 2). Water soluble rare earth trifluoromethane sulfonates have been shown to be strong Lewis acids [135, 137, 138].

Supercritical fluids have been used as new reaction media; they possess a unique combination of gas- and liquid-like properties. Supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) and supercritical water (scH_2O) were mostly exploited. New polymerization processes in $scCO_2$ were proposed [158, 159] (Scheme 32) and new surfactants for $scCO_2$ were discovered [158, 159, 161–165] (Fig. 4). Promising possibilities of performing oxidation reactions in scH_2O were reported, as many organic compounds and oxygen are soluble in scH_2O [178, 179, 183]. Ionic liquids, which are characterized by a lack of measurable vapour pressure, constitute another group of *neoteric solvents* (Fig. 5). They can serve both as powerful solvents (e.g., in extraction processes) and as reaction media with catalytic properties [185–189].

The last Section (2.4) deals with chemical products safe for humans and for the environment. The focus is on polymers, pesticides and surfactants that are produced in a large volume. New *metallocene polyolefins* [196–201] and water soluble, biodegradable polymers [202–204] seem to fulfil this requirement. Selective pesticides, non-toxic to mammals, birds, and beneficial insects have been implemented, among them biopesticides [208–210] (Table 3). Biodegradable *sugar surfactants* [214–217] and chemodegradable, acetal-type surfactants (Figs. 6, 7) have been synthesized and some of them are already industrially produced [11, 219, 222–228].

The review ends with some remarks on the perspectives of green chemistry in the near future (Section 3). In this context, the need for far-reaching educational initiative to promote the scientific principles of green chemistry, which were developed and implemented to the benefit of society, is stressed [2, 243, 244].

WSTĘP

W ostatniej dekadzie XX wieku pojawił się w literaturze chemicznej (i nie tylko) termin „zielona chemia”. Został on użyty po raz pierwszy przez P.T. Anastasa w powołanym do życia w 1991 r. „programie zielonej chemii” przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (*Environmental Protection Agency*) [1]. W 1995 r. ustanowiono doroczną nagrodę za osiągnięcia objęte zasadami zielonej chemii, tzw. *Presidential Green Chemistry Challenge Award* (jest ona przyznawana od 1996 r. w pięciu kategoriach); podobne nagrody zostały ufundowane w W. Brytanii, Australii, Włoszech i Niemczech. W 1993 r. powołano we Włoszech międzyuniwersyteckie konsorcjum chemii środowiska (INCA), którego celem jest nawiązywanie i koordynacja współpracy w obszarze zielonej chemii. Konsorcjum to zorganizowało w 1993 r. pierwszą konferencję poświęconą tej problematyce. W 1996 r. powołano *Working Party on Green Chemistry* w ramach Komisji III.2 IUPAC. Pierwsza międzynarodowa konferencja zielonej chemii, pod auspicjami IUPAC, odbyła się w Wenecji w 1997 r. [2]. W 1997 r. powołano w USA – z inicjatywy przedstawicieli przemysłu chemicznego, wyższych uczelni i samodzielnych instytucji badawczych – Instytut Zielonej Chemii (*Green Chemistry Institute*). Ułatwia on nawiązywanie kontaktów pomiędzy agendami rządowymi i korporacjami przemysłowymi z jednej strony, a placówkami badawczymi i uniwersyteckimi – z drugiej, celem podejmowania wspólnych zadań, zmierzających do opracowania i wdrażania nowych, tzw. czystych technologii, o małej uciążliwości dla środowiska naturalnego; prowadzi międzynarodową współpracę poprzez swoje oddziały, istniejące – jak dotąd – w 20 krajach na wszystkich kontynentach, a także szeroko zakrojoną akcję wymiany informacji i propagowania zasad i osiągnięć zielonej chemii, poprzez organizowanie międzynarodowych konferencji, sympozjów i letnich szkół. Spośród kilku międzynarodowych imprez tego typu zorganizowanych w 2001 r., na czoło wysunęły się niewątpliwie dwie: *International Symposium on Green Chemistry*, Delhi (Indie) oraz *IUPAC CHEMRAWN XIV World Conference on Green Chemistry: Towards Environmentally Benign Processes and Products*, Boulder (USA), (prezentowane na nich doniesienia są zamieszczone w czasopiśmie *Pure Appl. Chem.*) W ostatnich kilku latach powstały nowe czasopisma, poświęcone zielonej chemii: w 1998 r. „*Journal of Clean Processes and Products*” (wydawca: Springer – Verlag) oraz w 1999 r. „*Green Chemistry*” (wydawca: UK Royal Society of Chemistry), a wychodzące od ponad 30 lat czasopismo „*Environmental Science and Technology*” (wydawca: American Chemical Society) poświęca osobny dział tej problematyce [3]. Wiele aktualnych informacji można ponadto znaleźć na stronach internetowych Agencji Ochrony Środowiska [4] i Instytutu Zielonej Chemii [5].

Co kryje w sobie termin „zielona chemia”? Niniejszy artykuł stanowi próbę odpowiedzi na powyższe pytanie.

1. ZAŁOŻENIA I ZASADY ZIELONEJ CHEMII

Lapidarna definicja zielonej chemii brzmi (w oryginale): „*Green chemistry is the design, development, and implementation of chemical processes or products to reduce or eliminate the use and generation of substances hazardous to human health and the environment*” [6]. W swej monografii Anastas i Warner definiują zieloną chemię jako przyjazną środowisku naturalnemu syntezę chemiczną, lub jako alternatywne metody syntezy chemicznej, zapobiegające skażeniu środowiska, zaś jej odrębność metodologiczną widzą – w odróżnieniu od tradycyjnej i współczesnej chemii – w poszukiwaniu (projektowaniu), rozwijaniu i wdrażaniu nowych technologii i materiałów chemicznych, z uwzględnieniem następstw związanych z ich wytwarzaniem i stosowaniem oraz zagospodarowaniu zużytych materiałów [7]. Autorzy ci podkreślają, że chemicy, poszukujący i realizujący procesy chemiczne, winni przestrzegać zasadę Hipokratesa: *primum non nocere*. odniesioną do człowieka i środowiska naturalnego.

Zielona chemia wyłoniła się – jako spójny program badawczy – ze współpracy różnych środowisk w USA: zespołów uniwersyteckich, samodzielnych placówek badawczych, przemysłu, towarzystw naukowych oraz agend rządowych, z których każde konstruowało własne programy. poświęcone zapobieganiu skażenia środowiska naturalnego [8]. Program ten opiera się na fundamencie badań podstawowych prowadzonych na poziomie molekularnym [3] i wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju. Strategia ta, sformułowana w 1987 r. w Raporcie ONZ *Our Common Future* [9], wyrosła z nurtu refleksji nad niebezpiecznie wysokim stopniem ingerencji człowieka w środowisko naturalne, prowadzącej do jego znacznej dewastacji. Z drugiej strony dostrzeżono wyraźny wzrost edukacji ekologicznej społeczeństwa oraz jego lęki i wymagania. Celem zielonej chemii jest budowanie partnerstwa pomiędzy: zespołami realizującymi badania podstawowe – przemysłem – agendami rządowymi – uczelniami i różnego rodzaju stowarzyszeniami, prowadzącymi działalnością edukacyjną. Są to cztery filary, na których opiera się program zielonej chemii. Odnosi się wrażenie, że spośród wielu programów, jakie w przemyśle chemicznym wyrosły na gruncie koncepcji zrównoważonego rozwoju, a do takich należą [10, 11]: odpowiedzialność i troska, czyste technologie, analiza cyklu życia, ocena ryzyka, i inne, zielona chemia staje się jednym z centralnych programów badawczych. Jej znaczenie wynika stąd, że zadania jakie podejmuje mają charakter globalny; w istocie dotyczą one takich problemów, jak: zmiana klimatu, zużycie energii i gospodarka zasobami surowcowymi i wodnymi [1]. Rozumie to coraz więcej państw, które tworzą konsorcja i centra badawcze realizujące programy zielonej chemii, finansowane centralnie przez rządy; tą drogą poszły ostatnio Japonia, Chiny, Australia, W. Brytania i Włochy [3]. Problematyka ta znajduje się również w centrum uwagi takich międzynarodowych organizacji, jak *European Directorate for Research and Development*, czy *International Centre for Science and High Technology of the United Nations Industrial Development Organization* (UNIDO – ICS) [2].

Anastas i Warner opracowali 12 zasad zielonej chemii, które stanowią swego rodzaju drogowskaz dla realizatorów, uczestniczących w opracowaniu nowych procesów i produktów chemicznych; zostały one zamieszczone w ich monografii [7] oraz opublikowane w kilku czasopismach, np. w pracy [1] (w języku polskim zostały opublikowane w *Orbitalu*, nr 1/2001, s. 18). Zasady te obejmują wszystkie etapy procesu technologicznego:

- surowce
- typy reakcji
- alternatywne reagenty
- media reakcyjne/ środowisko reakcji
- produkty finalne.

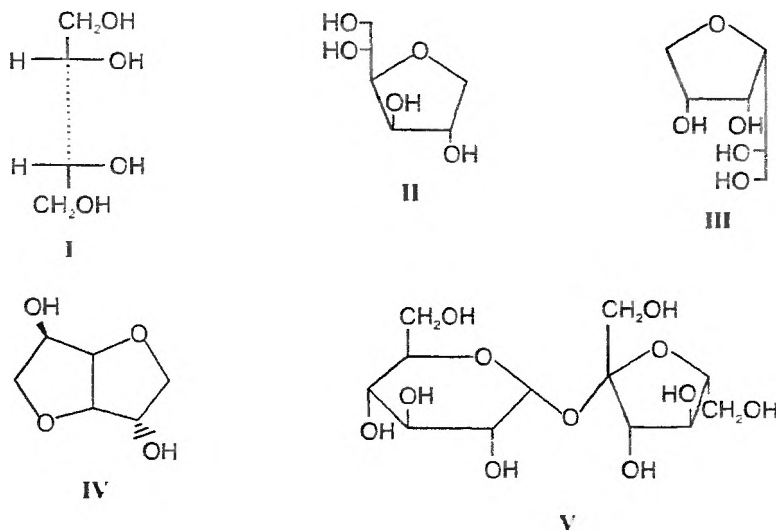
Poniższe przykłady stanowią ilustrację sformułowanych zaleceń; w żadnym razie nie wyczerpują one wszystkich osiągnięć zielonej chemii.

2. DOTYCHCZASOWE DOKONANIA

2.1. WYKORZYSTANIE SUROWCÓW ODNAWIALNYCH

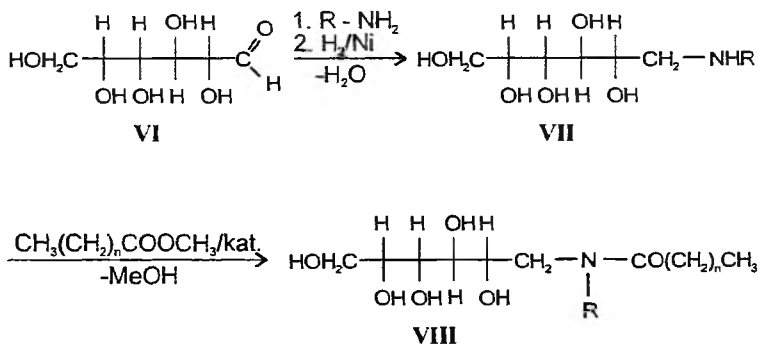
Jedna z zasad zielonej chemii zaleca stosowanie surowców odnawialnych wszędzie tam, gdzie istnieją po temu technicznie i ekonomicznie uzasadnione warunki. Jest coraz więcej przykładów świadczących o tym, że surowce te mogą być bardzo przydatne do otrzymywania wielu nowych produktów. Prowadzi to nie tylko do oszczędności surowców kopalnych, ale eliminuje często uciążliwe dla środowiska naturalnego metody ich przerobu.

Stosowanie triacylogliceroli (olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych) do otrzymywania szerokiej palety tzw. oleochemikaliów jest od dawna znane [12, 13]. Związki te znajdują wiele zastosowań jako surowce do syntez, realizowanych w skali technicznej. Aktualne usiłowania zmierzają w kierunku pełniejszego wykorzystania w przemysłowej syntezie organicznej węglowodanów: zarówno cukrów prostych, jak i złożonych (celulozy, skrobi), co wynika z ich rozpowszechnienia w przyrodzie, a więc stosunkowo łatwej dostępności oraz – w wielu przypadkach – niskiej ceny. Stosowanie niektórych cukrów i ich pochodnych, przede wszystkim otrzymywanego z D-glukozy D-sorbitolu **I** i produktów jego dehydratacji: 1,4-anhydrosorbitanu **II**, 3,6-anhydrosorbitanu **III** i 1,4-3,6-dianhydrosorbitanu **IV** oraz sacharozy **V** (rys. 1), do syntez związków powierzchniowo czynnych z grupy estrów kwasów tłuszczowych, jest znane od ok. 50 lat [14]. Jednakże reakcja estryfikacji polioli nie jest selektywna, toteż otrzymane produkty stanowią wieloskładnikowe mieszaniny mono- i wieloestrów o różnych właściwościach i, w konsekwencji, różnej przydatności. Otrzymywanie z tych surowców monoestrów (a takie są najbardziej pożądane) wymaga stosowania wielu reakcji blokowania/odblokowania grup hydroksylowych lub uciążliwych procesów rozdziału.



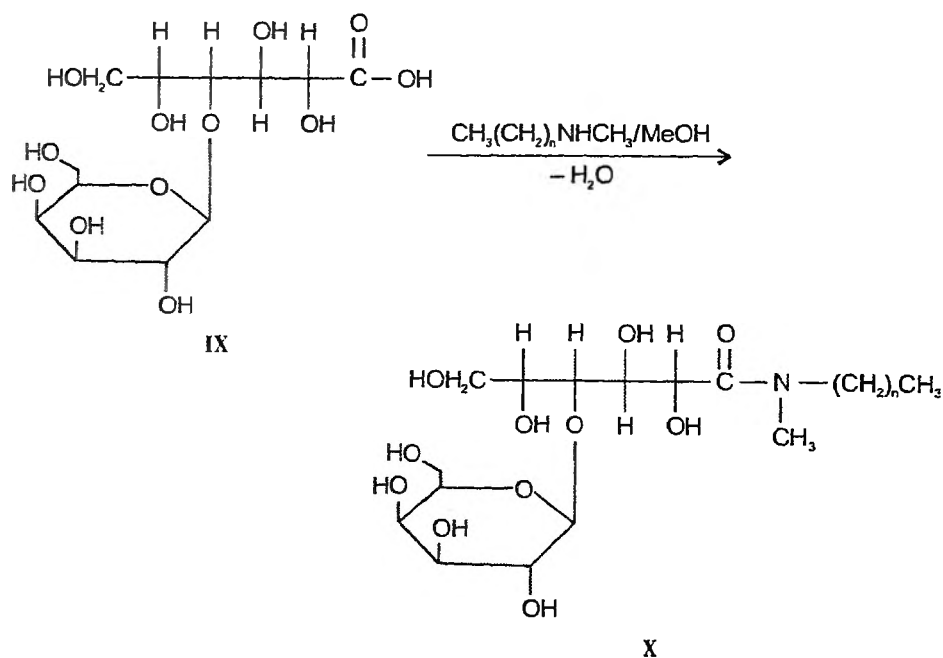
Rys. 1. Cukry proste i ich pochodne, stosowane do syntez powierzchniowo aktywnych estrów kwasów tłuszczowych: I – D-sorbit; II – 1,4-anhydrosorbit; III – 3,6-anhydrosorbit; IV – 1,4:3,6-dianhydrosorbitan; V – sacharoza

Ostatnio pojawiły się nowe możliwości stosowania cukrów redukujących do syntez, wykorzystujące ich grupę karbonylową jako centrum reakcji. W reakcji grupy aldehydowej glukozy VI z alkiloaminą (schemat 1) powstaje imina (zasada Schiffa), a ta poddana katalitycznej redukcji wodorem daje *N*-alkiloglukaminę VII. Omiawiana reakcja redukcyjnego aminowania prowadzi do amin cukrowych o zdefiniowanej strukturze i nie powoduje otwarcia pierścienia piranozowego ani depolimeryzacji dwu- i wielocukrów [15]. Aminy takie produkuje w Europie firma Rhône – Poulenc [16]; spośród ich pochodnych duże znaczenie zyskały *N*-alkanoilo-*N*-metyloglukaminy VIII.

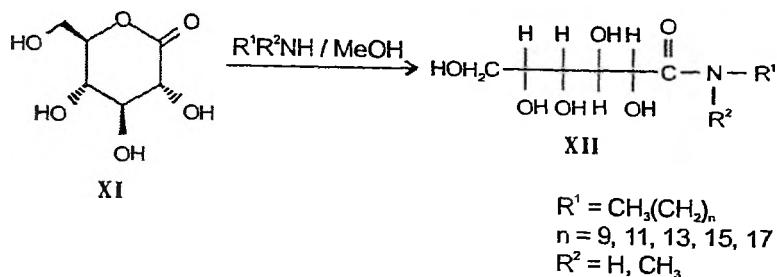


R = H, CH₃, CH₂CH₂OH
n: 7, 9, 11, 13, 15, 17

Produkty te, otrzymywane przez Procter & Gamble Co w skali technicznej [17, 18], są znane pod nazwą *N*-alkilglukamin (także określane akronimem MEGA-*n*, gdzie *n* – liczba atomów węgla w łańcuchu alkanoilowym łącznie z atomem węgla grupy karbonylowe [19]) i znajdują zastosowanie jako powierzchniowo aktywne składniki środków czystości i kosmetyków, ponieważ są biokompatybilne w stosunku do skóry i błon śluzowych człowieka, ulegają prawie całkowicie biodegradacji i są mało toksyczne względem biocenozy wód [20]. Inny sposób oparty o reakcję grupy aldehydowej cukru polega na jej utlenieniu do kwasów aldonowych, które w reakcji z alkiloaminami tworzą *N*-alkiloaldonoamidy [21].

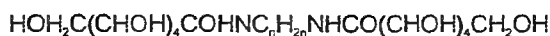
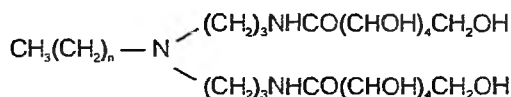
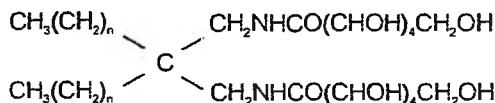


Schemat 2



Schemat 3

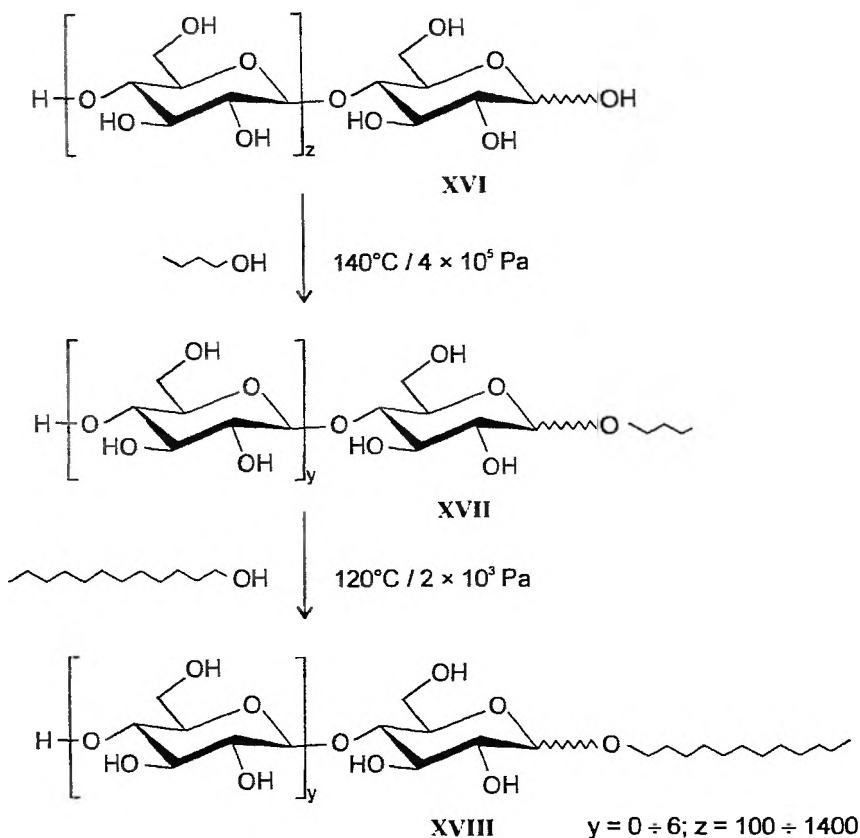
Na schemacie 2 przedstawiono reakcję kwasu laktobionowego **IX** z *N*-alkilo-*N*-metyloaminą prowadzącą do *N*-alkilo-*N*-metylolaktobionoamidu **X** [21, 22], a na schemacie 3 podobną reakcję D-glukonolaktonu **XI** z odpowiednią aminą, prowadzącą do *N*-alkilo-*N*-metyloglukonoamidu **XII** [21, 23]: *N*-alkilo-*N*-metyloaldonoamidy nie znalazły jeszcze praktycznego zastosowania, gdyż wykazują stosunkowo wysokie punkty Kraffta [24], a tym samym małą rozpuszczalność w wodzie, nie mniej i one charakteryzują się wysoką biodegradowalnością oraz małą toksycznością względem bakterii gramdodatnich i gramujemnych [25]. Wprowadzenie kilku jednostek cukrowych do cząsteczki aldonoamidu zwiększa jego rozpuszczalność w wodzie; na rys. 2 przedstawiono kilka przykładów struktur takich *N*-alkiloaldonoamidów [26–28]. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w obydwu metodach syntezy amidów cukrowych jedynym produktem ubocznym jest woda.

**XIII****XIV****XV**

Rys. 2. *N*-alkiloaldonoamidy o strukturze: XIII – „bolaform” [26]; XIV – „dwugłowej” (dicephalic) [27]; XV – „gemini” [28]

Przykładem oparcia syntezy poszukiwanych związków organicznych o węglowodany jest też wprowadzona na rynek przez firmę Henkel KgaA nowa grupa niejonowych surfaktantów, tzw. alkilopoliglikozydów (nazwa zastrzeżona: APG) [29]. Związki te powstają z glukozy lub małowcząstkowych produktów depolimeryzacji skrobi i długołańcuchowych ($\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$) alkoholi tłuszczowych w reakcji glikozydacji Fischera [30] (schemat 4). Jeśli surowcem jest częściowo zdepolimeryzowana skrobia **XVI**, wówczas reakcję glikozydacji prowadzi się w pierw z udziałem *n*-butanolu, a powstałe butyloglikozydy **XVII** poddaje się transglikozydacji długołańcuchowymi alkoholami, uzyskując pożądane produkty **XVIII**, będące mieszaniną oligomerów zawierających od 1 do 7 jednostek glukozy w cząsteczce [31]. Jeśli surowcem jest glukoza, wówczas w jednostopniowym procesie reagentem są alkohole tłuszczowe. Opisane produkty są nietoksyczne dla biocenozy wód i gleb oraz cał-

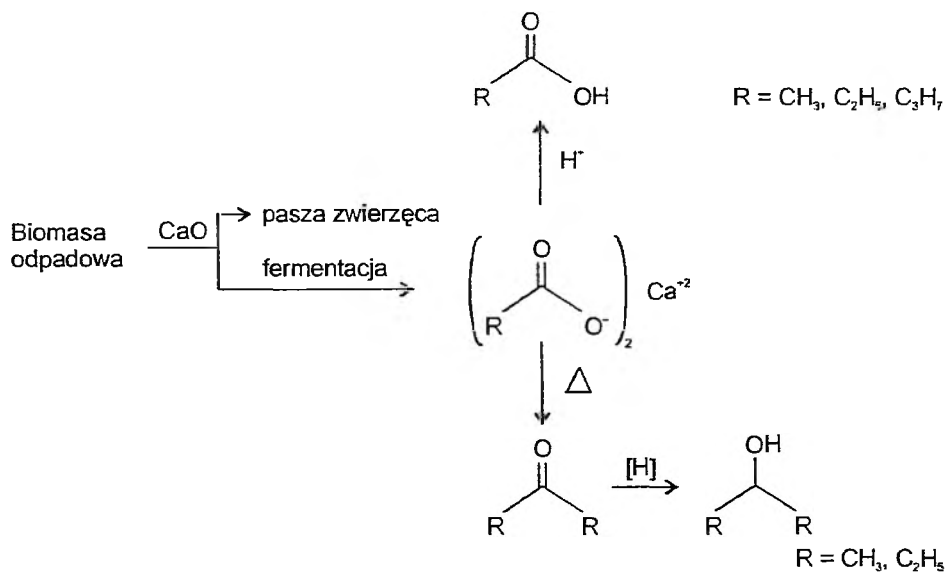
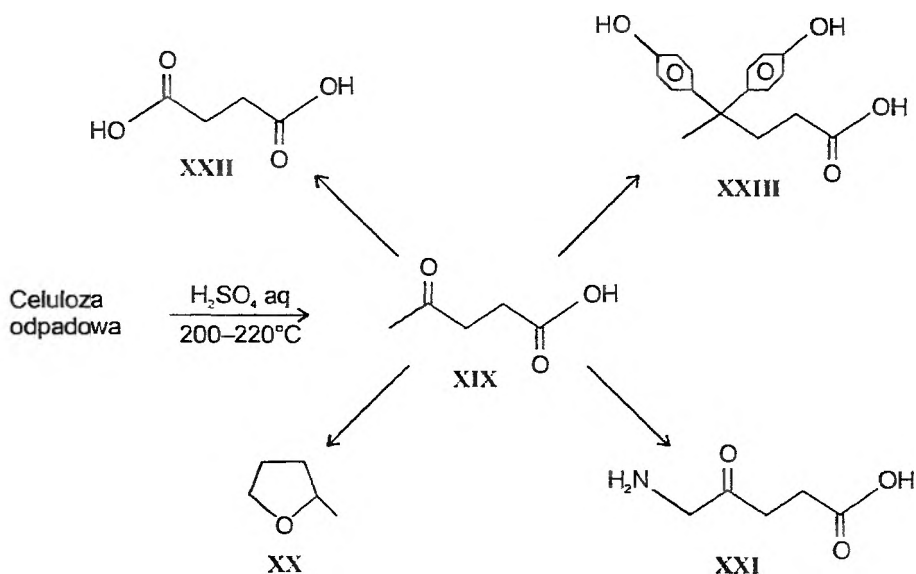
kowiec biodegradowalne, zarówno w warunkach aerobowych jak i anaerobowych [32]; nie drażnią skóry i błon śluzowych człowieka, stąd znalazły szerokie zastosowania, głównie w przemyśle kosmetycznym [33]. Alkilopoliglikozydy oraz powierzchniowo czynne amidy cukrowe są określane ostatnio mianem „zielonych surfaktantów” [34].



Schemat 4

Godne odnotowania jest wykorzystanie odpadowej celulozy oraz biomasy do produkcji chemikaliów; ocenia się np., że śmieci komunalne zawierają ponad 40% produktów otrzymywanych z celulozy [35]. Firma Biofine Inc. (USA) opracowała proces otrzymywania kwasu lewulinowego XIX (schemat 5) działaniem rozcieńczonych roztworów kwasu siarkowego, w temp. 200–220°C, na odpadową celulozę [36]. Istotą tego procesu było opracowanie odpowiedniego reaktora, dzięki czemu można było otrzymywać kwas lewulinowy z wydajnością 70–90%. Jest on ok. 10 razy tańszy od produkowanego dotąd innymi metodami, w związku z czym może stanowić dogodny surowiec do syntez poszukiwanych na rynku: 2-metylotetrahy-

drofuranu **XX** oraz kwasów: 5-aminolewulinowego **XXI**, bursztynowego **XXII** i 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)lewulinowego **XXIII**.

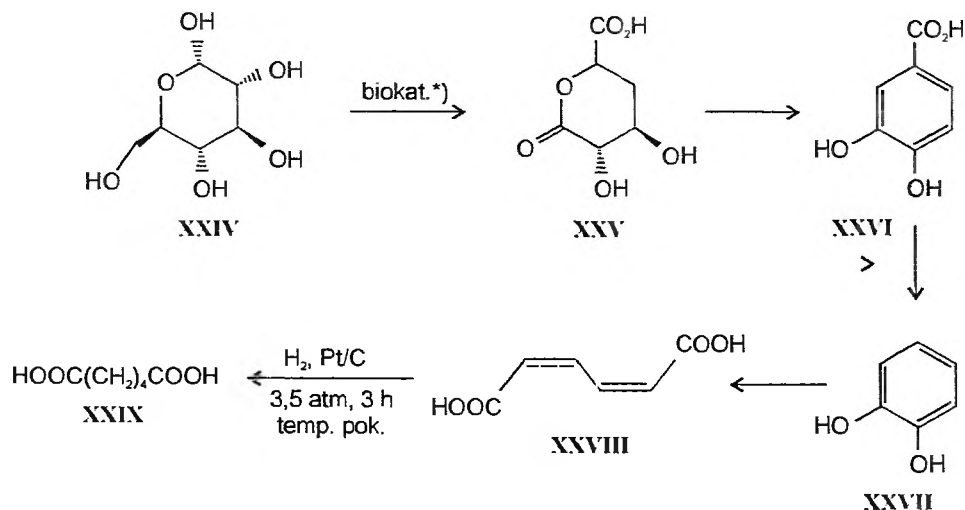


Na uwagę zasługują też metody przerobu odpadowej biomasy, w tym z odpadów komunalnych, odpadowego osadu czynnego z biologicznych oczyszczalni ścieków i różnorodnych odpadów rolniczych, na paszę zwierzęcą, związki chemiczne oraz paliwo (schemat 6) [37, 38]. Wykorzystanie biomasy jako paszy pozwoliłoby na znaczne zaoszczędzenie zbóż, a ekonomicznie uzasadniona produkcja chemikaliów pozwala na jej racjonalne zużytkowanie, zamiast spalania lub składowania w ziemi, co w obydwu przypadkach prowadzi do skażenia środowiska naturalnego. Proponowany proces nie generuje znacznych ilości odpadów.

Pisząc o wykorzystaniu surowców odnawialnych nie sposób nie wspomnieć o ich biotransformacjach. Terminem biotransformacje określa się reakcje chemiczne, przebiegające z udziałem mikroorganizmów lub enzymów, stosowanych w postaci czystych/technicznie czystych preparatów lub ekstraktów białkowych, wydzielonych z komórek organizmów roślinnych, w tym także wytworzonych w genetycznie modyfikowanych komórkach [39]. W ostatnim 20-leciu wykazano, że tolerancja substratowa wielu enzymów jest względnie szeroka, a co ważniejsze, ich użycie jako katalizatorów pozwala na prowadzenie reakcji chemicznej w warunkach łagodnych i osiąganie wysokiej chemo-, regio- i stereoselektywności. Dzięki temu biotransformacje znajdują coraz większe zastosowanie we współczesnej syntezie organicznej i liczba doniesień, obejmujących elementy reakcji bioorganicznych, stale rośnie [40]. Pragnę tu podać jedynie dwa przykłady, ilustrujące możliwości utylizacji celulozy i glukozy z pomocą mikroorganizmów.

Na naszej planecie spotykamy dwa rodzaje biomasy: skrobię (zawartą w zbożach, kukurydzy, ziemniakach) oraz ligninocelulozę – drewno, odpady rolnicze (słoma, kolby kukurydzy, łodygi wielu roślin, itp.), przy czym zasoby tej ostatniej są praktycznie nieograniczone. O ile wykorzystanie skrobi w procesach fermentacyjnych jest znane od dawna, o tyle konwersja celulozy do glukozy jest trudniejsza co najmniej z trzech powodów: celuloza jest zasocjowana z hemicelulozami i połączona wiązaniami kowalencyjnymi z ligniną, trudniej też ulega enzymatycznej hydrolizie z powodu jej budowy krystalicznej oraz obecności wiązań β -1,4-glikozydowych w cząsteczce tego polimeru (w skrobi pierścienie piranozowe są połączone wiązaniami α -1,4-glikozydowymi) [41]. Zazwyczaj pierwszym etapem przerobu biomasy ligninocelulozowej jest oddzielenie celulozy od ligniny i hemiceluloz, co jest realizowane w wielu znanych, ale też i na nowo opracowywanych procesach. Biochemiczna hydroliza celulozy do glukozy przebiega z udziałem enzymów – celulaz. Spośród wielu mikroorganizmów syntezujących celulazy znaleziono kilka, które wykazują szczególnie wysoką nadprodukcję tych enzymów; są to: grzyb *Trichoderma reesei*, produkujący kilka, synergetycznie działających celulaz [42] oraz bakterie *Microbispora bispora* [43] i *Clostridium thermocellum* [44]. W USA firma Raphael Katzen Associates International Inc. uruchomiła instalację pilotową, w której celulozę hydrolizuje się stosując *Trichoderma reesei*, a obecne również w reaktorze drożdże przetwarzają powstałą glukozę do etanolu [41]. Wydaje się, że jest to pierwszy proces otrzymywania etanolu z celulozy, realizowany w skali półtechnicznej.

Spektakularnym przykładem możliwości biochemicznych przemian D-glukozy **XXIV** jest opracowany przez Draths i Frosta, pokazany na schemacie 7, sposób otrzymywania z tego cukru kwasu *cis,cis*-mukonowego **XXVIII** a z niego, w procesie chemicznym, kwasu adypinowego **XXIX** [45]. Mutant bakterii *E. Coli* AB2834 kodowano plazmidem pKD136, zwiększającym biosyntezę kwasu 3-dehydroszikimowego **XXV**. Jego dehydratację do kwasu 3,4-dihydroksybenzoowego **XXVI** i dekarboksylację tego ostatniego do pirokatechiny **XXVII** katalizowały enzymy, kodowane, odpowiednio, przez gen *aroZ* i *aroY*, zawarte w plazmidzie pKD8.234A, przeniesionym z DNA bakterii *Klebsiella pneumoniae* A190-40. Wreszcie, 1,2-dioxygenaza pirokatechinowa, kodowana przez gen *catA*, zawarty w plazmidzie pKD8.292 przeniesionym z bakterii *Acinetobacter calcoaceticus*, katalizowała przemianę **XXVII** do **XXVIII**. Autorzy podali, że z 56 mM **XXIV** otrzymali 16,8 mM kwasu **XXVIII**. Następnie nieoczyszczoną brzeckę fermentacyjną poddali redukcji wodorem w obecności 10% Pt/C, uzyskując kwas adypinowy **XXIX** z wydajnością 90%.



* *E. Coli* / AB2834/pKD136/pKD8.234A/pKD8.292

Schemat 7

Autorzy przyznają, że droga do realizacji tej syntezy w skali technicznej jest długa i najeżona trudnościami, niemniej pokazuje ona możliwości, tkwiące w biotransformacji glukozy do produktów użytecznych i produkowanych obecnie w bardzo dużych ilościach innymi metodami. Oczywiście, zaprezentowany proces pozwala na otrzymywanie kwasu 3-dehydroszikimowego, który posiada właściwości antyutleniające [38], porównywalne z właściwościami 2,6-diizobutylofenolu – znanego antyutleniacza, oraz poszukiwaną na rynku pirokatechinę, stosowaną np. do otrzymywania waniliny. W procesie tym wykorzystano metody inżynierii genetycznej; było

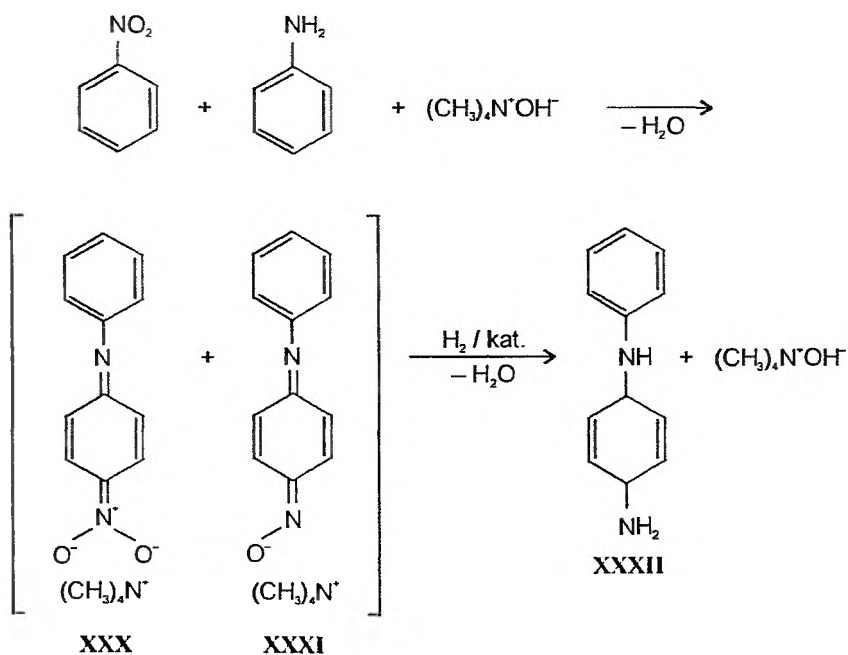
to konieczne, gdyż w przyrodzie nie spotyka się mikroorganizmów, konwertujących celulozę do kwasu *cis,cis*-mukonowego. Jest to kolejny postępek w stosunku do tradycyjnych procesów fermentacyjnych i nowszych już procesów biotechnologicznych, produkujących niektóre leki, witaminy, hormony i białka, stosujących starannie wyselekcjonowane mikroorganizmy, żyjące w środowisku naturalnym.

2.2. NOWE REAKCJE I ALTERNATYWNE REAGENTY

Poszukiwaniu nowych reakcji przyświeca w pierwszym rzędzie zasada oszczędności atomów, sformułowana przez Trosta [46]. Zaleca ona maksymalne wbudowanie atomów, zawartych w wyjściowych reagentach, w produkt reakcji, aby wyeliminować lub ograniczyć powstawanie produktów ubocznych, z reguły uciążliwych dla środowiska naturalnego. Oszczędność atomów w danej reakcji wylicza się dzieląc masę cząsteczkową pożądanego produktu przez sumę mas cząsteczkowych wszystkich reagentów biorących udział w tej reakcji (lub w syntezach wieloetapowych produktu), zakładając jej teoretyczną, tj. 100%-ową wydajność [47a]. Wielkość ta pozwala na szybkie oszacowanie wielkości odpadów, generowanych przez planowaną metodę syntezy, przy czym za odpady uważa się wszystko, co nie jest pożądanym produktem rozpatrywanej reakcji. Miarą wielkości odpadów jest tzw. współczynnik E, podający ilość odpadów w kg na 1 kg produktu [47b]. Można go łatwo wyliczyć z procentowego oszacowania oszczędności atomów; tak np. 50%-wej oszczędności atomów w danej reakcji odpowiada współczynnik E równy 1,0. Jest to teoretyczny współczynnik E: w rzeczywistości wartości tego współczynnika są dla danej syntezy wyższe (reakcje nie biegają – na ogół – ze 100%-wą wydajnością; stosuje się większe, od stechiometrycznych, ilości reagentów, itp.). Rzeczywiste wartości tego współczynnika różnią się znacznie w poszczególnych sektorach przemysłowej syntezy organicznej i wahają się od <0,1 w przemyśle rafineryjnym, do 25–100 w przemyśle farmaceutycznym [47a,b]. Tak znaczne ilości produktów odpadowych w syntezach leków wynikają z faktu, że ich synteza jest w większości przypadków wieloetapowa i przebiega z udziałem stechiometrycznych (a często ponad stechiometrycznych) ilości reagentów. Toteż zasady zielonej chemii kładą nacisk na zastąpienie syntez „stechiometrycznych” „czystymi”, przebiegającymi z udziałem katalizatorów, stosowanych w niewielkich ilościach. Przykładami znanych reakcji, w których nie powstają produkty uboczne, lub powstają w niewielkich ilościach, są np. reakcje: Dielsa i Aldera, kondensacji aldolowej, hydroformylowania, karbonylowania, oligomeryzacji i polimeryzacji addycyjnej, i innych reakcji addycji. Pojawiają się coraz liczniejsze doniesienia o nowych drogach syntezy wielu produktów, otrzymywanych dotąd metodami nie spełniającymi zasad zielonej chemii.

2.2.1. Synteza amin aromatycznych

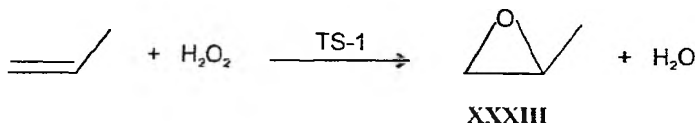
Przykładem nowego procesu otrzymywania amin aromatycznych jest reakcja, przebiegająca według mechanizmu pomocniczego („wikarialnego”) podstawienia nukleofilowego [48]. Na schemacie 8 pokazano opracowaną przez chemików z Monsanto Comp metodę otrzymywania 4-aminodifenyloaminy XXXII w reakcji nitrobenzenu i aniliny, w obecności wodorotlenku tetrametyloamoniowego, prowadzonej bez dostępu tlenu [49]. Powstałe produkty kondensacji XXX i XXXI, poddane katalitycznemu uwodornieniu, dają pożądaną aminę a zregenerowany wodorotlenek tetrametyloamoniowy może być zawrócony do reakcji. Proces ten zrealizowała w skali technicznej firma Flexsys America (USA); jego wdrożenie pozwoliło na zmniejszenie – w stosunku do procesu chlorowego – odpadów organicznych o 74%, odpadów nieorganicznych o 99% i ścieków o 97% [50]. 4-Aminodifenyloamina jest stosowana jako antyoksydant w wyrobach z gumy, w tym w oponach samochodowych. Na podobnej drodze, w reakcji benzamidu, nitrobenzenu i wodorotlenku tetrametyloamoniowego, prowadzonej w atmosferze beztlenowej, otrzymano *N*-(4-nitrofenylo)-benzamid z wysoką regioselektywnością i wydajnością wynoszącą 98% [51]. W reakcjach tych jedynym produktem ubocznym jest woda.



Schemat 8

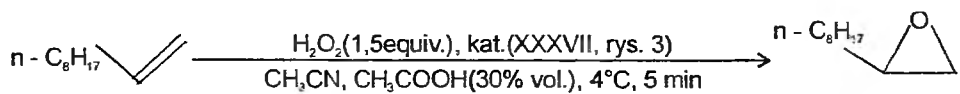
2.2.2. Reakcje utleniania

Procesy utleniania stanowią ważną grupę syntez, realizowanych w skali przemysłowej. Wiele z dotychczas stosowanych metod jest jednak uciążliwych dla środowiska naturalnego ze względu na powstawanie różnorodnych produktów ubocznych, zanieczyszczających atmosferę, zbiorniki wód naturalnych oraz gleby; ponadto są one dalekie od spełnienia zasady oszczędności atomów. Spośród nich należy wymienić reakcje epoksydowania olefin. Dotychczas najczęściej stosowanymi utleniaczami były: chlor (procesy chlorohydrynowe), wodoronadtlenki i nadkwas organiczne oraz tlen (w przypadku otrzymywania oksiranu). Proces chlorohydrynowy, dostarczający ok. 60% światowej produkcji metylooksiranu, zużywa duże ilości drogiego chloru, który jest tracony w postaci bezużytecznego CaCl_2 oraz NaCl , zawartego w ściekach; ponadto tworzą się organiczne produkty uboczne: 1,2-dichloropropan oraz eter 2,2-dichloroizopropylowy [52], które trudno jest ekonomicznie zagospodarować. Również proces Halcon–Oxirane, stosujący jako czynniki utleniające propylen wodoronadtlenki: izobutyli lub etylobenzenu, nie jest atrakcyjny; w procesie tym otrzymuje się – obok pożądanego metylooksiranu – koprodukty: styren i *tert*-butanol (co obniża selektywność reakcji), a cały proces jest wieloetapowy i technologicznie złożony [53]. Włoski koncern Enichem opracował metodę syntezy metylooksiranu (tlenku propylenu) **XXXIII** (schemat 9) w reakcji utleniania propylenu nadtlakiem wodoru powstającym *in situ* z tlenu powietrza i antrachinonu w środowisku woda/metanol, w obecności katalizatora tytanosilikalitowego TS-1 [54]. Wydajność metylooksiranu wynosi 78%, a jedynym produktem ubocznym jest woda. Proces ten jest znacznie bardziej przyjazny środowisku naturalnemu, aniżeli dotąd stosowane.



Schemat 9

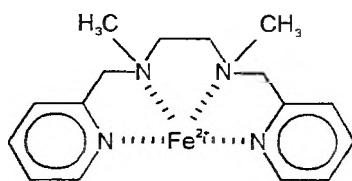
Ostatnio doniesiono o kolejnych, nowych reakcjach utleniania olefin nadtlakiem wodoru. Jacobsen i in. utleniali olefiny nadtlakiem wodoru w obecności rozpuszczalnego w wodzie katalizatora żelazawego, otrzymując z dużymi wydajnościami (60–90%), w krótkim czasie, epoksydy; synteza racemicznego 1,2-epoksydekanu **XXXIV** (schemat 10), stanowi przykład opisanej reakcji [55]. Interesujący jest fakt, że obecność kwasu octowego w środowisku reakcji znacznie polepsza jej selektywność, a ponadto – jak wykazały badania spektroskopowe i krystalograficzne – zmianie uległa struktura katalizatora (**XXXVII** rys. 3), który upodobił się do struktury centrum aktywnego enzymu – utlenionej monoooksygenazy metanowej (opisowi tych enzymów jest poświęcona praca [56]).



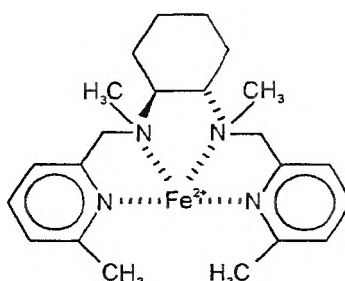
XXXIV

wyd. 85%

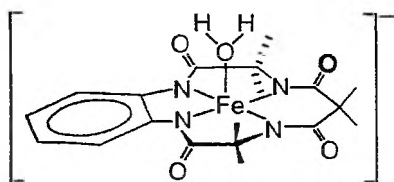
Schemat 10



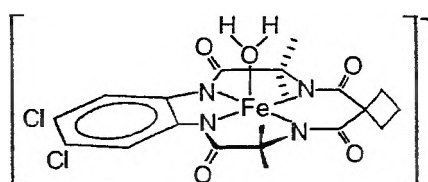
XXXVII



XXXVIII



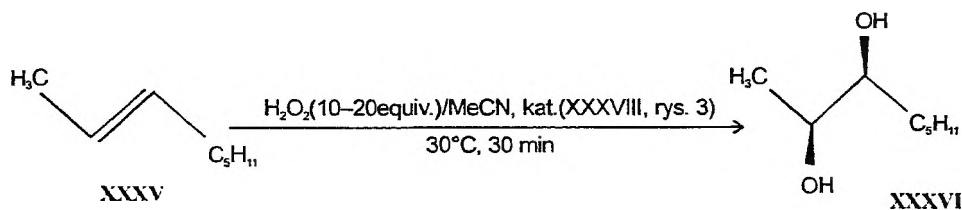
XXXIX



XL

Rys. 3. Rozpuszczalne w wodzie katalizatory żelazowe

Que i in., utleniając *trans*-okten-2 XXXV za pomocą H_2O_2 w obecności podobnego katalizatora, otrzymali 2,3-*trans*-oktanodiol XXXVI (schemat 11); wprawdzie wydajność reakcji nie była duża (38%) i reakcję trzeba prowadzić z dużym nadmiarem substratu, za to jej wydajność enancjomeryczna wynosiła 82% [57].



XXXV

XXXVI

wyd. 38%
(wyd. enancjom. 82%)

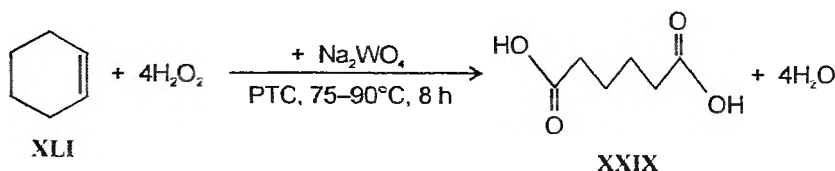
Schemat 11

Reakcja ta jest pierwszym przykładem katalizowanej żelazem asymetrycznej *cis*-di-hydroksylacji olefin i naśladuje, w tym względzie, tzw. dioksygenazy Rieske'go (informacje na temat tych enzymów można znaleźć w pracy [58]). Opisane syntezy są bardzo obiecujące, gdyż jedynym produktem ubocznym jest woda, a użyte katalizatory są tańsze, niż np. porfiryny, ponieważ zawierają stosunkowo proste ligandy: katalizator Jacobsena (rys. 3, XXXVII) zawiera *N,N'*-dimetylo-*N,N'*-bis(2-pirydylometylo)etylenodiaminę, zaś katalizator Que'a (rys. 3, XXXVIII) *N,N'*-dimetylo-*N,N'*-bis(6-metylo-2-pirydylometylo)-1,2-cykloheksylodiaminę; ligandy te, zawierające szkielet etylenodiaminy, sprzyjają indukowaniu chiralności w reakcjach katalitycznego utleniania [59]. Que i wsp. sądzą, że opisana przez nich synteza przyczyni się do rozwoju biomimetycznych katalizatorów żelazowych, znacznie mniej toksycznych od tradycyjnych katalizatorów reakcji utleniania.

Pozostając przy nowych, rozpuszczalnych w wodzie kompleksach żelaza, warto wymienić katalizatory opracowane przez zespół Collinsa [60], przedstawione na rys. 3 strukturami XXXIX i XL. Zawierają one ligandy tetraamidomakrocykliczne i zostały nazwane aktywatorami TAML (nazwa zastrzeżona). Związki te można łatwo syntezować, są rozpuszczalne w wodzie, działają w środowisku obojętnym i zasadowym w bardzo małych stężeniach i aktywują nadtlenek wodoru w stosunkowo niskiej temperaturze (ok. 50°C). W ich obecności H₂O₂ skutecznie odbarwia ścieki przemysłu celulozowego, otrzymywane przy bieleniu mas celulozowych chlorem i/lub jego związkami, a także barwne ścieki przemysłu włókienniczego. W obecności aktywatorów TAML nadtlenek wodoru rozkłada również chlorofenole, powstające w trakcie bielenia masy celulozowej [61]; ma to ogromne znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego, ponieważ chloroaromaty są bardzo odporne chemicznie i ulegają bioakumulacji, a tworzące się także w omawianym procesie perchlorodibenzodioksyny i perchlorodibenzofurany są bardzo toksyczne. Podkreśla się [36], że zastosowanie w praktyce aktywatorów TAML i H₂O₂ znacznie zrationalizuje gospodarkę ściekami i zaowocuje dużymi efektami ekonomicznymi.

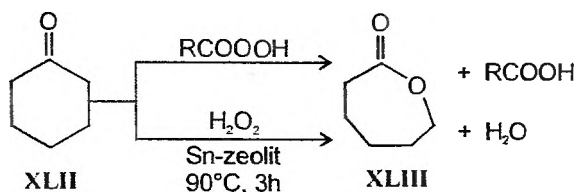
Wracając do utleniania olefin warto odnotować obiecującą, w aspekcie realizacji przemysłowej, metodę otrzymywania kwasu adypinowego, ważnego, masowo produkowanego półproduktu do syntez polimerów (poliamidy, poliestry, poliuretany i in. produkty finalne). Poza wspomnianą już, daleką do realizacji technicznej metodą biotechnologiczną, istnieje wiele metod otrzymywania tego związku [62], polegających na utlenieniu cykloheksanonu i cykloheksanolu, najczęściej 50–60% kwasem azotowym, w obecności soli Cu⁻²V⁻⁵ jako katalizatora [63]. Produktem ubocznym tych reakcji są zanieczyszczające atmosferę tlenki azotu (głównie N₂O, wykorzystywany ostatnio jako utleniacz benzenu do fenolu, a ten jest uwodorniany do cykloheksanolu). Noyori i in. [64] opracowali proces, w którym cykloheksen XLI jest utleniany bezpośrednio do kwasu adypinowego XXIX za pomocą 30% wodnego roztworu nadtlenku wodoru wobec katalizatora wolframowego, w warunkach katalizy przeniesienia fazowego (schemat 12). Reakcja ta przebiega bez udziału rozpuszczalnika organicznego, a nowy katalizator przeniesienia fazowego (wodo-

rosiarczan tri-*n*-oktylometyloamoniowy) eliminuje użycie bromku tetrabutylamoniowego, a tym samym powstawanie ubocznych bromopochodnych. Wydajność **XXIX** o czystości analitycznej wynosi 90%.



Schemat 12

Zastosowanie nadtlenku wodoru jako efektywnego utleniacza, w obecności katalizatorów, okazało się atrakcyjne także w reakcji Baeyera–Villigera utleniania cyklicznych ketonów **XLII** do laktonów **XLIII** (schemat 13).



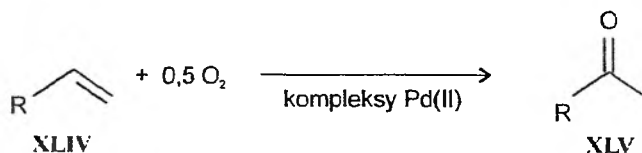
Schemat 13

Tradycyjny sposób realizacji tej reakcji polega na stosowaniu nadkwasów w stechiometrycznej ilości w stosunku do ketonu, wskutek czego na 1 mol powstałego laktonu przypada 1 mol kwasu – produktu ubocznego. Reakcja ta jest bardzo nieekonomiczna w świetle zasady oszczędności atomów – tylko jeden atom nadkwasu zostaje włączony w produkt. Jeśli stosować dostępny, używany w tej reakcji kwas *m*-chloronadbenzoesowy, wówczas oszacowana oszczędność atomów wynosi zaledwie 42%. W reakcjach Baeyera–Villigera z udziałem H₂O₂ jako utleniacza istotną rolę odgrywa rodzaj katalizatora. Stosowano np. rozpuszczalne w wodzie kompleksy Pt [65] oraz katalizatory zeolitowe [66], jednakże reakcje utlenienia nie były dostatecznie selektywne, zwłaszcza gdy w ketonie znajdowały się inne grupy funkcyjne, szczególnie wiązanie C=C. Dobre rezultaty uzyskali Corma i wsp. [67]. Stosując cynę osadzoną na zeolicie beta (w ilości 1.6% wag.) oraz 35% wodny roztwór nadtlenku wodoru i eter metylowo-*tert*-butylowy lub dioksan jako rozpuszczalnik, uzyskali laktony z wydajnościami przekraczającymi 98%, zarówno w przypadku nasyconych, jak i nienasyconych ketonów (cykloheksanonu, adamantanonu, dihydrokarwonu). W przedstawionej na schemacie 13 reakcji cykloheksanonu z nadtlenkiem wodoru oszczędność atomów wynosi 86%!

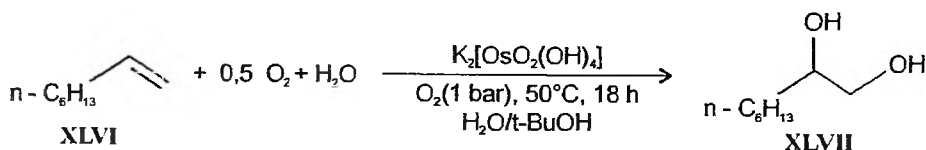
Nadtlenek wodoru jest obecnie nazywany „czystym utleniaczem” (podobnie jak tlen cząsteczkowy). Przedstawione reakcje utleniania różnych związków z po-

mocą nadtlenu wodoru wskazują na jego rosnące znaczenie, wbrew do niedawna panującym poglądom o jego ograniczonym zastosowaniu [68]. Dalszy rozwój procesów stosujących nadtlenek wodoru w charakterze utleniacza i ich wdrażanie będą zależę od jego ceny. Według najnowszych informacji koncerny BASF i Princeton Advanced Technology opracowały nową metodę syntezy H_2O_2 bezpośrednio z tlenem i wodorem, przy czym proces ten ma być o 50% tańszy niż dotychczas stosowana metoda antrachinonowa jego produkcji [69].

Na uwagę zasługują nowe propozycje wykorzystania tlenu cząsteczkowego jako utleniacza. ten Brinks i in. [70] donieśli o selektywnym utlenianiu tlenem olefin **XLIV** z terminalnym wiązaniem podwójnym do alkan-2-onów **XLV** (schemat 14) w układzie dwufazowym: roztwór wodny-węglowodór, w obecności kompleksów palladu(II), zawierających ligandy z grupy chelatujących diamin aromatycznych (np. batofenantrolinę). Reakcję badano na przykładzie utleniania *n*-heksenu-1, *n*-oktenu-1 oraz cyklopentenu, cykloheksenu i cyklooktenu. W przypadku liniowych olefin selektywność reakcji wynosiła 99%, zaś dla cykloolefin dochodziła do 50%. Proponowana reakcja może stanowić alternatywę procesu Wacker-Chemie, który wymaga – jak wiadomo – stosowania znacznych ilości miedzi(II) dla utlenienia Pd(0), a także kwasu solnego, co czyni układ silnie korozyjnym, a duża zawartość chlorków prowadzi do tworzenia znacznych ilości odpadowych chloropochodnych [71].



Schemat 14

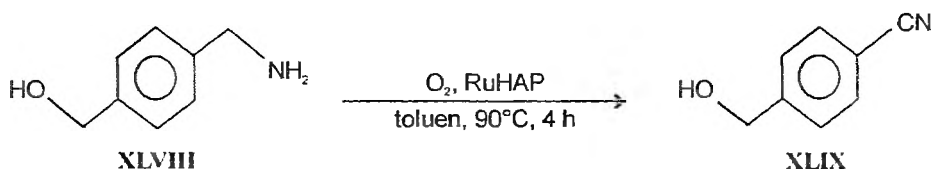


Schemat 15

Chemo- i enancjoselektywną hydroksylację olefin do wycinalnych dioli opracowali Döbler i in. [72]; polega ona na reakcji olefin i cykloolefin z tlenem cząsteczkowym wobec katalizatora osmowego. Aktywność katalizatora zależy od pH roztworu; dodatek ligandu (np. 1.5% mol. 1,4-diazabicyklo[2.2.2.]oktanu) polepsza chemoselektywność procesu. Z 1-oktenu **XLVI** otrzymano 1,2-oktanodiol **XLVII** (schemat 15) z wydajnością 99%, przy czym pomiary zużycia tlenu pokazały, że obydwa atomy tlenu cząsteczkowego uczestniczą w reakcji, a zatem spełnia ona zasadę oszczędności atomów, w odróżnieniu od wielu dotąd stosowanych utleniaczy

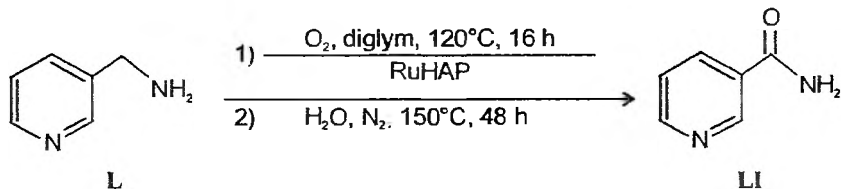
– w tym również tlenu – a możliwość otrzymywania na tej drodze poszukiwanych na rynku dioli wydaje się być ekonomicznie interesująca.

Utlenianie I-rzęd. amin aromatycznych tlenem powietrza w obecności katalizatora rutenowego, osadzonego na hydroksyapatycie prowadzi do nityli z wysokimi wydajnościami [73]. Na schemacie 16 przedstawiono utlenianie 1-aminometylo-4-hydroksymetylobenzenu **XLVIII** do 4-hydroksymetylobenzonitrylu **XLIX**. Reakcja biegnie w układzie dwufazowym, a wydajność nityli jest bardzo wysoka – w podanym przykładzie wynosi 99%. (Do tej pory w reakcji tej stosowano odczynniki utleniające w ilościach stechiometrycznych, przy czym najdogodniejszym – w warunkach laboratoryjnych – był nadtlenek niklu, przechodzący po reakcji w uciążliwy odpad [74]).



Schemat 16

Jeśli po zakończonym utlenieniu grupy aminowej do układu dodać wody i mieszaninę reakcyjną ogrzewać w atmosferze azotu, wówczas można otrzymać odpowiednie amidy, co pokazano (schemat 17) na przykładzie przemiany 3-aminometylopiRIDYNY **L** do amidu kwasu nikotynowego **LI**.



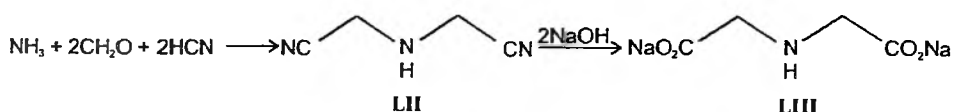
Schemat 17

2.2.3. Alternatywne reagenty

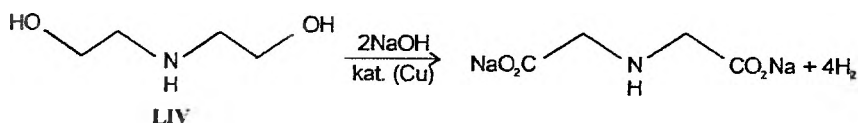
Do toksycznych, bardzo niebezpiecznych reagentów stosowanych w procesach wielkoprzemysłowych, należą niewątpliwie cyjanowodor i fosgen. Cyjanowodoru używa się do otrzymywania acetonocyjanohydryny, kwasu nitylotriooctowego, chlorku cyjanuru oraz różnych aminokwasów, np. metioniny; służy też do otrzymywania, między innymi, iminodioctanu sodu **LIII** (schemat 18), stosowanego do syntezy fosfonometyloglicyny, znanego herbicydu o nazwie użytkowej „glifozat” (pro-

dukowanego przez Monsanto Comp o nazwie „Roundup®”). Dotychczas otrzymywało się go w znanej reakcji Streckera [75a], przedstawionej na schemacie 18; powstający w pierw dinitryl kwasu iminodiocetowego **LII** daje, po hydrolizie, pożądany produkt **LIII**. Reakcja ta wymaga stosowania specjalnej aparatury, jest egzotermiczna i może prowadzić do nietrwałych produktów ubocznych, które trzeba dodatkowo unieszkodliwiać. Nowy proces Monsanto Comp polega na reakcji odwodornienia dietanoloaminy **LIV** na katalizatorze miedziowym, w obecności NaOH [75b]. Reakcja jest nieznacznie endotermiczna, łatwiejsza w prowadzeniu i daje większe wydajności pożadanego produktu o dużej czystości, co pozwala go stosować bezpośrednio do syntezy herbicydu [75c].

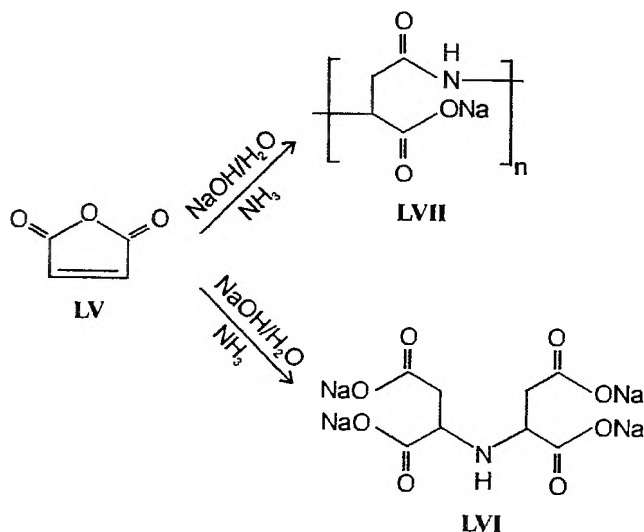
Proces Streckera:



Proces Monsanto:



Schemat 18

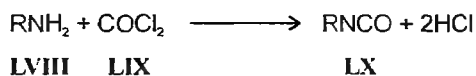


Schemat 19

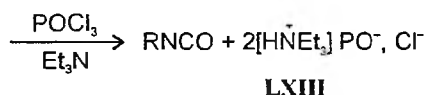
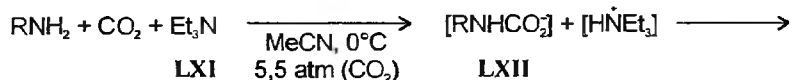
Cyjanowodór został wyparty również z procesów otrzymywania innych aminokarboksylanów. Firma Bayer zrealizowała metodę syntezy soli sodowej kwasu iminodiburszynowego **LVI** z bezwodnika maleinowego **LV**, amoniaku i wodorotlenku sodu [76a], będącej odczynnikiem chelatującym selektywnie jony Fe(III) i Cu(II), biodegradowalnym, stosowanym, między innymi, w detergentach i innych środkach czystości oraz jako stabilizator w formulacjach, używanych do bielenia bawełny [76b]. Firma Bayer opracowała ponadto technologię otrzymywania kwasu poli(asparaginowego) **LVII** w podobnym procesie [76c]; polimer ten jest rozpuszczalny w wodzie, biodegradowalny i nietoksyczny; ma właściwości chelatujące, w związku z czym znalazł zastosowanie w detergentach, preparatach stosowanych jako dyspersanty, a także jako odczynnik regulujący procesy krystalizacji. Na schemacie 19 przedstawiono syntezę tych związków [76b]; procesy te nie generują odpadów.

Fosgen **LIX** jest stosowany w przemysłowej syntezie organicznej na dużą skalę do produkcji diizocyjanianów, izocyjanianów oraz poliwęglanów, co wymaga stosowania hermetycznej aparatury, automatycznego zabezpieczenia przepływów oraz ciągłej i dokładnej analizy powietrza w halach produkcyjnych. McGhee i in. [77, 78] z Monsanto Comp opracowali metodę otrzymywania izocyjanianów **LX** w reakcji I-rzęd. amin i ditlenku węgla w obecności silnych zasad (schemat 20).

Proces dotychczasowy:



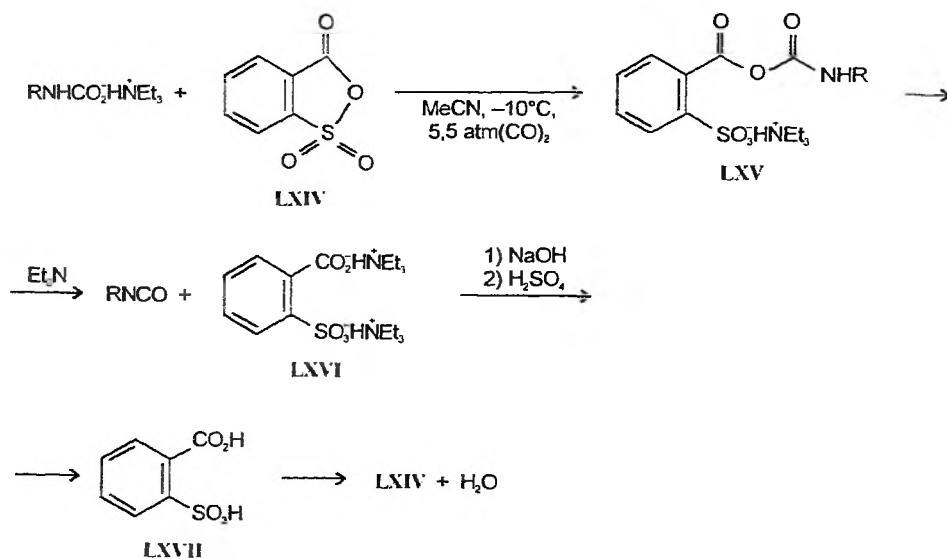
Proces Monsanto:



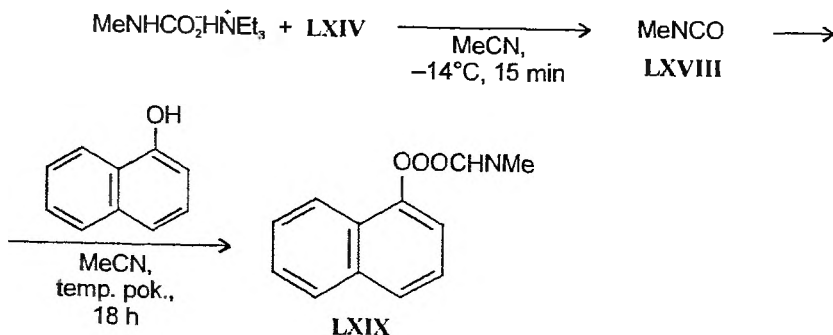
Schemat 20

Z aminy **LVIII** i ditlenku węgla, w obecności silnej zasady, np. trietanolaminy **LXI**, powstaje sól kwasu karbaminowego **LXII**, z której działaniem silnie elektrofilowego odczynnika odciągającego zasadę, otrzymano izocyjanian **LX** oraz – jako produkty uboczne – odpowiednie sole **LXIII**. Stosowany początkowo tlenochlorek fosforu, a także P_4O_{10} [77], generowały jednak uciążliwe produkty odpadowe. Zastosowano bezwodniki kwasów organicznych do odciągania zasady z karbaminianów **LXII** [79]. Próby z bezwodnikiem octowym wydawały się obiecujące, ponieważ tworzącą się sól (o strukturze **LXIII**) można rozłożyć termicznie, a z powstałego kwasu octowego otrzymać, poprzez keten, ponownie bezwodnik. Tworzy on jed-

nak – obok soli **LXII** – odpowiedni amid, co obniża selektywność reakcji. Zastosowanie bezwodnika kwasu *o*-sulfobenzoesowego **LXIV** (schemat 21) pozwoliło na uzyskiwanie izocyjanianów, w łagodnych warunkach reakcji, z dużą wydajnością i selektywnością, poprzez sól **LXV** oraz na regenerację bezwodnika z soli **LXVI** kwasu *o*-sulfobenzoesowego **LXVII**, który jest stosunkowo łatwo dostępny [80]. Zaletą proponowanego procesu jest także możliwość użycia tworzącego się izocyjanianu *in situ* do syntez, skądinąd uciążliwych.



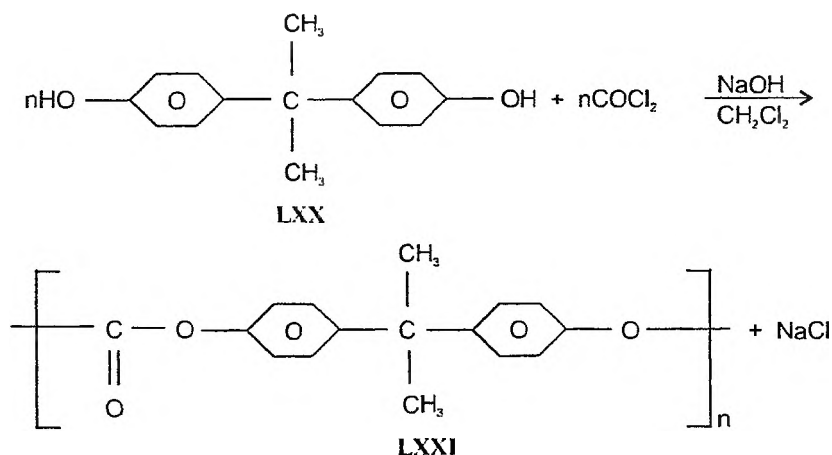
Schemat 22 przedstawia syntezę znanego insektycydu 1-naftylo-*N*-metylokarbaminianu **LXIX** (nazwa użytkowa „karbaryl” – obecnie wycofywany z użycia) z bardzo toksycznego metyloizocyjanianu **LXVIII** (był on przyczyną największej w przemyśle chemicznym katastrofy w Bhopal (Indie) w 1984 r.).



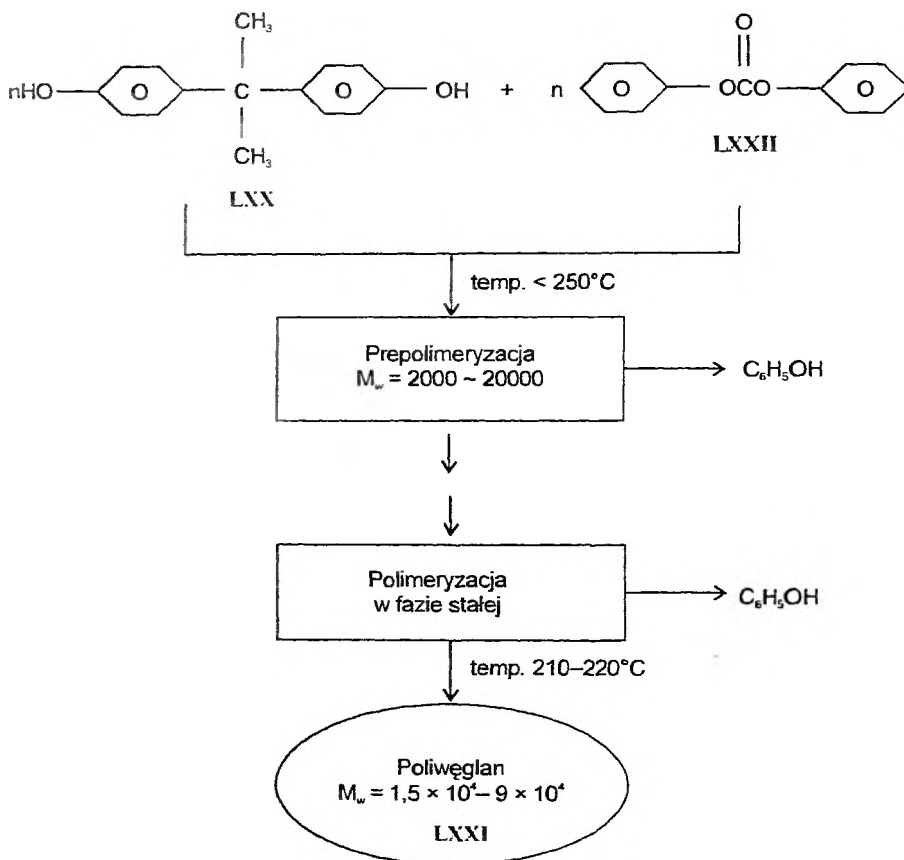
Proponowana technologia otrzymywania izocyjanianów jest bardzo obiecująca, gdyż pozwoli na wyeliminowanie znacznych ilości fosgenu zużywanego do syntezy: 2,4- i 2,6-toluenodiiizocyjanianów oraz 4,4'-difenylometanodiiizocyjanianu – półproduktów do otrzymywania poliuretanów (pianki sztywne i elastyczne, materiały powłokowe, kauczuki poliuretanowe, itp.) [81]. Obok tej technologii obiecujące wydają się procesy otrzymywania izocyjanianów w reakcjach redukcyjnego karbonylowania nitro związków [82].

Fosgen jest również stosowany do otrzymywania poliwęglanów, bardzo interesującej grupy polimerów o wielorakich zastosowaniach [83]. Dotychczas aromatyczne poliwęglany otrzymuje się w reakcji polikondensacji difenoli (2,2-bis(4-hydroksyfenilo)propanu, tzw. bisfenolu A – polska nazwa: dian, oraz tetrametylobisfenolu A) z fosgenem kilkoma metodami: na granicy faz roztwór wodny – rozpuszczalnik organiczny (najczęściej chlorek metylenu), metodą roztworową, lub w reakcji transestryfikacji difenoli estrami kwasu węglowego, głównie węglanem difenyli (otrzymywanym w reakcji fosgenu z fenolem), w stopie. Schemat 23 przedstawia proces dotychczasowy oraz – przykładowo – proces firmy Ashasi (Japonia) [84] otrzymywania poliwęglanów LXXI. Bisfenol A LXX i węglan difenyli LXXII poddaje się prepolimeryzacji; w procesie tym wydziela się jedna cząsteczka fenolu. Otrzymany prepolimer bezpostaciowy poddaje się krystalizacji, a uzyskany produkt krystaliczny polimeryzacji w fazie stałej, przy czym wydziela się druga cząsteczka fenolu. Proces ten pozwala otrzymywać przezroczyste poliwęglany o różnych masach cząsteczkowych. Podobną technologię opracowała firma Enichem, a instalację przemysłową uruchomiono w Hiszpanii [69, 85]. Procesy te eliminują fosgen i chlorek metylenu; ponadto technologia japońska obejmuje również proces otrzymywania węglanu difenyli w reakcji transestryfikacji węglanu dimetylu fenolem [84]. Prowadzi się też próby – również w Polsce [85] – zastosowania samego węglanu dimetylu lub mieszanin: węglan difenyli/węglan dimetylu, do syntezy poliwęglanów.

Proces dotychczasowy:

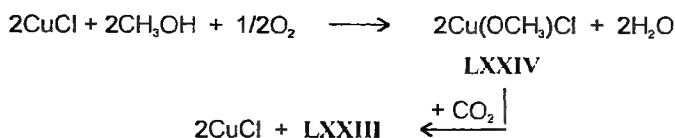
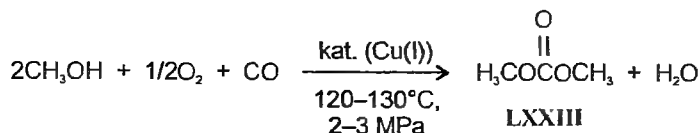


Proces Asahi Chemical Industry Co:



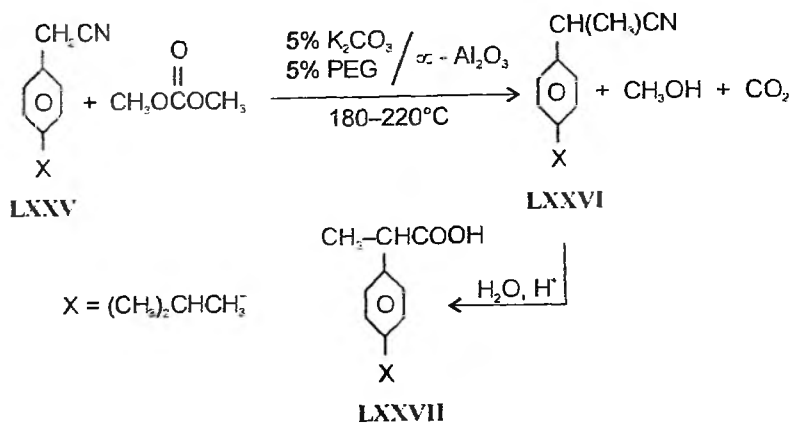
Węglan dimetylu LXXIII jest nietoksyczny dla ludzi i biocenozy wód; może być stosowany jako nietoksyczny, nie skażający środowiska rozpuszczalnik, a także jako składnik reformulowanych paliw płynnych [86]. Istnieje kilka metod otrzymywania tego związku. Korzystnymi parametrami wydaje się charakteryzować wdrona do produkcji wielkotonażowej metoda Enichem [87, 88], przedstawiona na schemacie 24. Reakcję prowadzi się metodą ciągłą, wprowadzając do reaktora ciekły metanol oraz gazową mieszaninę $\text{CO} + \text{O}_2$. W pierwszym etapie z chlorku miedziowego i metanolu, w obecności tlenu, powstaje chlorek metoksymiedziowy LXXIV, a ten ulega redukcji tlenkiem węgla do LXXIII, przy czym odtwarza się CuCl , spełniający rolę katalizatora tej reakcji. Opisana metoda stanowi przykład tzw. czystej technologii: koproduktem reakcji jest woda, powstający w niewielkich ilościach ditlenek węgla można użyć do innych syntez (np. CO , MeOH , itd.), a otrzymany LXXIII nie zawiera praktycznie chlorowych zanieczyszczeń. Związek ten okazał

się dogodnym, bardzo użytecznym odczynnikiem w reakcjach metylowania i karboksymetylowania, zastępującym stosowane dotąd: fosgen, chlorek metylu i siarczan dimetylu [89].



Schemat 24

Wymienione odczynniki są bardzo toksyczne; ich użycie powoduje tworzenie stechiometrycznych ilości produktów odpadowych: chlorków i siarczanów, zanieczyszczonych związkami organicznymi, co – biorąc pod uwagę ich znaczne zużycie (np. fosgenu w ilości ok. 2 mln t/r) – stwarza duże trudności w oczyszczaniu ścieków. Węglan dimetylu jest przydatny zwłaszcza w reakcjach monometylowania związków, zawierających reaktywną grupę metylenową z dwoma kwasowymi atomami wodoru. Dotychczas reakcję monometylowania aryloacetonitryli za pomocą halogenoalkili można było prowadzić w warunkach klasycznej katalizy przeniesienia fazowego [90]. Z pomocą **LXXIII** można selektywnie monometylować aryloacetonitryle i estry metylowe kwasu 2-arylooctowego i otrzymywać półprodukty do syntez, między innymi, leków przeciwzapalnych [86]. Schemat 25 przedstawia syntezę *para*-podstawionego 2-fenylopropionitrylu **LXXVI** z *para*-podstawionego fenylacetonitrylu **LXXV** w reaktorze przepływowym, w warunkach katalizy przeniesienia fazowego gaz-ciecz (Gas-Liquid Phase-Transfer Catalysis: GC-PTC); stopień konwersji nityrylu wynosi 95%, a selektywność reakcji 99% [91]. Otrzymany propionitryl można poddać hydrolizie do odpowiedniej pochodnej kwasu propionowego **LXXVII**. Związek ten z podstawnikiem X będącym rodnikiem izobutylowym jest lekiem, znanym pod nazwą „ibuprofen”. W podobnych warunkach **LXXIII** reaguje z 1-rzęd. aminami aromatycznymi dając mono-*N*-metyloaniliny [92]. Reakcja przebiega z wysoką selektywnością a jej koproduktami są metanol i ditlenek węgla, gdy tymczasem tradycyjne metody alkilowania amin aromatycznych z pomocą halogenoalkili są mało selektywne, tj. prowadzą do mieszanin alkilowych pochodnych tych amin. W reakcjach fenoli i alkanotioili z węglanem dimetylu powstają, odpowiednio, etery (anizole) i sulfidy z dużymi selektywnościami, natomiast reakcja z alkoholami prowadzi wyłącznie do produktów transestryfikacji [93].



Schemat 25

2.3. NOWE MEDIA REAKCYJNE

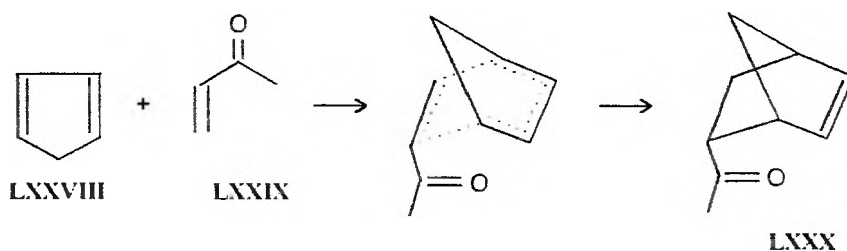
Duże zagrożenie dla środowiska naturalnego stanowią rozpuszczalniki organiczne, stosowane w wielu syntezach, realizowanych w skali technicznej. Dostają się one do środowiska w wyniku parowania (dotyczy to zwłaszcza lotnych rozpuszczalników, określanych akronimem VOC: *volatile organic compounds*) oraz wycieków; są to często bardzo duże emisje, ponieważ w wielu syntezach ilości stosowanych rozpuszczalników znacznie przekraczają ilości reagentów. Toteż nowe opracowania syntez związków o praktycznym znaczeniu zmierzają do wyeliminowania w ogóle rozpuszczalników, lub do zastąpienia VOC nieszkodliwymi dla człowieka i środowiska, tanimi mediami. W tabeli 1 zestawiono nowe, już stosowane, lub proponowane media, spełniające powyższe wymagania.

Tabela 1. Nowe media reakcyjne

1. Woda	
A. Układy jednofazowe	B. Układy dwu- i wielofazowe
- woda/rozpuszczalnik/reagent	- woda/ciekła faza organiczna
- układy mikroheterogeniczne	- woda/ciało stałe
- roztwory micelarne	- woda/ciekła faza organiczna/ciało stałe
- mikroemulsje: woda/olej, olej/woda	
2. Płyny nadkrytyczne	
2.1. Nadkrytyczny ditlenek węgla	
A. Układy jednofazowe	B. Układy dwufazowe
- scCO ₂ /reagent	- woda/scCO ₂
- mikroemulsje: woda/scCO ₂	- ciało stałe(katalizator)/scCO ₂
2.2. Nadkrytyczna woda	
3. Ciecze jonowe	

2.3.1. Woda

Woda jest naturalnym, nietoksycznym i łatwo dostępnym oraz tanim rozpuszczalnikiem. Jej stosowanie w syntezie organicznej było (i jest jeszcze nadal) ograniczone z dwóch zasadniczych względów: małej rozpuszczalności wielu związków organicznych oraz bardzo dużej nietrwałości szeregu ważnych reagentów (np. związków Grignarda, itp.) w wodzie. Sytuacja ta ulega ostatnio zmianie. Wydaje się, że przełomowym było doniesienie Rideout'a i Breslow'a [94] o przebiegu reakcji Dielsa–Aldera w środowisku wodnym. Autorzy ci zaobserwowali ponad 700-krotny wzrost szybkości powstawania pochodnej bicyklo[2.2.1]heptenu LXXX z cyklopentadienu LXXVIII i butenonu LXXIX w środowisku wody w porównaniu z reakcją w izooktanie (schemat 26).



Rozpuszczalnik

stała szybkości k_2 [M⁻¹s⁻¹] (20°C)

2,2,4-trimetylopentan

5,94 ± 0,3

CH₃OH

75,5

H₂O

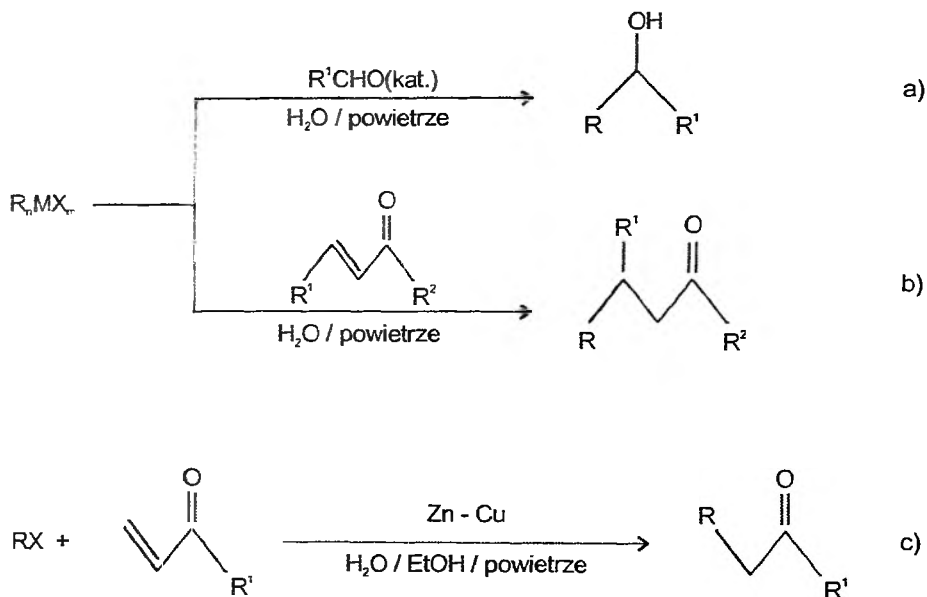
4400,0 ± 70

Schemat 26

Doniesienie to dało asumpt do licznych prac nad przebiegiem reakcji Dielsa–Aldera w środowisku wodnym; ustalono, że woda nie tylko przyspiesza szybkość tej reakcji, lecz zwiększa również jej regioselektywność oraz tendencję do tworzenia izomerów *endo* produktów dwucyklicznych [95]. Takie działanie wody przypisuje się jej zdolności do indukowania oddziaływań hydrofobowych oraz tworzenia wiązań wodorowych.

W ostatnich 20. latach pokazano, że w środowisku wodnym można prowadzić wiele innych reakcji, jak np.: reakcje pericykliczne (inne niż Dielsa–Aldera), kondensacji aldolowej (w tym reakcję Mukaiyamy), Michaela, Mannicha, Barbiera–Grignarda, sprzężonej addycji nukleofilowej do α,β -nienasyconych związków karbonylowych, i in. Istnieją obszernie opracowania monograficzne i przeglądowe, omawiające te reakcje [96–101]. Szczególnie wiele uwagi poświęcono reakcjom Barbiera–Grignarda, ponieważ pozwalają one na tworzenie nowych wiązań C–C i służą do rozbudowy szkieletu węglowego, stąd ich znaczenie jest tak duże [102, 103]. Reakcja Barbiera [104] polega na nukleofilowej addycji chloropochodnych do związków

ków karbonylowych w obecności metali, w związku z czym postuluje się powstawanie *in situ* związków metaloorganicznych. Podobnie związki Grignarda [105] stanowią bardzo ważny odczynnik nukleofilowy, stosowany w wielu reakcjach. Obydwa te typy reakcji wymagają – jak wiadomo – bezwodnego i beztlenowego środowiska [102, 103]. Okazało się, że można je realizować w środowisku wodnym pod warunkiem, że użyte związki metalo- i metaloidoorganiczne są trwałe w wodzie.



R_nMX_n : R = alkil, aryl, winyl
M = B, In, Sn, Ge, Pb, As, Sb, Bi
X = alkil, aryl, fluorowec, hydroksyalkil

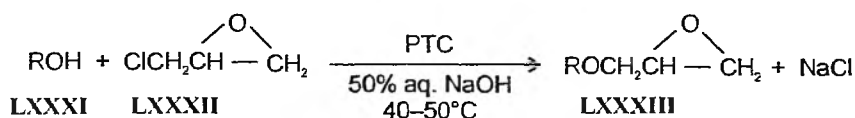
Schemat 27

Na schemacie 27 przedstawiono reakcje alkilowania aldehydów i ketonów za pomocą takich związków [106]; reakcja (a) jest przykładem addycji 1,2 nukleofila do grupy karbonylowej, reakcja (b) stanowi przykład sprzężonej addycji 1,4 nukleofila do α,β -nienasyconego ketonu lub aldehydu [103], a reakcja (c) – przykład sprzężonej addycji 1,4 halogenoalkili do α,β -nienasyconych związków karbonylowych, przebiegającej w obecności metali, np. cynku i miedzi [107]. Prowadzono także selektywne allilowanie związków karbonylowych bromkami allilowymi w obecności cyny w roztworze woda/THF (5:1), lub cynku [108]. Bardzo przydatnym metalem w reakcjach Barbiera okazał się ind; jego użyteczność w syntezie produktów naturalnych – pochodnych cukrów – wykazali Li i Chan [109]. Trichlorek indu okazał się natomiast skutecznym katalizatorem reakcji allilowania związków karbonylowych w obecności cynku i glinu [110]. Również rozpuszczalne w wodzie kompleksy

sy metali przejściowych, zwłaszcza rodu, spełniają rolę katalizatorów w omawianych reakcjach [106, 111]. W reakcjach tych nie trzeba stosować procedur blokowania i odblokowania obecnych w substratach reaktywnych grup, zawierających kwasowy atom wodoru, co polepsza końcową wydajność reakcji [99, 106].

Mała rozpuszczalność reagentów oraz rozpuszczalników organicznych w wodzie prowadzi do tworzenia układów dwufazowych: ciecz (woda) – ciecz (ciepłe reagenty lub ich roztwory). Układy takie stały się dogodnym medium reakcyjnym z chwilą odkrycia rozpuszczalnych w wodzie związków, spełniających rolę katalizatorów określonych reakcji. Można wyróżnić trzy grupy takich katalizatorów: katalizatory przeniesienia fazowego, rozpuszczalne w wodzie kompleksy metali przejściowych oraz rozpuszczalne w wodzie kwasy Lewisa.

Kataliza przeniesienia fazowego wydaje się być najwcześniej wprowadzoną metodologią syntezy organicznej w układzie dwufazowym, zapoczątkowaną pracami Mąkoszy [112, 113]. Jej znaczenie trudno dziś przecenić, gdyż jest szeroko stosowana w laboratorium i w przemyśle; doczekała się ona obszernych opracowań literaturowych [114–116], do których odsyłam zainteresowanego tą tematyką Czytelnika. Katalizatorami w omawianej metodzie syntezy są głównie IV-rzęd. sole amoniowe, ale też etery koronowe, polietera (polioksyetylenoglikole), itp. związki.



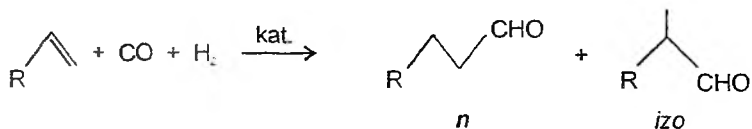
Katalizator	Wydajność dla R = C ₁₆ H ₃₅	Czas reakcji	Czas separacji faz
C ₁₈ H ₃₇ NMe[(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H] ₂ Cl	80%	2 h	10 min
C ₁₈ H ₃₇ NMe ₃ Cl	72%	6 h	12 h

Schemat 28

Trwają poszukiwania nowych, skutecznych katalizatorów z grupy soli amoniowych [117]. Przykładem może być zastosowanie przez Sato i in. [64] metylotri(*n*-oktylo)wodorosiarczanu amoniowego w reakcji utleniania cykloheksenu do kwasu adypinowego XXIX. Sól ta charakteryzuje się większą kwasowością, co istotnie polepsza wydajność tej reakcji, a ponadto jest mniej toksyczna i mniej drażni skórę, aniżeli chlorki alkiloamoniowe (np. dostępny na rynku chlorek metylotrioktyloamoniowy, tzw. Aliquat 336 [118]). Wpływ struktury soli amoniowej na przebieg reakcji uwidacznia np. synteza eterów alkiloglicydowych LXXXIII w warunkach katalizy przeniesienia fazowego, pokazana na przykładzie reakcji długołańcuchowych alkoholi LXXXI z epichlorohydryną LXXXII (schemat 28). Przewaga kataliza-

tora, zawierającego w cząsteczce dodatkowe 4 grupy oksyetylenowe, jest istotna z punktu widzenia realizacji tej syntezy w skali przemysłowej [119].

Odkrycie rozpuszczalnych w wodzie kompleksów metali przejściowych otworzyło drogę do realizacji syntez, również w skali technicznej, w układach dwufazowych: woda – ciecz. Kuntz opatentował reakcję hydroformylowania olefin w obecności rozpuszczalnych w wodzie kompleksów rodu i soli sodowej tris(m-sulfofenylo)fosfiny [120, 121]. Reakcja hydroformylowania, odkryta przez Roelena w 1938 r. i nazwana procesem (syntezą) *okso* otrzymywania aldehydów z olefin, tlenku węgla i wodoru [122], jest najwcześniejszym przykładem zastosowania katalizy homogenicznej w skali przemysłowej [123]. Proces ten, oraz jego modyfikacje, przedstawiono na schemacie 29, opracowanym w oparciu o publikacje [121, 123]. Zaletą najnowszego procesu Ruhrchemie–Rhône–Poulenc (schemat 29d), poza najwyższą selektywnością spośród pozostałych (29a,b,c), jest możliwość zwracania katalizatora obecnego w fazie wodnej i ponownego użycia w wyniku prostego rozdzielania faz; produkty reakcji, tj. aldehydy, stanowią drugą fazę cieczą.



kat: a) $\text{Co}/\text{CO}[\text{HCo}(\text{CO})_4]$; temp. = 150–180°C; p = 200–300 atm;
n : izo = 65 : 35 (proces BASF)

b) $\text{Co}/\text{PPh}_3[\text{HCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$; temp. = 160–200°C; p = 50–150 atm;
n : izo = 88 : 12 (proces Shell)

c) $\text{Rh}/\text{PPh}_3[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$; temp. = 60–120°C; p = 10–50 atm;
n : izo = 92 : 8 (proces LPO, Union Carbide)

d) $\text{Rh}/\text{TPPTS}[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3\}_3]$; temp. = 110–130°C; p = 40–60 atm;
n : izo > 95 : 5 (proces Ruhrchemie–Rhône–Poulenc)

Schemat 29

W efekcie cały proces technologiczny ulega znacznemu uproszczeniu, co korzystnie wpływa na jego ekonomikę; we wcześniejszym procesie Union Carbide dochodzi do strat bardzo drogiego rodu oraz obniżenia aktywności i selektywności katalizatora. W technologii Ruhrchemie–Rhône–Poulenc, zrealizowanej w skali przemysłowej w 1988 r. [123], stosuje się głównie propylen, którego niewielka rozpuszczalność w fazie wodnej w warunkach prowadzenia procesu umożliwia przebieg reakcji. Powstałe aldehydy: *n*- i *izo*-masłowy, stanowią cenne półprodukty (do syntezy alkoholu izooktylowego, stosowanego do produkcji plastifikatorów PCW, do syntezy 1,1,1-tris(hydroksymetylo)propanu, surowca dla przemysłu farb i lakierów, i in.); ocenia się, że ich światowa produkcja, pochodząca jeszcze w przewadze z procesów stosujących katalizatory kobaltowe [122], wynosi około 3 mln t/r. Na

świecie buduje się jednak coraz więcej nowych instalacji, stosujących katalizatory rodowe; również w Polsce (Zakłady Azotowe S.A. w Kędzierzynie-Koźlu) pracuje instalacja według technologii Union Carbide.

W literaturze pojawiło się ostatnio wiele doniesień na temat katalitycznego działania różnych kompleksów metali przejściowych w układach dwufazowych: woda – organiczna faza ciekła. Wymienia się reakcje hydroformylowania [120, 121, 123, 124] i hydroksykarbonylowania [125] olefin, karbonylowania alkoholi [126], selektywnego uwodornienia α,β -nienasyconych związków karbonylowych [124, 127, 128], utleniania olefin do związków karbonylowych [70], odszczepiania grup oksyalilowych z ich estrów [129], addycji 1,4 amin do sprzężonych dienów [130], i in. Kilka przykładów kompleksów metali: rutenu, rodu, palladu, irydu i platyny, podano w tabeli 2.

Tabela 2. Przykłady rozpuszczalnych w wodzie katalizatorów: kompleksów metali przejściowych

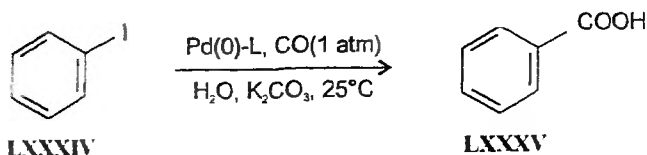
Układ katalityczny/katalizator	Typ reakcji	Lit.
Ru/TPPTS ^{a)}	chemoselektywne uwodornienie α,β -nienasyconych aldehydów	[127,128]
Rh/TPPTS [(HRh(CO)(TPPTS)) ₃]	hydroformylowanie olefin, chemoselektywne uwodornienie α,β -nienasyconych aldehydów	[120,121,123]
cis-[RhH ₂ {P(CH ₂ OH)} ₃]Cl	hydroformylowanie olefin	[127,128]
Pd(O)L ₁ ^{b)}	utlenianie olefin do związków karbonylowych	[124]
Pd(OAc)L ₂ ^{c)}	hydroksykarbonylowanie olefin	[70]
Pd(OAc) ₂ /TPPTS	odszczepianie grup oksyalilowych z estrów	[125]
PdCl ₂ /TPPTS	selektywne karbonylowanie alkoholi benzylowych	[129]
[Ir(COD) ^{d)} {P(CH ₂ OH)} ₃]Cl	selektywne uwodornienie związków karbonylowych	[126]
cis-[PtCl ₂ (TPPTS) ₂ · 6H ₂ O]	addycja 1,4 amin do izoprenu	[124]
		[130]

^{a)} TPPTS – sól sodowa tris(3-sulfonofenylo)fosfiny; ^{b)} L₁ – chelatujące diaminy, np. sól sodowa 4,7-bis(fenylosulfonylo)-1,10-fenantroliny lub 1,10-fenantrolina; ^{c)} L₂ – sól sodowa 2,7-disulfonato-4,5-bis(difenylofosfino)ksantenu; ^{d)} COD – 1,5-cyklooktadien

Kompleksy metali przejściowych są stosowane również w postaci immobilizowanej lub na podłożu stałym. Wiele takich „zheterogenizowanych” układów wykazuje wysoką aktywność katalityczną w środowisku wodnym i pozwala na realizację syntez organicznych w układach wielofazowych: woda–ciekła faza organiczna–ciało stałe/katalizator (-gaz). Przykładem, jednym z wielu, może być reakcja hydroksykarbonylowania fluorowcoaromatów. Na schemacie 30 przedstawiono karbonylowanie jodobenzenu LXXXIV do kwasu benzenokarboksylowego LXXXV, w alkalicznym środowisku wodnym, w obecności kompleksu palladu [131]. Wydajność tej reakcji zmienia się dramatycznie ze zmianą ligandu (L) w kompleksie katalitycznym. Najefektywniejszym katalizatorem okazał się układ LXXXIX, w którym kompleks –PdClP(C₆H₅)₃ został związany z kopolimerem szczepionym (produktem handlowym Agro Gel NH₂): poli(oksytetylenoglikole) – poli(styren). Uozumi i Watana-

be pokazali ponadto [131], że układ ten katalizuje nie tylko reakcję hydroksykarbonylowania bromostyrenu LXXXVI do kwasu cynamonowego LXXXVII, lecz także reakcję jodobenzenu z kwasem akrylowym LXXXVIII (jest to tzw. reakcja Hecka [132]), dającą ten sam produkt LXXXVII, lecz z lepszą wydajnością.

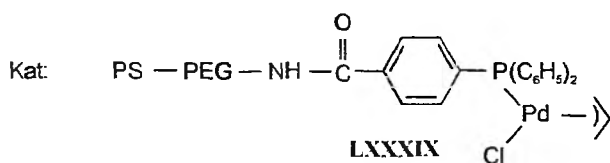
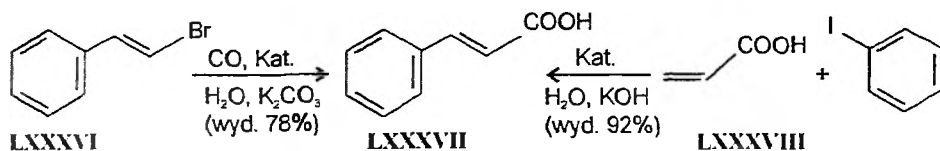
a)



L = PEG-C ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂ :	wyd. 97%
P(C ₆ H ₄ -m-SO ₃ Na) ₂ :	20%
PS - (C ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂):	13%
P(C ₆ H ₅) ₃ :	0

PEG = polioksyetylenoglikole

b)



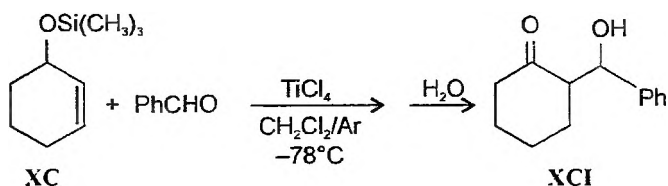
Schemat 30

Innym, interesującym przykładem jest opisana przez Sandee i in. [133] reakcja hydroformylowania wyższych olefin (w procesie Ruhrchemie–Rhône–Poulenc stosuje się propylen, ewentualnie buten-1) w obecności kompleksu rodu, immobilizowanego w warstewce wody, zaadsorbowanej na nośniku stałym (jest to przykład nowego układu katalitycznego, określanego terminem angielskim: *supported aqueous phase catalyst* (SAPC) [134]). Autorzy dokonali syntezy rozpuszczalnego w wodzie kompleksu rodu (HRh(CO)₂A, A: 2,7-disulfonato-4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten), osadzili go na nośniku: krzemianie, i prowadzili hydroformylo-

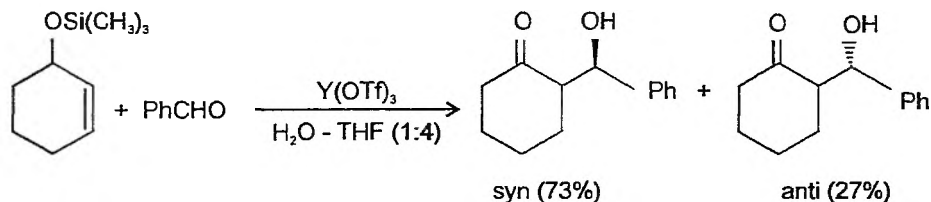
wanie oktenu-1 (temp. 80–100°C, CO – H₂ (1:1) 50 bar), uzyskując wysokie wydajności liniowego aldehydu. Autorzy donoszą, że katalizator daje się łatwo oddzielić od produktów reakcji i można go wielokrotnie stosować.

Odrębną grupę katalizatorów rozpuszczalnych w wodzie stanowią trifluorometanosulfoniowy lantanowców (trifluorometanosulfoniowy są określane mianem „triflaty” i skrót (OTf)). W odróżnieniu od triflatów wielu metali, triflaty lantanowców są trwałe w środowisku wodnym i jako twarde kwasy mają właściwości typowych kwasów Lewisa [135]. Ich użyteczność sprawdziła się w tzw. krzyżowej kondensacji aldolowej (ang.: *cross-aldol condensation*), zwanej też reakcją Mukaiyamy, w której etery trimetylosililowe enoli **XC** tworzą ze związkami karbonylowymi, w obecności tetrachlorku tytanu, w środowisku bezwodnym i w atmosferze beztlenowej, produkty **XCI** (schemat 31a) [136].

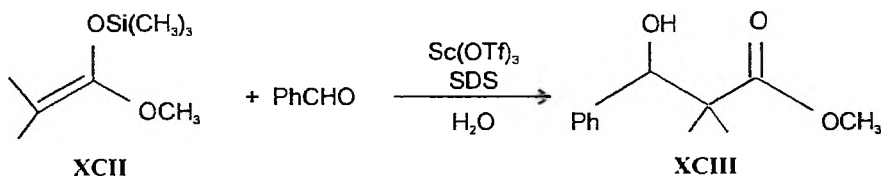
a)



b)



c)



Schemat 31

Zastosowanie triflatów lantanowców: neodymu, gadolinu, iterbu, czy lutenu, pozwala zrealizować tę reakcję w środowisku woda–rozpuszczalnik organiczny. Badając reakcję eteru **XC** z aldehydem benzoesowym, Kobayashi i Hachiya [137] uzyskali najlepsze wydajności produktów kondensacji, stosując triflat iterbu oraz roz-

puszczalnik: woda–tetrahydrofuran (1:4) (schemat 31b). Interesującym było też spostrzeżenie, że dodatek niewielkiej ilości dodecylosiarczanu sodu (SDS), typowego anionoaktywnego surfaktantu, znacznie zwiększa wydajność omawianych reakcji i pozwala na uzyskiwanie produktów kondensacji **XCIH** aldehydów z acetalem trimetylosililometylowym ketenu **XCII**, który łatwo hydrolizuje w wodzie [138] (schemat 31c). Przykłady innych zastosowań triflatów lantanowców jako katalizatorów Lewisa można znaleźć w cytowanej pracy [135].

Rozpatrując ciekłe układy dwu- i wielofazowe z udziałem wody, nie sposób nie wspomnieć o układach mikroheterogenicznych: roztworach micelarnych i mikroemulsjach. Układy takie zalicza się do kolooidów asocjacyjnych: są one makroskopowo homogeniczne, lecz mikroskopowo heterogeniczne. Roztwory micelarne powstają, jeśli rozpuszczony w wodzie związek amfifilowy tworzy, po przekroczeniu charakterystycznego dla niego stężenia (tzw. krytycznego stężenia micelizacji, CMC), samorzutnie agregaty, zwane micelami; tę grupę związków amfifilowych zwykło się określać terminem: surfaktanty (termin ten przyjął się w literaturze światowej, także w polskiej [139]). Micele są zdolne do solubilizowania związków niepolarnych, zwiększając ich stężenie w roztworze. Roztwory micelarne mogą wpływać na kinetykę reakcji chemicznych: obserwuje się różnice szybkości reakcji przebiegających w mikrośrodowisku micelarnym z jednej, i w roztworze homogenicznym z drugiej strony, co jest związane z różnicą stężeń reagentów w obydwu tych fazach. W tym znaczeniu mówi się o katalizie micelarnej [140, 141]. Zastosowanie roztworów micelarnych jako mediów reakcyjnych jest jednak ograniczone, ponieważ micele nie mogą solubilizować dużych ilości związków niepolarnych. Znacznie większą zdolność rozpuszczania (lub solubilizowania) zarówno polarnych, jak i niepolarnych reagentów posiadają mikroemulsje. Są to spontanicznie powstające, izotropowe i termodynamicznie stabilne dyspersje dwóch nie miesających się cieczy: hydrofilowej (wody) oraz hydrofobowej (apolarnej). Zawierają one ponadto niejonowy lub jonowy surfaktant oraz, zazwyczaj, tzw. kosurfaktant (tę rolę spełniają najczęściej alkohole C_5 – C_8), które stabilizują powstałą dyspersję. Wyróżnia się mikroemulsje typu olej w wodzie (o/w) oraz woda w oleju (w/o); w obydwu tych układach zawartość jednej, jak i drugiej fazy, może się wahać w szerokich granicach. Częstki fazy rozproszonej mają wymiary od 1 do 100 nm, a powierzchnia międzyfazowa w 1 litrze mikroemulsji może dochodzić do $10^5 m^2$ [142]. Tak duża powierzchnia międzyfazowa oraz zdolność mikroemulsji do solubilizowania stosunkowo dużych ilości zarówno niepolarnych, jak i polarnych reagentów, skłaniały do intensywnych badań reakcji w tych mediach. Wiele prac poświęcono zarówno badaniom kinetycznym [140, 143], jak i możliwościom prowadzenia w mikroemulsjach reakcji związków nieorganicznych i organicznych, a także reakcji biochemicznych; ich omówienie można znaleźć w pracach przeglądowych [142, 144, 145].

Interesujące wydaje się porównanie przebiegu reakcji w mikroemulsjach oraz w warunkach katalizy przeniesienia fazowego – w obydwu tych układach występuje faza wodna i apolarna (rozpuszczalnik). Badania reakcji substytucji pokazały, że szybkości reakcji są w obydwu układach porównywalne [146], chociaż mechaniz-

my reakcji są różne: mniejszą szybkość reakcji jonu shydratowanego w mikroemulsji kompensuje większa powierzchnia międzyfazowa, na której przebiega reakcja. Schwuger i in. [142], rozważając zalety i wady obu układów dwufazowych podkreślają, że dobór mikroemulsji jako medium reakcyjnego dla określonej reakcji jest wprawdzie trudny i czasochłonny, może się jednak okazać celowy, jeśli reakcja będzie wielokrotnie powtarzana i realizowana w dużej skali. Syntezy realizowane w warunkach katalizy przeniesienia fazowego mają tę wadę, że stosują rozpuszczalniki organiczne oraz IV-rzęd. sole amoniowe jako katalizatory, które są toksyczne dla biocenozy wód (ryb) i trudno ulegają biodegradacji w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Ze względu na ochronę środowiska naturalnego obserwuje się niechęć do ich stosowania w dużej skali; współcześnie stosowane w mikroemulsjach niejonowe i jonowe surfaktanty są łatwo biodegradowalne.

2.3.2. Płyny nadkrytyczne

Płynami nadkrytycznymi nazywamy ciecze i gazy o temperaturze i ciśnieniu wyższym od ich temperatury krytycznej (T_{kr}) i ciśnienia krytycznego (P_{kr}). Powyżej punktu krytycznego (T_{kr} , P_{kr}) zanika granica faz: ciecz – para [147] a utworzona faza wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu: jej gęstość jest zbliżona do gęstości cieczy, lepkość do lepkości gazu, a współczynniki dyfuzji są wyższe aniżeli w cieczach. Wysoka ściśliwość płynów nadkrytycznych w pobliżu ich punktu krytycznego powoduje, że można łatwo sterować ich gęstością i zdolnością rozpuszczania substancji poprzez niewielką zmianę temperatury lub ciśnienia, dzięki czemu ciecze nadkrytyczne posiadają zdolność rozpuszczania wielu związków, różniących się masą cząsteczkową i polarnością. Najciekawsze właściwości wykazują płyny nadkrytyczne w zakresie temperatur $1 < T/T_{kr} < 1,1$ i ciśnień $1 < P/P_{kr} < 1,2$ [148]. Omawiane właściwości, zwłaszcza nadkrytycznego ditlenku węgla ($scCO_2$), zostały wykorzystane wprawdzie w procesach ekstrakcji; przykładem może być ekstrakcyjne odkofeinowanie kawy [149]. Również w Polsce podejmuje się próby ekstrakcji produktów naturalnych z użyciem $scCO_2$ [150, 151].

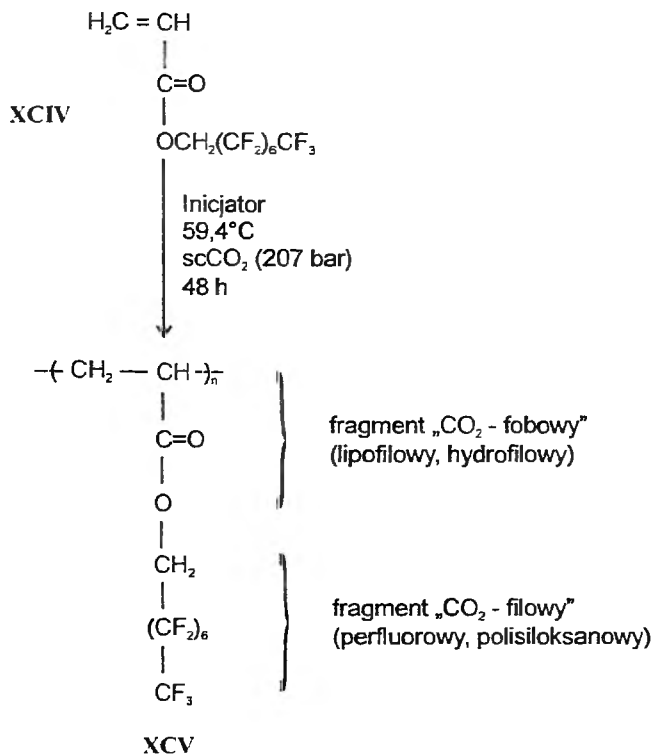
Spośród wielu możliwych płynów nadkrytycznych, zastosowanie jako nowe media reakcyjne, spełniające wymagania zielonej chemii, znalazły $scCO_2$ i nadkrytyczna woda (scH_2O). Są one nietoksyczne i nieszkodliwe dla środowiska naturalnego, pozwalają na łatwe oddzielenie katalizatorów od produktów reakcji, umożliwiają – dzięki ułatwionej wymianie masy – stosowanie łagodniejszych warunków reakcji (w przypadku stosowania $scCO_2$), a poprzez zmianę temperatury i ciśnienia pozwalają na sterowanie szybkością i selektywnością reakcji chemicznej. W literaturze pojawiły się monografie [152] i artykuły przeglądowe, omawiające reakcje chemiczne prowadzone w płynach nadkrytycznych w warunkach katalizy homogenicznej (reakcje izomeryzacji, uwodornienia, utleniania, hydroformylowania, cyklizacji, metatezy olefinowej i in.) [153], katalizy heterogenicznej (reakcje alkilowania, aminowania, izomeryzacji, dysproporcjonowania, krakingu, uwodornienia, utle-

niania) [154] oraz reakcje polimeryzacji [155]. Stosowanie tych mediów stwarza jednak nowe problemy, zwłaszcza aparaturowe. Zwraca się uwagę [156], że większość reagentów ma znacznie wyższe T_{kr} aniżeli $scCO_2$ (lub inne płyny nadkrytyczne, np. małowcząsteczkowe węglowodory), co narzuca konieczność prowadzenia reakcji w bardzo rozcieńczonych roztworach (tj. stosowanie reaktorów o dużej objętości), lub w wysokich temperaturach (co często jest niemożliwe ze względu na termiczny rozkład stosowanych reagentów). Ponadto, skład mieszaniny reakcyjnej ulega zmianie w czasie reakcji, a tym samym zmianie ulega punkt krytyczny układu reakcyjnego, utrudniając utrzymywanie parametrów reakcji w pobliżu tego punktu. Dochodzą do tego nowe wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym, stosowanym do budowy reaktorów; w przypadku stosowania scH_2O aparatura jest narażona na silną korozję. Wydaje się, że problemy aparaturowe będą mogły być rozwiązane dzięki zastosowaniu reaktorów przepływowych. Opracowano laboratoryjne prototypy takich reaktorów [157], trwa też budowa instalacji przemysłowych (o czym niżej), stosujących płyny nadkrytyczne jako media reakcyjne.

2.3.2.1. Nadkrytyczny ditlenek węgla

$ScCO_2$ budzi, jak dotąd, najszerze zainteresowanie jako potencjalne medium reakcyjne. Jest on niepalny, łatwo dostępny (ze źródeł naturalnych, z energetyki i jako produkt uboczny kilku procesów chemicznych realizowanych w dużej skali) i tani. Jego punkt krytyczny (T_{kr} 31,1°C, P_{kr} 73,8 bar) [155a] jest łatwy do osiągnięcia, a ponieważ CO_2 ma małe ciepło parowania (w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi a zwłaszcza z wodą), jego użycie spowodowałoby znaczne oszczędności energii. Wprawdzie ditlenek węgla jest odpowiedzialny, między innymi, za efekt cieplarniany, jednak jego użycie jako medium reakcyjnego nie przyczynia się do zwiększenia ilości gazów cieplarnianych. Również ciekły ditlenek węgla, podobnie jak $scCO_2$, zmienia swą gęstość i stałą dielektryczną ze zmianą temperatury i ciśnienia [155d]. $ScCO_2$ ma zdolność rozpuszczania związków niepolarnych i niektórych polarnych (np. metanolu i acetonu), porównywalną z rozpuszczalnikami fluorowęglowymi [155b], nie rozpuszcza jednak wody i większości polimerów, z wyjątkiem amorficznych lub niskotopliwych fluoropolimerów i polimerów silikonowych [155a–d].

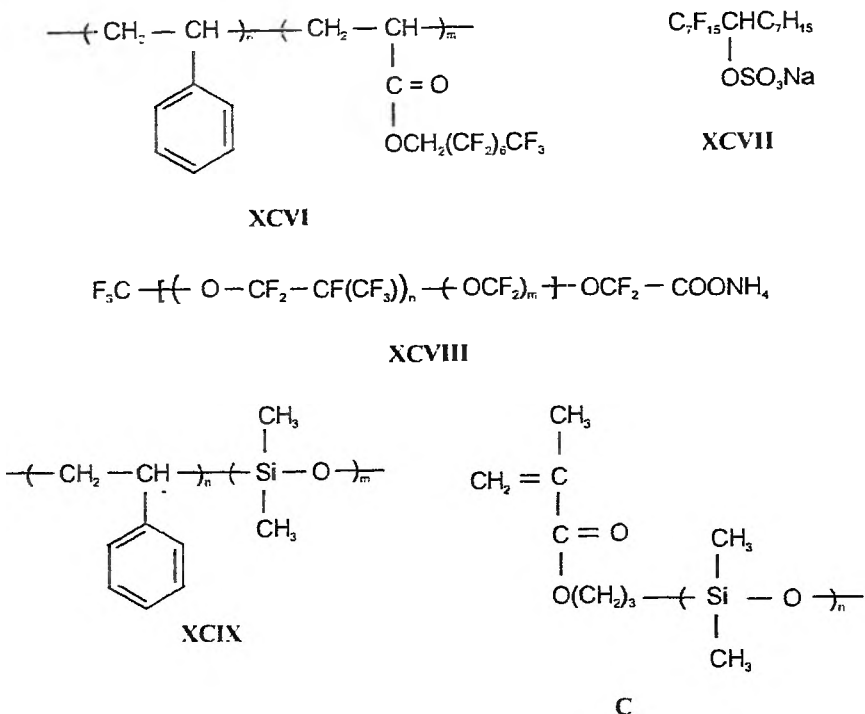
Na uwagę zasługują, z kilku względów, reakcje polimeryzacji prowadzone w $scCO_2$. DeSimone ze wsp. jako pierwszy przeprowadził polimeryzację wolnorodnikową fluorowanego monomeru winylowego **XCIV** (schemat 32) w $scCO_2$ z użyciem azobisisobutyronitrylu jako inicjatora [158]. Reakcja biegnie w układzie jednofazowym. Otrzymany polimer **XCV**: poli(akrylan 1,1-dihydroperfluorooktylu) (używany akronim: PFOA) jest rozpuszczalny w $scCO_2$; okazał się on dobrym stabilizatorem, pozwalającym na prowadzenie polimeryzacji dyspersyjnej monomerów winylowych w $scCO_2$ [159].



Schemat 32

W konwencjonalnym procesie polimeryzacji dyspersyjnej (zgodnej z definicją Arshady'ego [160]), prowadzonej zazwyczaj w środowisku wody (jeśli powstały polimer jest nierozpuszczalny w wodzie), lub w rozpuszczalniku organicznym (jeśli polimer rozpuszcza się w wodzie) [155a], trzeba stosować związki powierzchniowo czynne, stabilizujące koloidalną dyspersję cząstek polimeru. Tymczasem wszystkie „klasyczne” związki powierzchniowo czynne nie rozpuszczają się w tym medium. Budowa polimeru **XCV**, składającego się z dwóch przeciwstawnych, w stosunku do CO₂, fragmentów: „CO₂-filowego” i „CO₂-fobowego” (schemat 32) powoduje, że pełni on rolę stabilizatora cząstek polimeru i pozwala na otrzymywanie, przy zastosowaniu perfluorowanego inicjatora, szeregu polimerów o dużych masach cząsteczkowych i niewielkim rozrzucie rozmiarów cząstek (rzędu mikrometrów). Tak powstała nowa grupa surfaktantów, wykazujących właściwości powierzchniowe w scCO₂ i zwiększających zdolność rozpuszczania/dyspergowania związków polarnych w tym medium [161]. Na rysunku 4 przedstawiono kilka struktur takich surfaktantów. Perfluorowane polimery: homopolimer **XCV** [158] (przedstawiony na schemacie 32) i kopolimer **XCVI** [162] oraz kopolimery poli(dimetylosiloksanowe) **XCIX** i **C**, [163, 164] są stosowane w reakcjach polimeryzacji dyspersyjnej fluorowanych monomerów winylowych [161], natomiast perfluorowane polietery **XCVIII**,

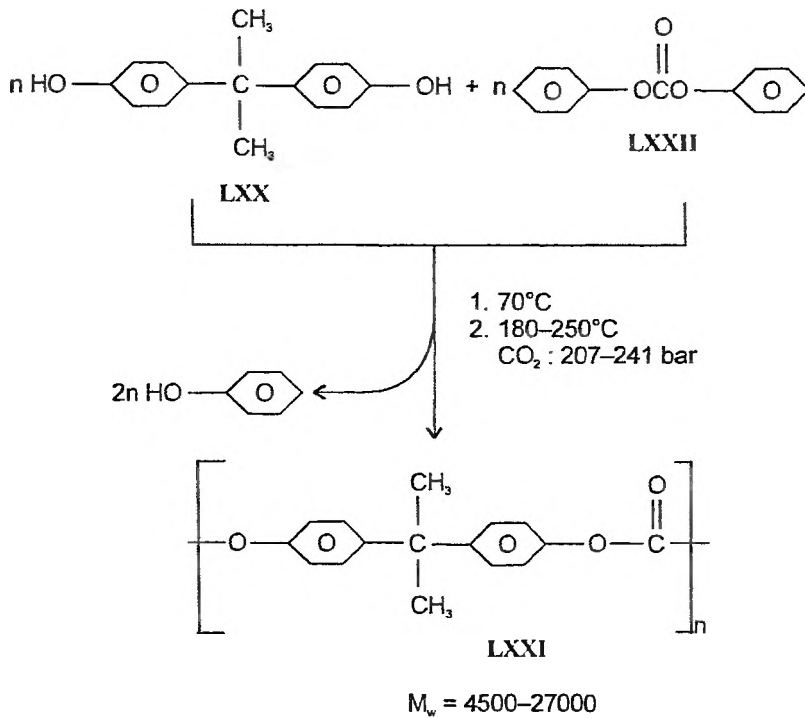
zawierające na końcu łańcucha grupę karboksylową w postaci soli amonowej, stabilizują mikroemulsje woda/ CO_2 [165]. Również małowcząsteczkowy, częściowo perfluorowany surfaktant anionoaktywny **XCVII** pozwala na otrzymywanie trwałych mikroemulsji woda/ CO_2 [166, 167].



Rys. 4. Struktury związków powierzchniowo czynnych w nadkrytycznym ditlenku węgla

Badania zespołu DeSimone'a otworzyły perspektywę ograniczenia zastosowań znaczących ilości tzw. fluorochlorokarbonów (akronim: CFC) – głównie fluorochlorowych i fluorowych pochodnych metanu i etanu (freonów) – stosowanych, między innymi, jako rozpuszczalniki w procesach wolnorodnikowej polimeryzacji fluorowanych monomerów winylowych [168]. Freony są przyczyną powstawania dziury ozonowej, toteż ich wyeliminowanie stanowi jeden z głównych postulatów ochrony atmosfery ziemskiej. Możliwość syntezy polimerów fluorowych w scCO_2 spotkała się z zainteresowaniem przemysłu. Koncern DuPont buduje instalację doświadczalną produkcji poli(tetrafluoroetyleny) („teflonu”) tą metodą [161].

Odkrycie nowych surfaktantów, wykazujących aktywność powierzchniową w ciekłym i nadkrytycznym ditlenku węgla, otworzyło drogę dla nowych procesów w przemyśle włókienniczym i metalowym oraz dla suchego czyszczenia odzieży. W USA powstała firma MiCELL Technologies, oferująca technologie usuwania zabrudzeń za pomocą ciekłego ditlenku węgla w miejsce stosowanego dotąd perchloroetyleny [169].

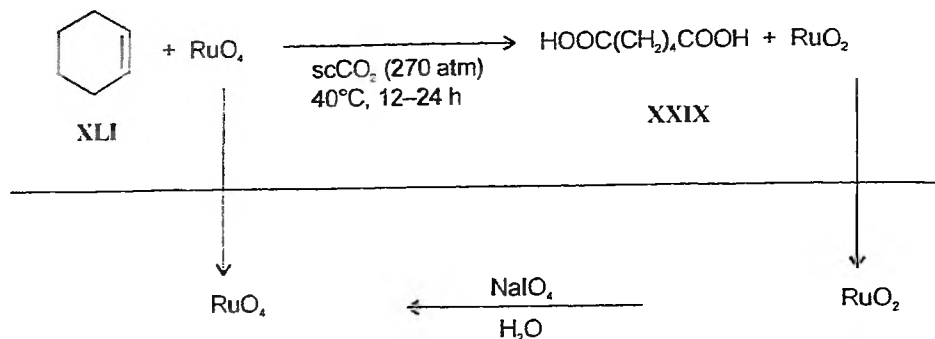


Schemat 33

Nadkrytyczny ditlenek węgla może także znaleźć zastosowanie jako medium w reakcjach polikondensacji, prowadzonych w stopie. Tę metodę polikondensacji stosuje się w syntezie poliestrów, poliwęglanów i poliamidów; pozwala ona na uzyskanie polimerów o dużych masach cząsteczkowych i na eliminację rozpuszczalników. scCO_2 okazał się dobrym środkiem spęczniającym fazę stopioną: zwiększa jej objętość, a tym samym zmniejsza lepkość, co ułatwia procesy przetwórstwa tych polimerów [155a]. Na schemacie 33 przedstawiono parametry reakcji polikondensacji bisfenolu A z węglanem difenylu w scCO_2 [170]; solubilizuje on fenol i usuwa go ze środowiska reakcji, przez co uzyskuje się wyższe stopnie konwersji i obniża lepkość poliwęglanu. Jest to proce alternatywny do metody japońskiej otrzymywania poliwęglanów (schemat 23).

Tendencja do zastępowania rozpuszczalników, zazwyczaj chloroorganicznych, nadkrytycznym ditlenkiem węgla, znajduje wyraz w próbach jego zastosowania w warunkach katalizy przeniesienia fazowego. CO_2 jest nieco rozpuszczalny w wodzie i obniża jej pH do ok. 5, nie należy więc oczekiwać jego stosowania w reakcjach, wymagających środowiska alkalicznego. Prowadzono natomiast próby utleniania alkoholi i alkenów tetratlenkiem rutenu w układzie woda – scCO_2 [171]. Na schemacie 34 przedstawiono reakcję utleniania cykloheksenu **XLI** do kwasu adypinowego **XXIX**. Selektywność reakcji wynosiła zawsze 99% i więcej, jednak liczba

cykli katalitycznych nie przekraczała 5. Autorzy podają, że użycie innych utlenia-czy (np. kwasu nadoctowego) dawało podobne rezultaty.



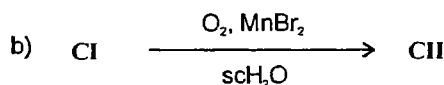
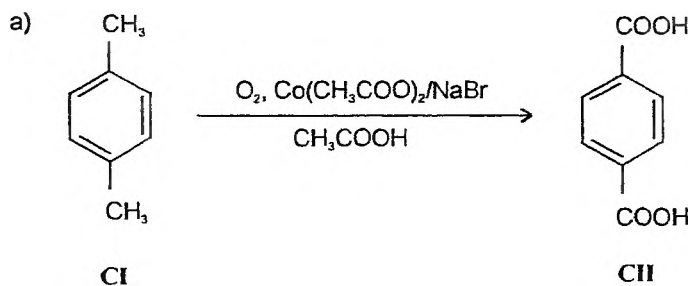
Schemat 34

Bardziej obiecujące wydają się możliwości zastosowań innych układów dwufazowych: woda – scCO_2 (lub ciekły CO_2), mianowicie mikroemulsji woda/ scCO_2 i emulsji woda/ciekły CO_2 . Otrzymywanie takich układów stało się możliwe dzięki zastosowaniu surfaktantu o strukturze **XCVII** [166, 167] oraz – przede wszystkim – perfluorowanych polieterów **XCVIII** [165] (rys. 4) jako stabilizatorów tych dyspersji. Uzyskano termodynamicznie stabilne, optycznie transparentne mikroemulsje woda/ scCO_2 , zdolne do solubilizowania zarówno związków jonowych, jak i złożonych biocząsteczek (np. albuminy, czy enzymu: β -galaktozydazy) [172]. Pokazano, że w środowisku takich mikroemulsji można prowadzić reakcje chemiczne. Johnston i in. [173] studiowali reakcję nukleofilowej substytucji na przykładzie syntezy bromobenzenu z chlorobenzenu i bromku potasu oraz reakcje hydrolizy chlorku benzoilu i *p*-nitrofenylochloromrówczanu. Wydajności i szybkości tych reakcji były większe niż w mikroemulsjach woda/olej. Napięcie międzyfazowe: woda – CO_2 wynosi ok. 18 mNm^{-1} , jest więc znacznie mniejsze niż napięcie międzyfazowe woda – olej (wynosi ono ok. 30 mNm^{-1} i więcej); obecność surfaktantu obniża je do wartości ok. 1 mNm^{-1} , a to zwiększa kontakt międzyfazowy i ułatwia przebieg reakcji. Autorzy podkreślają, że ten układ dwufazowy może zastąpić katalizę przeniesienia fazowego z tych samych względów, na które zwracali uwagę Schwuger i in. [142]. Lepsze wydajności bromku benzylu uzyskał ten sam zespół [174], stosując w miejsce emulsji woda/oktan czy mikroemulsji woda/ scCO_2 , emulsje: woda/ CO_2 i CO_2 /woda, stabilizowane surfaktantem **XCVIII**, bądź niejonowymi surfaktantami z grupy polieterów. Tłumaczy się to większą zawartością wody w tych emulsjach, a tym samym możliwością stosowania większego nadmiaru bromku potasu. Doniesiono także o solubilizacji białek i enzymów w układach: odwrócone micelle bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynianu sodu (AOT)/ scCO_2 [175] oraz o katalizowanej enzymem syntezie estrów w takich układach [176]. Szersze omówienie reakcji przebiegających w mikroemulsjach i emulsjach woda/ scCO_2 można znaleźć w pracy przeglądowej [177].

2.3.2.2. Nadkrytyczna woda

Nadkrytyczna woda (scH_2O) skupia, obok $scCO_2$, znaczną uwagę ze względu na jej właściwości oraz potencjalne zastosowania w syntezie organicznej i ochronie środowiska naturalnego. Jej punkt krytyczny wynosi: T_{kr} 274°C, P_{kr} 218 atm. Obok wyszczególnionych już zalet cieczy krytycznych, scH_2O wyróżnia się dodatkowo charakterystycznymi dla niej cechami: jej objętość w pobliżu punktu krytycznego rośnie ok. 3-krotnie, 2/3 wiązań wodorowych ulega rozerwaniu, jej względna przenikalność elektryczna znacznie spada, a stężenie jonów hydroniowych i hydroksylowych jest wyższe niż w ciekłej wodzie co sprawia, że scH_2O jest dogodnym medium dla prowadzenia reakcji związków organicznych w warunkach katalizy kwasowej lub zasadowej; jest jednak scH_2O niekorzystnym medium dla reakcji jonowych [178]. Poprzez zmianę temperatury i ciśnienia można zmieniać właściwości wody w pobliżu i powyżej punktu krytycznego i powodować, że staje się ona bardziej niepolarna, skutkiem czego rozpuszcza się w niej łatwo wiele związków, a także gazy (np. tlen). Może ona zastępować rozpuszczalniki organiczne, np. w procesach katalitycznych, przebiegających w zakresie temperatur 200–350°C [154].

Savage [178] oraz Bröll i in. [179] omawiają w pracach przeglądowych dwa obszary zastosowań scH_2O : syntezę chemiczną (reakcje uwodornienia, odwodornienia, tworzenia wiązań C–C, hydrolizy, hydratacji, eliminacji, częściowego utleniania w środowisku homogenicznym i heterogenicznym) oraz reakcje rozkładu związków organicznych (indywidualnych i ich mieszanin). W obszarze syntezy organicznej na uwagę zasługują reakcje częściowego utleniania. Interesującym przykładem może być synteza kwasu tereftalowego CII (schemat 35).



wyd. > 97%
selekt. > 20%

Schemat 35

Jest on półproduktem w syntezie poli(tereftalanu etylenu), ważnego poliestru o wielorakich zastosowaniach [83]: jego produkcja wynosiła, pod koniec lat 90., ok. 4 mln t/r. Otrzymuje się go na drodze bezpośredniego utleniania *p*-ksylenu CI (schemat 35a) w środowisku kwasu octowego, w obecności octanu kobaltu z dodatkiem bromku sodu jako katalizatora [180]. Dwie technologie są aktualnie stosowane: w procesie Amoco czynnikiem utleniającym jest powietrze i reakcję prowadzi się w temp. 150°C i ciśn. 1,5 MPa, natomiast w procesie Mobil stosuje się tlen i parametry: temp. 150–200°C, ciśn. 2–3 MPa. Obydwa procesy stanowią niewątpliwy postęp w stosunku do starszych metod, jednakże kwas tereftalowy jest nierozpuszczalny w kwasie octowym i wytrąca się w trakcie reakcji, ok. 10% kwasu octowego ulega utlenieniu do produktów smolistych (oddziela się je od kwasu na drodze destylacji), wreszcie środowisko reakcji jest silnie korodujące. Zespół Poliakoff'a opracowuje, we współpracy z DuPont Polyester Technologies, ciągły proces utlenienia, w sch_2O , *p*-ksylenu tlenem, powstającym z rozkładu nadtlenu wodoru, w obecności bromku manganu jako katalizatora (schemat 35b) [1]. Realizacja syntezy jest ułatwiona dzięki temu, że wszystkie reagenty oraz produkt reakcji są rozpuszczalne w sch_2O .

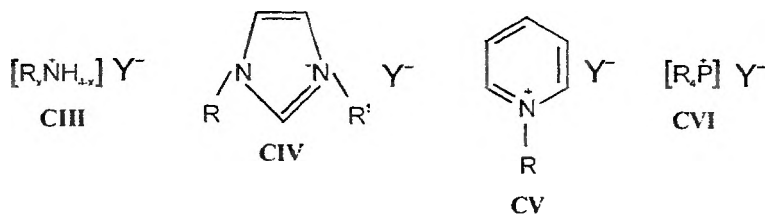
Warte odnotowania są również reakcje hydrolizy, prowadzone w wodzie w pobliżu punktu krytycznego (np. w temp. 250–300°C), lub powyżej tego punktu. Ich przebieg wiąże się ze zwiększonym stężeniem jonów H_3O^+ i OH^- , o czym wspomiano. Pojawiły się doniesienia o autokatalitycznej hydrolizie estrów benzoesowych do kwasu benzoesowego [181] oraz estrów kwasu octowego [179]. Podkreśla się, że nie jest wymagana neutralizacja środowiska reakcyjnego po zakończonym procesie, co eliminuje tworzenie się odpadowych produktów (np. soli).

Reakcje rozkładu związków organicznych w sch_2O , z udziałem tlenu, mogą być sposobem usuwania z wód poprocesowych i ze ścieków związków toksycznych i trudno ulegających biodegradacji, a tym samym niebezpiecznych dla środowiska naturalnego. W wysokich temperaturach (400–600°C) związki te ulegają rozkładowi bardzo szybko (od kilku sekund do kilku minut); stopnie rozkładu przekraczają 99,99%, a produktami reakcji są proste związki: CO_2 i H_2O [148] (w reakcjach rozkładu chlorowanych rozpuszczalników, np. skażającego środowisko chloroku metylenu, powstaje także chlorowódór [182]). Ostatnio obserwuje się powstawanie nowej technologii oczyszczania wód, określanej w literaturze anglojęzycznej terminem: *supercritical water oxidation* (akronim: SCWO), lub: *wet oxidation in supercritical water* [148, 183]. Uważa się, że technologia ta może stanowić alternatywę dla procesów spalania (spopielenia) odpadów [184]. Problematyka ta jest szerzej omawiana w cytowanych pracach [183, 184].

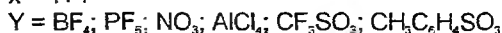
2.3.3. Ciecze jonowe

Cieczami jonowymi są nazywane sole, składające się z organicznego (zazwyczaj) kationu i nieorganicznego (najczęściej) anionu, przy czym co najmniej jeden jon, lub obydwa, posiadają dużą objętość. Kation w takich solach charakteryzuje

się niskim stopniem symetrii, co zmniejsza energię sieci krystalicznej soli, powodując obniżenie jej temperatury topnienia [185]. Jak podają autorzy licznych już prac przeglądowych, poświęconych tym cieczom [185–190], pierwszą, ciekłą w temperaturze pokojowej sól ($[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$, temp. topn. 12°C) otrzymano w 1914 r. Od tego czasu pojawiło się wiele doniesień o coraz to nowych cieczach jonowych. Są nimi: IV-rzęd. sole amoniowe **CIII**, sole: imidazoliowe **CIV**, pirydyniowe **CV** i fosfoniowe **CVI**; ich struktury oraz najczęściej stosowane aniony przedstawiono na rys. 5.



$$x = 1-4$$



Rys. 5. Ciecze jonowe. sole: CIII – amoniowe; CIV – imidazoliowe; CV – pirydyniowe; CVI – fosfoniowe

Seddon [185] wyróżnia dwa typy cieczy jonowych: proste sole, złożone z jednego kationu i jednego anionu oraz sole podwójne, w których występują stany równowagi między różnymi jonami. Przykładem prostej cieczy jonowej jest wspomniany azotan etyloamoniowy, natomiast interesującym przykładem soli podwójnej jest układ: trichlorek glinu – chlorek 1,3-dialkylimidazoliowy. Skład powstałej z tych dwóch soli cieczy i jej właściwości zależą od stosunku molowego obu soli. Ciecz, w której ułamek molowy trichloru glinu do chlorku imidazoliowego jest mniejszy niż 0,5 ($X-\text{AlCl}_3 < 0,5$), zawiera nadmiar jonów Cl^- w stosunku do jonów $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ i ma charakter zasadowy; jeśli ułamek molowy $X-\text{AlCl}_3 > 0,5$, wówczas jony $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ przeważają nad jonami Cl^- , a ciecz ma charakter kwasowy – jest silnym kwasem Lewisa; dla $X-\text{AlCl}_3 = 0,5$, ciecz jest „obojętna”.

Interesującą cechą cieczy jonowych jest możliwość zmian ich właściwości: temperatury topnienia, gęstości, lepkości, hydrofobowości, poprzez zmianę struktury jonów. Wykazano, że temperatury topnienia tetrafluoroboranów i heksafluorofosforanów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych są funkcją długości podstawnika alkilowego; dla łańcuchów o długości ponad C_{12} , powstają fazy ciekłokrystaliczne [191a,b]. Również mieszalność cieczy jonowych z wodą zależy od długości łańcucha alkilowego; tak np. tetrafluoroborany 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe o łańcuchach zawierających mniej niż 6 atomów węgla, mieszają się z wodą w temp. 25°C ; dla $\text{C} > 6$ powstają układy dwufazowe. Zsyntezowane ostatnio przez Pernaka i in. [192] nowe tetrafluoroborany i heksafluorofosforany: 3-alkoksymetylo-1-metyloimidazoliowe, 3-alkoksymetylo-1-heksyloimidazoliowe i 3-alkoksymetylo-1-butoksyme-

tyloimidazoliowe wykazują dobre właściwości antyelektrostatyczne, zwłaszcza tetrafluoroborany 3-alkoksymetylo-1-metyloimidazoliowe, zawierające w łańcuchu od 8 do 11 atomów węgla. Gęstość tych cieczy zależy liniowo od długości łańcucha w ugrupowaniu alkoksymetylowym w pozycji 1 lub 3 pierścienia imidazolowego.

Ciecze jonowe mogą znaleźć rozliczne zastosowania. Chloroaluminiany 1-etylo-3-metyloimidazoliowe (dla kationu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego przyjęto skrót: [emim]⁺) o $X-AlCl_3 > 0,5$ są silnymi rozpuszczalnikami, zdolnymi do rozpuszczenia kerogenu, fulerenów i wielu polimerów [185]. Są też efektywnymi katalizatorami reakcji Friedela–Craftsa: alkilowania, acylowania, izomeryzacji alkanów, dimeryzacji (i oligomeryzacji) alkenów, krakingu i degradacji polimerów (np. polietylen ulega rozkładowi do małowcząsteczkowych alkanów i węglowodorów alicyklicznych). Reakcja dimeryzacji butenów do liniowych olefin C_8 w obecności katalizatorów Ni(II) jest realizowana w skali pilotowej w tzw. procesie Difasol przez koncern IFP [193]; olefiny C_8 są ważnym półproduktem używanym do syntezy plastifikatorów. Alkilowaniem benzenu w cieczach jonowych jest również zainteresowany koncern BP Chemicals [1]; realizacja tego procesu w środowisku cieczy jonowej pozwala na rezygnację z rozpuszczalników organicznych oraz katalizatorów: H_2SO_4 lub $AlCl_3$, a ponadto użytą ciecz jonową można wielokrotnie zawrócić do procesu. Jednakże chloroaluminiany są wrażliwe na działanie wody (wydziela się HCl) i trzeba nimi operować w atmosferze obojętnej. Przeglądu reakcji prowadzonych w tetrachloroaluminianach dokonał Welton [187].

Opracowano szereg odpornych na wodę, hydrofobowych i obojętnych cieczy jonowych; należą do nich tetrafluoroborany, heksafluorofosforany i azotany pirydyniowe, a zwłaszcza 1-butylo-3-metyloimidazoliowe (skrót: [bmim][BF₄]) i [bmim][PF₆]). Rozpuszczają one wiele związków organicznych, lecz nie rozpuszczają alkanów i alkiloaromatów, tworząc z nimi i z wodą układy trójfazowe. Stwarza to obiecujące perspektywy dla prowadzenia wielu „czystych” syntez. Wskazuje się np., że produkty reakcji, prowadzonej w cieczy jonowej z udziałem kompleksów metali przejściowych (na ogół drogich), można łatwo wydzielić na drodze ekstrakcji wodą lub rozpuszczalnikiem organicznym, a ciecz jonową z katalizatorem zawrócić do procesu. Istnieją też możliwości oddestylowania lotnych produktów reakcji, co ułatwia prawie zerowa prężność par cieczy jonowych. W cytowanych artykułach przeglądowych podano przykłady reakcji (Dielsa–Aldera, Hecka, uwodornienia i innych) prowadzonych w obojętnych cieczach jonowych.

Trzeba nadmienić, że omawiane media nie doczekały się – jak dotąd – zastosowania w procesach wielkoprzemysłowych. Wskazuje się na ich wysoką cenę, potencjalną toksyczność oraz możliwość niekorzystnego oddziaływania na środowisko naturalne [1]. Niemniej coraz częściej podkreśla się w literaturze przedmiotu – za Seddonem [186] – że ciecze jonowe, jako przykład tzw. „nowych rozpuszczalników” (angielski termin: *neoteric solvents*), zrewolucjonizują w przyszłości wiele dotychczas stosowanych procesów technologicznych.

2.4. PRODUKTY FINALNE

Nowe produkty wprowadzane na rynek winny spełniać 10 zasadę zielonej chemii: po użyciu nie powinny one zalegać trwale w środowisku naturalnym, lecz podlegać degradacji do produktów nieszkodliwych dla ekosystemów, w których się znalazły. Chemik, poszukujący nowych związków o określonych właściwościach, powinien dokonywać wyboru takich struktur chemicznych, które zapewnią, w stopniu maksymalnym, pożądaną efekt przy możliwie minimalnie szkodliwym oddziaływaniu na człowieka i środowisko. Powinien znać mechanizm działania związku; zależność między strukturą a pożądaną właściwością; winien unikać wprowadzenia do cząsteczki ugrupowań, posiadających właściwości toksyczne; winien unikać związków, które się łatwo przedostają do organizmu (np. lotnych), a także związków, których stosowanie wymaga użycia substancji pomocniczych, zwłaszcza lotnych rozpuszczalników [194].

Ocenia się, że w użyciu znajduje się ok. 100000 związków chemicznych, z czego ok. 1500 związków stanowi aż 95% globalnej produkcji światowej [195]. Dążeniem przemysłu chemicznego winno być ograniczanie asortymentu produktów masowych i ich maksymalne wykorzystanie, tj. oparcie na nich produkcji wysoko przetwarzanych chemikaliów (tzw. *fine chemicals*) o wysokiej efektywności użytkowej, co pozwoli na ich mniejsze zużycie [196]. Spośród wielu grup produktów, które – ze względu na masową produkcję – stanowią zagrożenie dla człowieka i środowiska naturalnego, wymienia się najczęściej: polimery i tworzywa syntetyczne (określane zwyczajowo terminem „tworzywa sztuczne”), pestycydy oraz środki czystości i do pielęgnacji ciała (detergenty, środki myjące, kosmetyki).

2.4.1. Polimery i tworzywa syntetyczne

W produkcji polimerów i tworzyw syntetycznych można ostatnio zaobserwować dwie tendencje. Jedna zmierza do uzyskiwania produktów o różnorodnych właściwościach, przy jednoczesnym ograniczaniu asortymentu monomerów, stosowanych do ich wytwarzania. (Obecnie w procesach polimeryzacji stosuje się wiele różnorodnych monomerów; utrudnia to znacznie możliwości recyklingu zużytych tworzyw syntetycznych). Przykładem tej tendencji jest polimeryzacja olefin: etylenu i propylenu (i niektórych dienów) z użyciem katalizatorów metalocenowych. Homogeniczne, jednocentrowe katalizatory metalocenowe są związkami metalu przejściowego (Zr, Ti, Hf) z dwoma ligandami cyklopentadienylowymi (lub ich pochodnymi); te ostatnie są połączone ze sobą mostkami: najczęściej ugrupowaniami C_2H_4 lub $(CH_3)_2Si$ [197]. Dodatek do związków metalocenowych alkiloaluminoksanów, zwłaszcza metyloaluminoksanów $\{[Al(CH_3)_2-O]_x, x = 10-25\}$, pozwala na otrzymanie układów $Cp_2Ti(CH_3)_2-[Al(CH_3)_2-O]_x$, (Cp – reszta cyklopentadienylowa), będących bardzo efektywnymi katalizatorami polimeryzacji etylenu [198]. Zwiększają one ok. 10–100-krotnie wydajność polimeryzacji w porównaniu z katalizato-

rami Zieglera–Natty, co obniża koszty tego procesu poprzez oszczędność surowców i energii [199]. Co ważniejsze, dzięki doborowi odpowiednich ligandów, można zmieniać mikrostrukturę powstałych polimerów poprzez zmianę ich stereo – i regioregularności i kontrolować takie ich parametry, jak: masy cząsteczkowe (i ich rozrzut), temp. zeszklenia, parametry wytrzymałościowe, przezroczystość i in. [200]. Jest to znaczący postęp, który spowodował, że produkcja polietylenu (jego odmian, w tym liniowego polietylenu małej gęstości: LLDPE), polipropylenu, kopolimerów polietylen – polipropylen i niektórych terpolimerów opartych o etylen i propylen, wzrosła z 43 mln t w 1990 r. do 66 mln t w 1997 r., a prognoza na 2005 r. przewiduje wzrost tych polimerów do ok. 100 mln t, co będzie odpowiadać ok. 45% światowej produkcji wszystkich polimerów i tworzyw syntetycznych [196].

Obserwuje się przykłady zastępowania przez nowe poliolefiny polimerów, otrzymywanych z bardziej kosztownych i mniej przyjaznych środowisku naturalnemu monomerów. Takim tworzywem jest np. poli(chlorek winylu) (PCW), budzący coraz większą niechęć społeczeństw. Obserwuje się powolne wypieranie PCW przez poliolefiny [196]; podobny los czeka takie polimery, jak: poliwęglany, poliamidy, poliazirydiny, czy poliimidy, których otrzymywanie wymaga stosowania monomerów materiał- i energochłonnych [196, 199]. Zaletą poliolefin, z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego, jest ich skład chemiczny: są one zbudowane wyłącznie z węgla i wodoru. Pozwala to na: (i) łatwiejszy recykling mechaniczny zużytych tworzyw, (ii) łatwiejsze przetwarzanie do wyjściowych surowców (na drodze depolimeryzacji, pyrolizy, uwodornienia), (iii) lepszy odzysk energii w procesach spalania, które ponadto nie emitują do atmosfery – poza CO₂ i H₂O – innych gazowych produktów. Wreszcie w procesach otrzymywania „metalocenowych” poliolefin następuje znaczna redukcja odpadów i mniejsze zużycie energii [201].

Druga tendencja znajduje wyraz w syntezie i wprowadzaniu na rynek polimerów, ulegających degradacji w środowisku naturalnym. Wyróżnia się cztery grupy takich polimerów: biodegradowalne, fotodegradowalne, podlegające utleniającej degradacji i hydrolitycznej degradacji [202]. Wprowadzanie na rynek takich polimerów przebiega dość opornie z dwóch, wydaje się, powodów. Z jednej strony istotną rolę odgrywa cena takich polimerów, która w wielu przypadkach nie jest konkurencyjna w stosunku do użytkowanych aktualnie tworzyw. Z drugiej strony, co podkreśla Swift [202], brak jest precyzyjnych i akceptowanych definicji polimerów degradowalnych oraz metod ilościowej oceny ich degradacji w środowisku naturalnym. Ostatecznym miernikiem degradacji polimerów jest ich podatność na biodegradację, obejmująca również produkty ich degradacji utleniającej, hydrolitycznej i fotodegradacji. Warunek pełnej biodegradacji winny w szczególności spełniać polimery rozpuszczalne w wodzie ze względu na konieczność ochrony naturalnych zbiorników wód.

Pojawiły się ostatnio rozpuszczalne w wodzie polimery, które z powodzeniem zastępują stosowane dotąd polimery, trudno ulegające biodegradacji. Przykładem mogą być poli(asparaginy) LVII, które wypierają stosowane w wielu sektorach gospodarki sole kwasu poli(akrylowego), nie ulegające biodegradacji w dostatecz-

nym stopniu. Obok wymienionej już technologii koncernu Bayer otrzymywania poli(asparaginianów) (schemat 19), na uwagę zasługują syntezy zrealizowane przez firmę Donlar (USA); otrzymuje ona poli(asparaginiany) w reakcji bezwodnika maleinowego z amoniakiem [203], bądź na drodze termicznej polikondensacji kwasu asparaginowego do poli(iminobursztynianu), z którego, w reakcji hydrolizy zasadowej, uzyskuje się poli(asparaginiany) [204]. W procesach tych nie stosuje się rozpuszczalników organicznych, a jedynym produktem ubocznym jest woda. Wielostronne badania poli(asparaginianów) wykazały, że posiadają one właściwości co najmniej takie same lub lepsze, niż powszechnie dotąd stosowane poli(akrylany).

2.4.2. Pestycydy

Zwiększenie produkcji zdrowej żywności stanowi podstawowy wymóg zrównoważonego rozwoju, który – zgodnie z pierwszą zasadą tzw. „Deklaracji Rio” – powinien zapewnić człowiekowi zdrowe i twórcze życie w harmonii z naturą [205]. Problem dostatecznej ilości zdrowej żywności jest stale aktualny. Z jednej bowiem strony znaczna część populacji ludzkiej jest dotknięta klęską głodu, a z drugiej obserwuje się jej przyrost (prognozuje się, że w 2050 r. liczba ludności może wynosić 8–9 miliardów [196]). Jednym ze sposobów zwiększenia produkcji żywności jest stosowanie pestycydów, tj. chemicznych środków ochrony roślin. Pestycydy zwalczają szkodniki (owady, chwasty, grzyby, bakterie, wirusy), obniżające wydajność plonów z upraw oraz powodujące psucie zebranych płodów [206]. Związki te powinny działać selektywnie na określony organizm i nie wykazywać toksyczności względem pozostałych organizmów; ponadto ich pozostałości w środowisku nie powinny ulegać bioakumulacji, lecz możliwie szybkiej degradacji do produktów nieszkodliwych. Dotyczy to zarówno substancji aktywnej jak i środków pomocniczych, zawartych w formułacjach użytkowych. Jest to trudny do spełnienia wymóg, toteż sektor przemysłowej syntezy pestycydów jest jedną z tych brań przemysłu chemicznego, w której prowadzi się intensywne badania podstawowe, poszukujące związków chemicznych, zdolne do sprostania ciągle nowym wyzwaniom, stawianym temu przemysłowi zarówno przez przyrodę, jak i przez coraz to ostrzejsze regulacje prawne, służące bezpieczeństwu ludzi i środowiska naturalnego. Stosowanie pestycydów jest też narażone na różne fobie społeczeństw, podsycane nierzetelną oceną skutków ich stosowania przez nieodpowiedzialnych ekologów [207].

Zielona chemia, poszukująca bezpiecznych produktów chemicznych, koncentruje również uwagę na wprowadzaniu nowych pestycydów do praktyki agrochemicznej. Nie jest przypadkiem, że spośród 6 nagród, przyznanych przez EPA w kategorii „bezpieczne chemikalia”, aż 5 dotyczyło pestycydów [208]. W tabeli 3 podano nazwy, skład chemiczny i zastosowania nagrodzonych preparatów. Zwraca uwagę wyróżnienie nagrodą firmy Dow AgroSciences (USA) za wprowadzenie do praktyki naturalnego insektycydu o nazwie „Spinosad” [209]. Jest on przedstawicielem nowej grupy tzw. biopestycydów, tj. produktów naturalnych (w tym i organizmów),

służących zwalczaniu szkodników upraw [210]. Są one – jak na razie – stosowane do niszczenia szkodników wyspecjalizowanych upraw i nie stanowią konkurencji ekonomicznej dla potężnego przemysłu syntetycznych pestycydów, których wartość rynkową, np. w 1998 r., oceniano na ok. 32 miliardy US\$. Niemniej uważa się, że będą one zyskiwały na znaczeniu, gdyż są selektywne w działaniu i nieszkodliwe dla ssaków i środowiska naturalnego; na razie stosuje się ok. 50 biopestycydów a ich wartość nie przekracza ok. 1% wartości pestycydów syntetycznych [210].

Tabela 3. Nowe pestycydy wyróżnione nagrodą przez Agencję Ochrony Środowiska (USA) [208]

Nazwa preparatu Producent	Budowa chemiczna substancji czynnej ^{a)}	Właściwości	Zastosowanie
Sea-Nine Rohm and Haas Comp.	4,5-dichloro-2-n-oktylo-4-izotiazolino-3-on	ulega szybko degradacji w wodzie morskiej i osadach dennych; zastępuje toksyczny tlenek tributylowocyny	środek przeciwporostowy; niszczy porosty na powierzchniach statków, kutrów, itp. środków transportu
THPS Biocide Albright & Wilson Americas	siarczan tetrakis(hydroksymetylo)fosfoniowy	ulega degradacji na drodze utlenienia, hydrolyzy, foto- i biodegradacji; nie ulega bioeliminacji	biocyd: niszczy mikroorganizmy w przemysłowych instalacjach chłodniczych, zbiornikach wód poprocesowych, itp.
CONFIRM™ Rohm and Haas Comp.	N-tert-butylo-N'-(4-etylobenzoilo)-3,5-dimetylofenylohydrazyd	przyspiesza przepoczwarczenie larw, powodując ich śmierć; mniej toksyczny dla ssaków, ptaków i pożytecznych owadów, niż inne insektycydy	selektywny insektycyd; zwalcza larwy niszczące uprawy ryżu, warzyw, orzechów, winorośli oraz lasy
Spinosad Dow AgroSciences	mieszanina makrocyclicznych laktonów: spinosyny A i D (A:D = 65-95 : 35-5); II-rzęd. metabolit grzyba <i>Saccharopolyspora spinosa</i>	posiada właściwości neurotoksyczne: powoduje paraliż i śmierć insektycydu; nie ulega bioakumulacji i jest mało toksyczny dla ssaków i ptaków	insektycyd; zwalcza nicienie, chrząszcze, muchy, pchły, i in.
Sentricon Dow AgroSciences	1-[3,5-dichloro-4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoksy)fenylo]-3-(2,6-difluorobenzoilo)-mocznik („hexaflumuron”)	system zwalczania kolonii termitów; nieszkodliwy dla człowieka i środowiska naturalnego	insektycyd systemiczny

^{a)} Nomenklatura związków chemicznych według: The Pesticide Manual, Eleven Ed., C. D. S. Tomlin (red.), British Crop Protection Council, Farnham (UK), 1997.

2.4.3. Surfaktanty

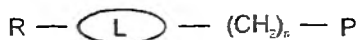
Rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństw [195] nie pozostaje obojętna na jeszcze jedną grupę produktów – na surfaktanty i detergenty. Surfaktantami są nazywane związki amfifilowe, posiadające zdolność adsorbowania się na garnicach faz: ciecz-gaz, ciecz-ciecz i ciecz-ciało stałe, oraz, po przekroczeniu określonego

stężenia w roztworze (zazwyczaj wodnym), do samorzutnej agregacji w agregaty, dzięki czemu roztwór staje się roztworem koloidalnym. Te właściwości surfaktantów sprawiły, że znalazły one rozliczne zastosowania a ich światowa produkcja w połowie lat 90. przekroczyła 8 mln t/r i zbliżyła się do produkcji mydeł, szacowanej na ok. 9 mln t/r [211]. Ocenia się, że ok. 60% produkowanych surfaktantów zużywają gospodarstwa domowe i instytucje użyteczności publicznej w postaci detergentów i różnorodnych środków czystości oraz środków do pielęgnacji ciała (kosmetyków); pozostałe 40% znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu oraz w rolnictwie (formulacje pestycydowe, higiena zwierząt) i przemyśle spożywczym. Trudno sobie dziś wyobrazić życie społeczeństw bez tej grupy wyrobów przemysłu chemicznego.

Surfaktantom stawia się ostre wymogi braku toksyczności względem ludzi i ssaków oraz małego ryzyka dla bioceny wodnej, ponieważ trafiają one, po użyciu, najczęściej do naturalnych zbiorników wód, w których powinny ulec eliminacji w procesach biodegradacji. O ile brak toksyczności względem ssaków był warunkiem wstępnym ich dopuszczenia do użycia i, można przyjąć, został spełniony, o tyle ich podatność na biodegradację stanowiła problem, który dał znać o sobie z początkiem lat 60., kiedy to w wielu rzekach, ujęciach wód, kanałach i śluzach pojawiły się w USA, Kanadzie i Europie Zachodniej góry piany. Było to skutkiem niedostatecznej biodegradacji alkilobenzenosulfonianów (aktywnych składników detergentów), zawierających rozgałęziony łańcuch dodecyłowy, ponieważ benzen alkilowano w owych czasach tzw. tetramerem propylenu. Przemysł produkujący surfaktanty podjął ogromny wysiłek w celu opracowania takich związków, które by podlegały biodegradacji w stopniu, przekraczającym co najmniej 80% biodegradacji wstępnej i 60–70% biodegradacji całkowitej. Zainteresowanych tą problematyką odsyłam do opracowań monograficznych [212–214].

Na przełomie lat 80. pojawiły się prace dotyczące syntezy i oceny właściwości dwóch nowych grup surfaktantów, przyjaznych środowisku naturalnemu. Jedną z nich stanowią tzw. „surfaktanty cukrowe”: alkilopoliglikozydy, *N*-alkanoilo-*N*-metyloglukaminy i *N*-alkilaldonoamidy; zostały one pokrótce omówione w rozdz. 2.1. niniejszej pracy, a bardziej wyczerpujące informacje można znaleźć w pracach przeglądowych [215–217]. Drugą grupę stanowią surfaktanty, nazwane chemodegradowalnymi [218]; ich strukturę ogólną przedstawia wzór CVII na rys. 6 (w literaturze są one nazywane jeszcze często: *hydrolyzable*, *cleavable*, *destructible*, *splittable surfactants*). Jak wynika ze wzoru CVII, są to związki, zawierające w cząsteczce, pomiędzy fragmentem hydrofobowym (R) i hydrofilowym (P), celowo wprowadzone ugrupowanie (L), podatne na reakcje chemiczne w środowisku wodnym, dzięki czemu można je, po użyciu, rozłożyć na produkty, nie wykazujące aktywności powierzchniowej i ulegające łatwiej biodegradacji (zarówno wstępnej jak i całkowitej) lub bioeliminacji, aniżeli wyjściowy surfaktant. Ponadto, po utracie aktywności powierzchniowej, następuje utrata takich właściwości roztworów tych surfaktantów, jak: pienienie i emulgowanie, a to w sposób istotny ułatwia procesy rozdziału mieszanin (np. produktów od środowiska reakcji – operacji często występu-

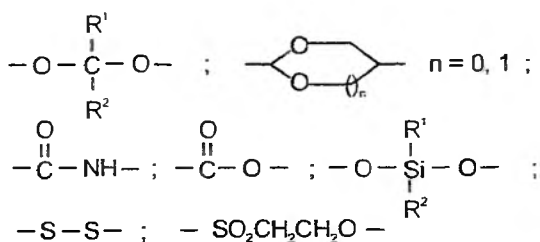
jących w syntezie organicznej). Spośród grup labilnych, największą uwagę skupiły: ugrupowanie estrowe, wykorzystane praktycznie w IV-rzęd. solach amoniowych (są to tzw. „esterquaty”), stosowanych powszechnie począwszy od lat 90. w płynach do zmiękczenia tkanin [219] oraz ugrupowanie acetalowe.



CVII

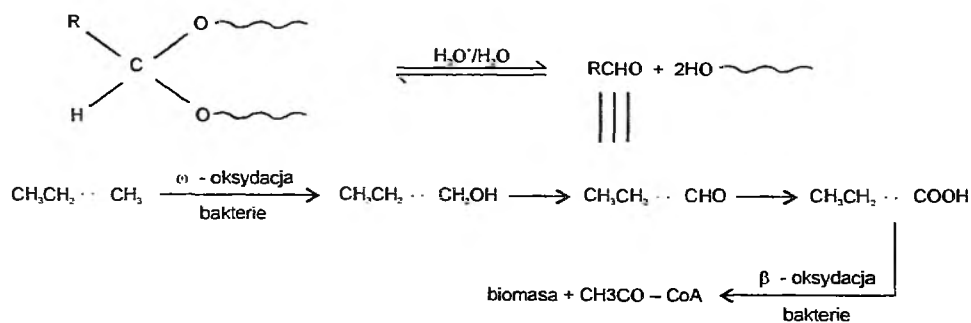
R - alkil, aralkil,
L - grupa reaktywna,
P - grupa polarna (hydrofilowa),

L:



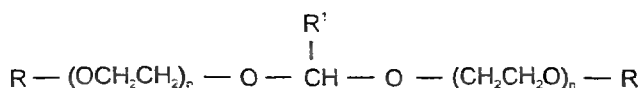
Rys. 6. Chemodegradowalne surfaktanty

Acetale (ketale) powstają, jak wiadomo, w katalizowanej kwasami reakcji aldehydów (ketonów) z alkoholami mono- i/lub wielowodorotlenowymi [220]. Reakcja ta jest reakcją odwracalną, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia biodegradacji surfaktantów acetalowych. Schemat 36 pokazuje, że przebiegający w przyrodzie mechanizm degradacji węglowodorów przez bakterie polega na ω-oksydacji końcowej grupy metylowej i prowadzi – poprzez alkohol i aldehyd – do kwasu karboksylowego, a ten, w procesie β-oksydacji, ulega degradacji do acetylo-CoA [221].



Schemat 36

Powstający w reakcji hydrolizy acetalu aldehyd staje się „naturalnym” produktem przemiany metabolicznej węglowodoru w komórce mikroorganizmu, co winno ułatwić procesy biodegradacji acetalowych surfaktantów. W istocie, praca Ono i in. [222] wydaje się potwierdzać to oczekiwanie; pokazano w niej, że powierzchniowo aktywne pochodne 1,3-dioksolanu ulegają biodegradacji podobnie szybko, jak laurynian sodu (mydło) i znacznie szybciej, niż dodecylobenzenosulfonian sodu (aktywny składnik prawie wszystkich detergentów).

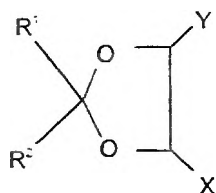


R = H, CH₃ ÷ C₄H₉

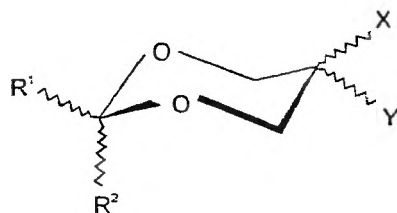
R' = alkil (CH₃ ÷ C₄H₉)

n = 1 ÷ 20

CVIII



CIX a-c



CX a-f

R' = alkil, aralkil, alkoksyl

R² = H, alkil

a: X = CH₂O(CH₂CH₂O)_nH

Y = H

n = 1 ÷ 20

b: X = (CH₂)_nN(R¹R²R³)Z

Z = Cl, Br, J, H₂SO₄, CH₃SO₃

Y = H, C_nH_{2n+1}

n = 1 ÷ 8

c: X = COONa, (CH₂)_nCOONa

Y = H, CH₃, COONa

R' = alkil, alkenyl

R² = H, alkil

a: X = Y = CH₂O(CH₂CH₂O)_nH

b: X = CH₃, C₂H₅, Y = CH₂O(CH₂CH₂O)_nH

c: X = H, CH₃, Y = CH₂OSO₃Na

d: X = H, Y = OSO₃Na

e: X = H, Y = O(CH₂)₃SO₃Na

f: X = CH₃, Y = COOH(Na)

Rys. 7. Surfaktanty acetalowe: CVIII – acetale liniowe; CIX – pochodne 1,3-dioksolanu; CX – pochodne 1,3-dioksanu

Na rys. 7 przedstawiono struktury surfaktantów acetalowych. Acetale liniowe CVIII, poza przykładami podanymi przez Ono i in. [223], należą do niejonowych surfaktantów [224]. Mogą one znaleźć zastosowanie jako składniki mało pieniących środków płuczających. Znacznie większą uwagę skupiły pochodne 1,3-dioksolanu CIX i 1,3-dioksanu CX. Synteza tych cyklicznych acetalu z aldehydów lub ketonów oraz z trioli (np. gliceryny lub 1,1,1-tris(hydroksymetylo)propanu) pozwala

na łatwe uzyskanie produktów, zawierających wolną, reaktywną grupę hydroksylową, a jedynym produktem ubocznym tej reakcji jest woda. Wolna grupa hydroksylowa umożliwiła syntezę zarówno jonowych, jak i niejonowych surfaktantów (patrz podstawniki X i Y w CIX i CX). I chociaż prace nad acetalowymi surfaktantami powstawały w ośrodkach akademickich w USA, Japonii i w Polsce, to zwróciły one uwagę przemysłu. W połowie lat 90. Union Carbide Corp. uruchomiła produkcję niejonowych surfaktantów acetalowych, poddając reakcji mieszaninę tzw. acetalu gliceryny (*cis*- i *trans*-2-alkilo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanów i *cis*- i *trans*-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów) z oksiranem (tlenkiem etylenu) [225].

Szczegóły, dotyczące syntezy i właściwości acetalowych surfaktantów są zawarte w opracowaniach monograficznych i przeglądowych [11, 214, 226–228]. Surfaktanty te wydają się być perspektywiczne, ponieważ: (i) baza surowcowa do ich produkcji jest łatwo dostępna, zarówno jeśli chodzi o długołańcuchowe aldehydy jak i poliole, (ii) ich synteza spełnia w znacznym stopniu zasadę oszczędności atomów oraz (iii) łatwo je chemicznie degradować (hydrolizować) do produktów, ulegających szybko biodegradacji w środowisku naturalnym.

3. UWAGI KOŃCOWE

Zrównoważony rozwój cywilizacji w XXI w. musi być postrzegany w wymiarze społecznym, ekonomicznym i ekologicznym [195, 196]. Chemia jako nauka ścisła oraz wyrastające z jej badań podstawowych programy zielonej chemii powinny, i mogą, wnieść istotny wkład do zrównoważonego rozwoju ludzkości poprzez: opracowywanie i wdrażanie do przemysłu nowych metod oszczędnego przetwarzania surowców naturalnych, racjonalne wykorzystywanie nowych źródeł energii, redukcję emisji szkodliwych dla środowiska odpadów gazowych, ciekłych i stałych, oraz dostarczanie nowych, bezpiecznych dla człowieka i środowiska, produktów [229]. Uważa się, że istotną rolę w rozwoju nowych metod syntezy, spełniających zasady zielonej chemii, będą nadal odgrywały: kataliza [197, 230, 231] oraz zasada oszczędności atomów [46, 47]. Kataliza spełnia ponadto ważną rolę w procesach usuwania lub redukcji zanieczyszczeń środowiska naturalnego [232]. Będzie kontynuowane wdrażanie do praktyki przemysłowej nowych katalizatorów (np. biokatalizatorów [230], heteropolikwasów [233] oraz katalizatorów opartych na mezoporowatych sitach molekularnych [234]). Poszukiwane będą nowe, bardziej przyjazne środowisku naturalnemu procesy utleniania [235]. Oczekuje się dalszego rozwoju metod syntezy organicznej bez użycia rozpuszczalników [236]; reakcje takie są coraz częściej wspomagane fotochemicznie [237] lub promieniowaniem mikrofalowym [238, 239].

Tych kilka przykładów nie wyczerpuje możliwości zielonej chemii. Panuje też zgodność poglądów, że nie jest ona w stanie rozwiązać wszystkich problemów, związanych z ochroną środowiska naturalnego. Nowe zadania wyrastają przed inżynierią chemiczną i procesową [240]. Ważną rolę w rozdziale i oczyszczaniu ga-

zów, oczyszczaniu i osuszaniu powietrza, odzysku lotnych rozpuszczalników, oczyszczaniu ścieków, uzdatnianiu wody do celów spożywczych, coraz częściej spełniają procesy, wykorzystujące zjawisko adsorpcji [241]. Społeczność polskich chemików – technologów wydaje się być świadoma wszystkich tych zadań, przed jakimi stoi przemysł chemiczny u progu XXI w.; wyrazem tego był III Kongres Technologii Chemicznej (Gliwice, 2000 r.), którego obrady odbywały się pod hasłem: „Technologia chemiczna na przełomie wieków”.

Niniejszy artykuł pragnę zakończyć uwagą na temat edukacyjnej roli zielonej chemii. Rozpatruje się ją w dwóch aspektach: kształcenia chemików, zwłaszcza na poziomie akademickim, oraz edukacji społeczeństw. Edukacyjna misja zielonej chemii jest mocno podkreślana, szczególnie w USA. W coraz liczniejszych uniwersytetach amerykańskich wprowadza się do programów studiów chemicznych kursy, poświęcone zielonej chemii [242]; do programów ćwiczeń laboratoryjnych z chemii organicznej wprowadza się nowe metody syntez związków, otrzymywanych dotąd tradycyjnymi metodami [118, 243], a w MIT uruchomiono studia doktoranckie poświęcone zielonej chemii [1]. Aktywną działalność wydawniczą, promującą zasady i osiągnięcia zielonej chemii, prowadzi Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne [244].

Dużą wagę przywiązuje się do działalności popularyzatorskiej, promującej osiągnięcia zielonej chemii. Postuluje się, że winna ona obejmować, poza szkolnictwem, niemałą rzeszę pracowników przemysłu chemicznego, zwłaszcza kadrę inżynierską, a także pracowników, zajmujących się szeroko rozumianą dystrybucją produktów chemicznych, gdyż to oni docierają do odbiorców tych produktów (towarów) [1,2]. Można mieć nadzieję, że tak pojęta działalność edukacyjna będzie się przyczyniać do upowszechniania osiągnięć chemii i ukaże jej służebną rolę wobec społeczeństwa, a także, że społeczeństwa staną się bardziej odporne na najróżniejsze kłamstwa ekologiczne, tak dobitnie obnażone ostatnio na łamach Wiadomości Chemicznych [207].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] S.K. Ritter, Chem. Eng. News, 2001, **79** (29), 27.
- [2] P. Tundo, P.T. Anastas, D. StC. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff, W. Tumas, Pure Appl. Chem., 2000, **72**, 1207.
- [3] D.L. Hjeresen, P.T. Anastas, S. Wang, M. Kirchoff, Environ. Sci. Technol., 2001, **35**, 114A.
- [4] www.epa.gov/greenchemistry/index.htm
- [5] www.lanl.gov/greenchemistry
- [6] S.K. Ritter, Chem. Eng. News, 2001, **79** (25), 10.
- [7] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1998.
- [8] P.T. Anastas, T.C. Williamson, D.L. Hjeresen, J.J. Breen, Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 116.
- [9] World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1987.

- [10] M. Taniewski, *Przemysłowa synteza organiczna. Kierunki rozwoju*, Wyd. 2 zmienione, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999, s. 24.
- [11] B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 1998, **52**, 175.
- [12] J. Marcinkiewicz, W. Zwierzykowski, *ibid.*, 1989, **43**, 159.
- [13] H. Bagmann, M. Buehler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 41.
- [14] J.J. Lewis, [w:] *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*, N.M. van Os (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1998, s. 247.
- [15] M. Yalpani, D.E. Brooks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1988, **23**, 1395.
- [16] H. Kelkenberg, *Tenside Surf. Det.*, 1988, **25**, 8.
- [17] S & D News, *Inform.*, 1997, **8**, 40.
- [18] Y.-P. Zhu, M.J. Rosen, P.K. Vinson, W. Morrall, *J. Surfact. Deterg.*, 1999, **2**, 357.
- [19] J.E.K. Hildreth, *Biochem. J.*, 1982, **207**, 363.
- [20] M. Stalmans, E. Matthijs, E. Weeg, S. Morris, J., *SÖFW – J.*, 1993, **119**, 794.
- [21] T.J. Williams, N.R. Plessas, L.J. Goldstein, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1979, **195**, 145.
- [22] L. Syper, K.A. Wilk, A. Sokolowski, B. Burczyk, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1998, **110**, 199.
- [23] B. Pfannmüller, W. Welte, *Chem. Phys. Lipids*, 1985, **37**, 227.
- [24] B. Burczyk, K.A. Wilk, A. Sokolowski, L. Syper, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **240**, 552.
- [25] I. Maliszewska, K.A. Wilk, B. Burczyk, L. Syper, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 2001, **118**, 172.
- [26] R. Garelli – Calvet, F. Brisset, I. Rico, A. Lattes, *Synth. Commun.*, 1993, **23**, 35.
- [27] K.A. Wilk, L. Syper, B. Burczyk, A. Sokolowski, B. Domagalska, *J. Surfact. Deterg.*, 2000, **3**, 185.
- [28] C.B.A. Briggs, I.M. Newington, A.R. Pit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 379.
- [29] W. von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 1329.
- [30] E. Fischer, *Chem. Ber.*, 1895, **28**, 1145.
- [31] M. Biermann, K. Schmid, P. Schulz, *Starch/Stärke*, 1993, **45**, 281.
- [32] J. Steber, W. Guhl, N. Stelter, F.R. Schroeder, *Tenside Surf. Det.*, 1995, **32**, 515.
- [33] P. Busch, H. Hensen, H. Tasmann, *ibid.*, 1993, **30**, 116.
- [34] K. Holmberg (red.), *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, M. Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1998, s. iii.
- [35] L. Ember, *Chem. Eng. News*, 1989, **67** (27), 23.
- [36] R. Dagani, *ibid.*, 1999, **77** (27), 30.
- [37] V.S. Chang, B. Burr, M. Holtzapfle, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1997, **63–65**, 3.
- [38] S.L. Wilkinson, *Chem. Eng. News*, 1997, **75** (31), 35.
- [39] H.G.W. Leuenberger, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 753.
- [40] K. Faber (red.), *Biotransformations. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol. 63, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1999.
- [41] L.C. Webster, P.T. Anastas, T.C. Williamson, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington, D. C., 1996, s. 198.; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [42] C. Divne, J. Stahlberg, T. Reinikainen, L. Ruohonen, G. Pettersson, J.K.C. Knowles, T.T. Teeri, T.A. Jones, *Nature*, 1994, **265**, 524.
- [43] C.R. Waldron, C.A. Becker-Vallone, D.E. Eveleigh, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1986, **24**, 477.
- [44] E.A. Johnson, M. Sakajoh, G. Halliwell, A. Madia, A.L. Demain, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1982, **43**, 1125.
- [45] K.M. Draths, J.W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 399.
- [46] B.M. Trost, *Science*, 1991, **254**, 1471.
- [47] (a) R.A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1233; (b) R.A. Sheldon, *CHEMTECH*, 1994, **24**, 38.
- [48] M. Mąkosza, J. Winiarski, *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**, 282; i piśmiennictwo tam cytowane.

- [49] M.K. Stern, F.D. Hileman, J.K. Bashkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9237.
- [50] L.R. Raber, *Chem. Eng. News*, 1998, **76** (27), 25.
- [51] M.K. Stern, B.K. Cheng, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6883.
- [52] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wyd. 3 zmienione, WNT Warszawa, 2000, t. II, s. 295.
- [53] E. Grzywa, J. Molenda, *op. cit.*, s. 248.
- [54] M.G. Clerici, P. Ingallina, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington D.C., 1996, s.59.
- [55] M.C. White, A.G. Doyle, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7194
- [56] B.J. Walker, J.D. Lipscomb, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2625.
- [57] M. Costas, A.K. Tipton, K. Chen, D.-H. Jo, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6722.
- [58] P. Wende, F.-H. Bernhardt, K. Pflieger, *Eur. J. Biochem.*, 1989, **181**, 189.
- [59] E.N. Jacobsen, [w:] *Catalytic Asymmetric Synthesis*, J. Oima (red.), Wiley-VCH, New York, 1993, s. 159.
- [60] C.P. Horwitz, D.R. Fooksman, L.D. Vuocolo, S.W. Gordon-Wylie, N.J. Cox, T.J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4867.
- [61] A. Ghosh, S.S. Gupta, M.J. Bartos, Y. Hangan, L.D. Vuocolo, B.A. Steinhoff, C.A. Noser, D. Homer, S. Mayer, K. Inderhees, C.P. Horwitz, J. Spatz, A.D. Ryabov, S. Mondal, T.J. Collins, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 113.
- [62] M. Taniewski, *op. cit.*, s. 55.
- [63] E. Grzywa, J. Molenda, *op. cit.*, s.238.
- [64] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science*, 1998, **281**, 1646.
- [65] G. Strukul, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 1198.
- [66] J. Fischer, W. F. Hölderich, *Appl. Catal.A*, 1999, **180**, 435.
- [67] A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valence, *Nature*, 2001, **412**, 423.
- [68] J. Młochowski, L. Sypert, *Wiad. Chem.*, 1990, **44**, 111.
- [69] J. Wasilewski, *Przem. Chem.*, 2001, **80**, 97.
- [70] G.-J. ten Brinks, J.W.C.E. Arends, G. Papadogianakis, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.*, 1998, 2359.
- [71] E. Grzywa, J. Molenda, *op. cit.*, s. 227.
- [72] C. Döbler, G. Mehlretter, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 3026.
- [73] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, 2001, 461.
- [74] K. Nakagawa, T. Tsuji, *Chem., Pharm., Bull.*, 1963, **11**, 296.
- [75] (a) A. Strecker, *Ann.*, 1850, **75**, 27; 1854, **91**, 349. (b) T. Franczyk, Patent USA 5292936 (1994); (c) P.T. Anastas, J.C. Warner, *op. cit.*, s. 98.
- [76] (a) T. Groth, W. Joentgen, P. Wagner, F. Dobert, E. Wenderoth, T. Roick, Patent USA 6107518 (2000); (b) S.K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2001, **79**(37), 24; (c) G. Boehmke, Patent USA 4839461 (1989).
- [77] W.D. McGhee, T.E. Waldman, Patent USA 5189205 (1993).
- [78] T.E. Waldman, W.D. McGhee, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1994, 957.
- [79] W.D. McGhee, M. Paster, D. Riley, K. Ruettimann, J. Solodar, T. Waldman, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington, D. C., 1996, s. 49.
- [80] H.T. Clarke, E.E. Dreger, [w:] *Org. Syn. Coll.* Vol. I, Wiley and Sons, Inc., New York, 1941, s. 495.
- [81] Z. Wirpsza, [w:] *Chemia Polimerów*, Z. Florjańczyk, S. Penczek (red.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, t. II, s. 265.
- [82] M. Taniewski, *op. cit.*, s. 134.
- [83] T. Skwarski, [w:] *Chemia Polimerów*, Z. Florjańczyk, S. Penczek (red.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, t. II, s. 247.

- [84] K. Komiya, S. Fukuoka, M. Aminaka, K. Hasegawa, H. Hachiya, H. Okamoto, T. Watanabe, H. Yoneda, I. Fukawa, T. Dozono. [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington, D. C., 1996, s. 20.
- [85] J. Wasilewski, B. Tkacz, A. Krueger, B. Krakówka, M. Dejnega, J. Poskrobko, *Pol. J. Chem. Techn.*, 1999, **1**, 45.
- [86] P. Tundo, M. Selva, C.A. Marques. [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington D. C., 1996, s. 81.
- [87] U. Romano, F. Rivetti, N. Di Muzio, Patent USA 4318862 (1979).
- [88] M. MassiMauri, U. Romano, R. Terzi, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 396.
- [89] P. Tundo, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1793.
- [90] M. Mąkosza, *ibid.*, 2000, **72**, 1399.
- [91] P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1989, 1070.
- [92] P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 1300.
- [93] P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, F. Ligorati, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, **27**, 1565.
- [94] D.C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7816.
- [95] S. Otto, J.B.F.N. Engberts, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1365; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [96] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 159.
- [97] C.-J. Li, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2023.
- [98] A. Lubineau, J. Auge, Y. Queneau, *Synthesis*, 1994, 741.
- [99] C.-J. Li, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5643.
- [100] C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley, New York, 1997.
- [101] C.-J. Li, T.-H. Chan, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 11149.
- [102] P. Mastalerz, *Chemia Organiczna*, PWN, Warszawa, 1984, s. 340 - 344.
- [103] J. McMurry, *Chemia Organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000, s. 736; 753.
- [104] P.B. Barbier, *Compt. Rend.*, 1889, **128**, 110.
- [105] V.G. Grignard, *ibid.*, 1890, **130**, 1322.
- [106] T. Huang, S. Venkatraman, Y. Meng, T.V. Nguyen, D. Kort, D. Wang, R. Ding, C.-J. Li, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 1315.
- [107] C. Petrier, C. Dupuy, J.L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 3149.
- [108] C. Petrier, J. Einhorn, J.L. Luche, *ibid.*, 1985, **26**, 1449.
- [109] C.-J. Li, T.-H. Chan, *ibid.*, 1991, **32**, 701.
- [110] S. Araki, S. Jin, Y. Butsugan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, **65**, 1736.
- [111] S. Venkatraman, C.-J. Li, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 781.
- [112] M. Mąkosza, B. Serafinowa, *Rocz. Chem.*, 1965, **39**, 1226.
- [113] M. Mąkosza, W. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 4659.
- [114] M. Mąkosza, M. Fedoryński, *Adv. Catal.*, 1987, **35**, 375.
- [115] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase-Transfer Catalysis*, 3rd Ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1993.
- [116] C.M. Starks, C.L. Liotta, M. Halpern, *Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*, Chapman & Hall, New York, 1994.
- [117] K. Urata, N. Takaishi, *J. Surfact. Deterg.*, 2001, **4**, 191.
- [118] S.M. Reed, J.E. Hutchison, *J. Chem. Educ.*, 2000, **77**, 1627.
- [119] K. Urata, N. Takaishi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **73**, 831.
- [120] (a) E. Kuntz, Patent Francuski 2349563 (1977); (b) E. Kuntz, Patent USA 4248802 (1981); (c) E. Kuntz, *CHEMTECH*, 1987, **17**, 570.
- [121] B. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH*, 1995, **25**, 33.
- [122] E. Grzywa, J. Molenda, *op. cit.*, s. 124-140.
- [123] W.A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1048.

- [124] A. Fukuoka, W. Kosugi, F. Morishita, M. Hirano, L. McCaffrey, W. Henderson, S. Komiyama, *Chem. Commun.*, 1999, 489.
- [125] M.S. Goedheijt, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *ibid.*, 1998, 2431.
- [126] G. Papadogianakis, L. Maat, R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1997, **116**, 179.
- [127] J.M. Gosselin, C. Mercier, *J. Mol. Catal.*, 1990, **63**, L25.
- [128] J.M. Gosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics*, 1991, **10**, 2126.
- [129] P. Genet, E. Blart, M. Savignac, S. Lemeune, J.-M. Paris, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 4189.
- [130] W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1990, **29**, 391.
- [131] Y. Uozumi, T. Watanabe, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 6921.
- [132] (a) R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5518; 5531; (b) R.F. Heck, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 146.
- [133] A.J. Sandee, V.F. Slagt, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Chem. Commun.*, 1999, 1633.
- [134] J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson, *Nature*, 1989, **339**, 454.
- [135] S. Kobayashi, K. Manabe, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1373.
- [136] (a) T. Mukaiyama, K. Narasaka, K. Banno, *Chem. Lett.*, 1973, 1011; (b) T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7503.
- [137] S. Kobayashi, J. Hachiya, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1625.
- [138] S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyamada, *ibid.*, 1997, **38**, 4559.
- [139] R. Zieliński, *Surfaktanty: towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2000, rozdz. 3.
- [140] M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, (red.), *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*, M. Dekker, Inc., New York, 1991.
- [141] K.A. Wilk, *Wiad. Chem.*, 1989, **43**, 229.
- [142] M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 849.
- [143] C.A. Bunton, L. S. Romsted, [w:] *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, P. Kumar, K.L. Mittal (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel, 1999, s. 457.
- [144] K. Holmberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, **51**, 137.
- [145] I. Rico-Lattes, A. Lattes, E. Perez, F. Gonzaga, A. R. Schmitzer, [w:] *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, J. Texter (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel, 2001, s. 337.
- [146] R. Schomäcker, *J. Chem. Res. (S)*, 1991, 92.
- [147] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980, s. 91.
- [148] C.A. Eckert, B.L. Knutson, P.G. Debenedetti, *Nature*, 1996, **383**, 313; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [149] (a) K. Zosel, Patent USA 3806619 (1974); (b) K. Zosel, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1978, **17**, 702.
- [150] T. Wolski, A. Ludwiczuk, *Przem. Chem.*, 2001, **80**, 286.
- [151] B. Skowroński, Z. Mordecka, *ibid.*, 2001, **80**, 521.
- [152] P.G. Jessop, W. Leitner (red.), *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*, Wiley–VCH, Weinheim, 1999.
- [153] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 475.
- [154] A. Baiker, *ibid.*, 1999, **99**, 453.
- [155] (a) J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 543; (b) J.L. Young, J.M. DeSimone, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1357; (c) J.A. Behles, J.M. DeSimone, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 1281; (d) S.L. Wells, J.M. DeSimone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 518.
- [156] M. Poliakkoff, S.M. Howdle, S.G. Kazarian, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, **34**, 1275.
- [157] J.A. Banister, S.M. Howdle, M. Poliakkoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1814

- [158] J.M. DeSimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, *Science*, 1992, **257**, 945.
- [159] J.M. DeSimone, E.E. Maury, Y.Z. Menceloglu, J.B. McClain, T.J. Romack, J.R. Combes, *ibid.*, 1994, **265**, 356.
- [160] R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.*, 1992, **270**, 717.
- [161] T. Carson, S.L. Wells, J.M. DeSimone, [w:] *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, J. Texter (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel, 2001, s. 129.
- [162] Z. Guan, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, 1994, **27**, 5527.
- [163] X. Zhao, R. Watkins, S. Barton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **55**, 733.
- [164] R. Mertsch, B. Wolf, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3289.
- [165] K.P. Johnston, K.L. Harrison, M.J. Clarke, S.M. Howdle, M.P. Heitz, F.K. Bright, C. Carlier, T.W. Randolph, *Science*, 1996, **271**, 624.
- [166] K. Harrison, J. Goveas, K.P. Johnston, E.A. O'Rear, *Langmuir*, 1994, **10**, 3536.
- [167] W. Guo, Z. Li, B.M. Fung, E.A. O'Rear, J. H. Harwell, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 6738.
- [168] Z. Florjańczyk, [w:] *Chemia polimerów*, Z. Florjańczyk, S. Penczek (red.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1997, t. II, s. 145.
- [169] Anon., *Chem. Eng. News*, 2001, **79** (19), 63.
- [170] (a) P.G. Odell, Patent USA 5698665 (1997); (b) P.G. Odell, G.K. Hamer, *Polym. Prepr.*, 1997, **38**, 470.
- [171] D.A. Morgenstern, R.M. LeLacheur, D.K. Morita, S.L. Borkowsky, S. Feng, G.H. Brown, L. Luan, M.F. Gross, M.J. Burk, W. Tumas, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington D. C., 1996, s. 132.
- [172] P.B. Webb, P.C. Marr, A.J. Parsons, H.S. Gidda, S.M. Howdle, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1347.
- [173] G.B. Jacobson, C.T. Lee, Jr., K.P. Johnston, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1201.
- [174] G.B. Jacobson, C.T. Lee, Jr., S.R.P. daRocha, K. P. Johnston, *ibid.*, 1999, **64**, 1207.
- [175] B.H. Hutton, J.M. Perera, F. Grieser, G.W. Stevens, *Colloids Surfaces A*, 2001, **189**, 177.
- [176] Y. Ikushima, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1997, **71–72**, 259.
- [177] K.P. Johnston, J.D. Holmes, G.B. Jacobson, C.T. Lee, G. Li, P. Psathas, M. Z. Yates, [w:] *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, J. Texter (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel, 2001, s. 349.
- [178] P.E. Savage, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 603.
- [179] D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krasumer, T. Richter, M. Jung, H. Vogt, P. Zehner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2999.
- [180] E. Grzywa, J. Molenda, *op. cit.*, s. 233.
- [181] H.P. Lesutis, R. Gläser, C.L. Liotta, C.A. Eckert, *Chem. Commun.*, 1999, 2063.
- [182] P.A. Marrone, T.A. Arias, W.A. Peters, I.W. Tester, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 7013.
- [183] C.M. Carnana, *Chem. Eng. Progr.*, 1995, **91**, 10.
- [184] R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.M. Franck, *Chem. Eng. News*, 1991, **69**(51), 26.
- [185] M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391.
- [186] K.R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, **68**, 351.
- [187] T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
- [188] J. Pernak, *Przem. Chem.*, 2000, **79**, 150.
- [189] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772.
- [190] J. Pernak, [w:] *Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce*, R. Zieliński (red.), Wydawnictwo Instytutu Technologii Drewna, Poznań, 2001, s. 188.
- [191] (a) J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2133; (b) C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2627.
- [192] J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Poźniak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 2379.

- [193] M. Freemantle. *Chem. Eng. News*, 1998, **76** (13), 32.
- [194] P.T. Anastas, J.C. Warner. *op. cit.*, rozdz. 8.
- [195] United Nations Sustainable Development, <http://www.un.org/esa/sustdev/agenda21.htm>.
- [196] M. Eissen, J.O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 414.
- [197] J. Haber, [w:] *Technologia chemiczna na przełomie wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 69.
- [198] W. Kuran, [w:] *Chemia polimerów*. Z. Florjańczyk, S. Penczek (red.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1995, t. I, s. 246.
- [199] W. Kaminsky, *Chemosphere*, 2001, **43**, 33.
- [200] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **196**, 3907.
- [201] U. Romano, F. Garbassi, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1383.
- [202] G. Swift, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1995, **A32**, 641.
- [203] L.P. Koskan, A.R.Y. Meah, Patent USA 5219952 (1993)
- [204] L.P. Koskan, K.C. Low, Patent USA 5116513 (1992).
- [205] *Report of the United Nations Conference on Environment and Development*, Rio de Janeiro, June 1992; <http://www.un.org/esa/sustdev>.
- [206] M.B. Green, G.S. Hartley, T.F. West, *Chemicals for Crop Improvement and Pest Management*, Pergamon Press, Oxford – New York, 1987.
- [207] P. Mastalerz, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 227.
- [208] <http://www.epa.gov/greenchemistry/past.htm>.
- [209] J.K. Moulton, D.A. Pepper, T.J. Denehy, *Pest Manag. Sci.*, 2000, **56**, 842.
- [210] L.G. Copping, J.J. Menn. *ibid.*, 2000, **56**, 651.
- [211] J. Granados, Proc. CESIO 4th World Surfactants Congr., Barcelona, 03.–07. 06. 1996, A. E. P. S. A. T., Barcelona, 1996, Vol. 1. s. 100.
- [212] R.D. Swisher, *Surfactant Biodegradation*, Second Ed., M. Dekker, Inc., New York–Basel, 1987.
- [213] P. Schoeberl, [w:] *Die Tenside*, K. Kosswig, H. Stache (red.), C. Hanser Verlag, Muenchen, 1993, s. 409.
- [214] B. Burczyk, [w:] *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. Hubbard (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel, 2002, s. 724–752.
- [215] W. Von Rybinski, K.-H. Hill, [w:] *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, K. Holmberg (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1998, s. 31.
- [216] A. Lif, M. Hellsten, [w:] *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*, N. M. van Os (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1998, s. 177.
- [217] B. Burczyk [w:] *Technologia chemiczna na przełomie wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 127.
- [218] B. Burczyk, VIIth Intern. Conf. Surface Active Substances, Bad Stuer (G.D.R.), April 22–30, 1988, Central Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences of the G.D.R., Berlin, (G.D.R.), 1988, Preprints Abs., s. 4.
- [219] G. Krüger, D. Boltersdorf, K. Overkempe, [w:] *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, K. Holmberg (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1998, s. 115.
- [220] P. Mastalerz, *op. cit.*, s. 490.
- [221] H.G. Schlegel, *Mikrobiologia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1996, s. 526.
- [222] D. Ono, S. Yamamura, N. Nakamura, T. Takeda, A. Masuyama, Y. Nakatsuji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72**, 853.
- [223] D. Ono, A. Masuyama, T. Tanaka, M. Okahara, *Tenside Surf. Det.*, 1992, **29**, 412.
- [224] (a) B. Burczyk, A. Sokołowski, *Tenside Deterg.*, 1978, **15**, 68; (b) A. Sokołowski, B. Burczyk, *Pol. J. Chem.*, 1979, **53**, 905; (c) A. Sokołowski, B. Burczyk, *ibid.*, 1979, **53**, 412; (d) C. Yue, J.M. Harris, P.-E. Hellberg, K. Bergstroem, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73**, 841.

- [225] (a) R.C. Hoy, A.F. Joseph, *Inform.* 1996, 7, 428; (b) A.F. Joseph, C.M. Wizda, S.W. Kaiser, *Proc. CESIO 5th World Surfactants Congr., Firenze, 29. 05.–2. 06. 2000, Federchimica Assobase–P.I.T.I.O., Milano, 2000, Vol. 1, s. 272.*
- [226] D.A. Jaeger, *Supramol. Chem.*, 1995, 5, 27.
- [227] K. Holmberg, [w:] *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, K. Holmberg (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong, 1998, s. 333.
- [228] A. Piasecki, [w:] *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. Hubbard (red.), M. Dekker, Inc., New York–Basel, 2002, s. 701–723.
- [229] J. Thornton, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 1231.
- [230] M.S. Simmons, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington, D. C., 1996, s. 116.
- [231] P.T. Anastas, M.K. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Appl. Catal. A: General*, 2001, 221, 3.
- [232] J. Haber, *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 1597.
- [233] M. Misono, I. Ono, G. Koyano, A. Aoshima, *ibid.*, 2000, 72, 1305.
- [234] I. Nowak, M. Ziólek, [w:] *Uporządkowane materiały mezoporowate*, Biblioteka Wiad. Chem., Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 2001, s. 5
- [235] P.T. Anastas, J. C. Warner, *op. cit.*, s. 115.
- [236] J.O. Metzger, *Chemosphere*, 2001, 43, 83.
- [237] A. Albini, F. Fagnoni, M. Mella, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1321.
- [238] J. Marquié, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac, J.-R. Desmurs, N. Roques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 1124; i pismienictwo tam cytowane.
- [239] D. Bogdał, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 65.
- [240] A. Burghardt, [w:] *Technologia chemiczna na przełomie wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 33.
- [241] A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, 93, 135.
- [242] A.S. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*, M. Dekker, Inc., New York–Basel, 2001, s. iii.
- [243] (a) D.J. Hjeresen, D.L. Schutt, J.M. Boese, *J. Chem. Educ.*, 2000, 77, 1543; (b) M.W. Warner, G. Succaw, J.E. Hutchison, *Green Chemistry*, 2001, 3, 267.
- [244] (a) S.A. Ware, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 1247; (b) <http://www.chemistry.org/education/green-chem>.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 kwietnia 2002

CHEMIA GAZÓW SZLACHETNYCH

CHEMISTRY OF THE NOBLE GASES

Krzysztof Łyczko

*Zakład Radiochemii, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Ogólna charakterystyka gazów szlachetnych
 2. Halogenki gazów szlachetnych
 - 2.1. Fluorki
 - 2.1.1. Otrzymywanie
 - 2.1.2. Charakter wiązania
 - 2.1.3. Właściwości chemiczne
 - 2.2. Inne halogenki
 3. Związki z tlenem
 - 3.1. Tlenki
 - 3.2. Ksenoniany i nadksenoniany
 - 3.3. Oksofluorki i inne połączenia z tlenem
 4. Związki z innymi niemetalami
 - 4.1. Związki z wiązaniem Xe-N
 - 4.2. Związki z wiązaniem Xe-C
 - 4.3. Związki z wiązaniem Xe-Si, Xe-B i Xe-Cl
 5. Połączenia chemiczne w bardzo niskich temperaturach
 6. Związki z metalami
 - 6.1. Związki z wiązaniem Au-Xe
 - 6.2. Związki z karbonylkami metali przejściowych
- Piśmiennictwo cytowane
-



Mgr Krzysztof Łyczko ukończył studia chemiczne w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Częstochowie w 2000 roku. Jest doktorantem w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Pod kierunkiem doc. dr hab. Aleksandra Bilewicza zajmuje się badaniem wpływu efektu relatywistycznego na własności chemiczne ciężkich pierwiastków.

ABSTRACT

This paper summarizes the present state of knowledge of the chemistry of the noble gases. The methods used for preparation fluorides and other halides of the noble gases and their chemical reactivity are presented. The synthesis and properties of compounds containing Xe-O, Kr-O, Rn-O, Xe-N, Kr-N, Xe-C, Xe-Si, Xe-B and Xe-Cl bonds are described. This review paper also reports on exotic molecules HXY (X = Xe or Kr, and Y is a fragment of a molecule with a large electron affinity, i.e. halide or pseudohalide), which have recently been obtained in solid xenon or krypton matrices. Short-living metal carbonyl complexes containing Xe, Kr or Ar atoms and a compound with Au-Xe bonds are described.

Information on the chemistry of elements 112 and 118, probably similar to the noble gases, is presented.

WSTĘP

Do początku lat 60. XX wieku uważano gazy szlachetne za nieaktywne chemicznie. Dopiero w roku 1962 otrzymano pierwszy związek ksenonu [1]. Wydarzenie to zapoczątkowało rozwój badań nad chemią pierwiastków grupy osiemnastej.

Znany obecnie rzadkie połączenia kryptonu oraz liczne związki ksenonu. Oczekuje się, że równie bogata (a nawet bogatsza) niż chemia ksenonu powinna być chemia radonu – najcięższego pierwiastka w grupie. Badanie radonu jest jednak trudne i ograniczone z powodu nietrwałości jego najdłużej żyjącego izotopu (czas połowicznego rozpadu ^{222}Rn wynosi 3,82 dnia), a tym samym braku możliwości uzyskania go w ilościach wagowych. Dlatego chemia ksenonu jest poznana lepiej niż chemia innych gazów szlachetnych, a liczba otrzymanych związków ksenonu jest największa.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA GAZÓW SZLACHETNYCH

Helowce, czyli He, Ne, Ar, Kr, Xe i Rn, wykazują najmniejszą aktywność chemiczną spośród wszystkich znanych pierwiastków i dlatego określane są nazwą gazy szlachetne. Ich podstawowe właściwości chemiczne i fizyczne przedstawia tabela 1 [2–5].

Tabela 1. Właściwości chemiczne i fizyczne gazów szlachetnych [2–5]

Pierwiastek	Konfiguracja elektronowa	Pierwsza energia jonizacji [eV]	Druga energia jonizacji [eV]	Energia promocji $np^6 \rightarrow np^5(n+1)s^1$ [eV]	Powinowactwo elektronowe [eV]	Temp. wrzenia [°C]	Zawartość objętościowa w atmosferze [% obj.]
He	$1s^2$	24,59	54,42	19,8 ^a	0,077	-268,9	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Ne	$2s^2 2p^6$	21,56	40,96	16,6	-0,40	-246,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Ar	$3s^2 3p^6$	15,76	27,63	11,5	-0,36	-185,9	0,93
Kr	$4s^2 4p^6$	14,00	24,36	9,9	-0,40	-153,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Xe	$5s^2 5p^6$	12,13	20,98	8,3	-0,42	-108,1	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Rn	$6s^2 6p^6$	10,75	18,0 ^b	6,8	—	-62,0	mikroślady

^a Energia promocji $1s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1$

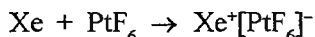
^b Wartość wyznaczona z prostoliniowej zależności energii relatywistycznej najbardziej zewnętrznego orbitalu $np_{1,2}$ od drugiego potencjału jonizacji dla gazów szlachetnych [5]

Z wyjątkiem helu o konfiguracji elektronowej $1s^2$ pozostałe pierwiastki tej grupy wykazują konfigurację elektronową $s^2 p^6$ (tab.1). Helowce mają duże wartości energii jonizacji (większe niż inne pierwiastki w danym okresie), w wyniku czego nie tworzą one trwałych jonów dodatnich. Wykazują ujemne (oprócz He) powinowactwo

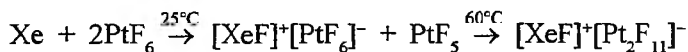
wactwo elektronowe, w wyniku czego nie tworzą anionów. W warunkach normalnych gazy szlachetne występują w postaci atomowej, bowiem nie przyłączają i nie oddają elektronów, a tym samym nie wykazują tendencji do tworzenia wiązań chemicznych. Reaktywność gazów szlachetnych wzrasta ze zmniejszaniem się potencjału jonizacji i ze zmniejszaniem się energii promocii do stanów z niesparowanymi elektronami. Energie jonizacji i promocii maleją w dół grupy (tab.1), a więc i aktywność chemiczna helowców rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka. Niewielką aktywność chemiczną można zaobserwować dopiero dla kryptonu a wyraźnie większą dla ksenonu. Wydaje się, że w przypadku radonu aktywność chemiczna powinna być największa.

Od momentu odkrycia helowców w końcu XIX wieku aż do początku lat sześćdziesiątych XX wieku nie udało się wykryć żadnych reakcji chemicznych, którym ulegałyby gazy szlachetne. Jedynie przy wyładowaniach elektrycznych obserwowano powstawanie bardzo nietrwałych, zazwyczaj zjonizowanych cząsteczek (np. He_2^+ , HeH^+), a w rurach, w których przeprowadzano te eksperymenty, tworzyły się prawdopodobnie związki międzywęzłowe (np. Pt_2He , FeAr) [6]. Wiadomo było również, że wszystkie helowce (oprócz He i Ne) tworzą tzw. klatraty [6, 7], będące specyficznymi układami, w których substancja „gospodarza”, np. hydrochinon, anilina, fenol czy woda, krystalizując zamyka we wnękach swojej sieci przestrzennej obce cząsteczki „gościa”, m.in. gazu szlachetnego. Molekuły „gościa” zostają wówczas uwięzione w sposób mechaniczny bez wytwarzania wiązań chemicznych.

Pierwszy związek gazu szlachetnego został otrzymany przez Bartletta w 1962 roku [1]. Po przeprowadzeniu reakcji O_2 z PtF_6 uzyskano heksafluoroplatinian dioksygenyłu – O_2PtF_6 . Porównując pierwsze potencjały jonizacji ksenonu ($\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^+$ 1170 kJ/mol [6]) i cząsteczki tlenu ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+$ 1177 kJ/mol [6]) Bartlett stwierdził, że analogiczna reakcja powinna również zachodzić dla Xe. Doświadczenia wykazały, że Xe i PtF_6 łatwo reagują ze sobą w temperaturze pokojowej tworząc czerwony proszek [1]:



Potem okazało się, że ta reakcja jest bardziej złożona i że ksenon utlenia się dalej do Xe(II) [2]:



Po tym odkryciu nastąpił szybki rozwój chemii gazów szlachetnych, zwłaszcza ksenonu. Zaobserwowano, że helowce tworzą połączenia z najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami, takimi jak fluor i tlen. Później wykazano, że Xe (czasem Kr) tworzy wiązania również z innymi niemetalami, a nawet z niektórymi metalami. W swych połączeniach gazy szlachetne (przede wszystkim dotyczy to ksenonu) występują na stopniach utlenienia: II, IV, VI, VIII, zgodnie z ogólną regułą przypisującą pierwiastkom grup parzystych parzyste stopnie utlenienia.

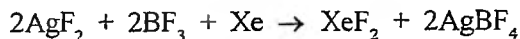
2. HALOGENKI GAZÓW SZLACHETNYCH

2.1. FLUORKI

2.1.1. Otrzymywanie

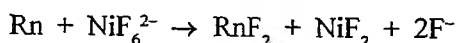
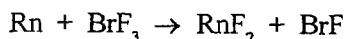
Ksenon reaguje z fluorem podczas ogrzewania mieszaniny tych gazów w wysokiej temperaturze [2, 6]. Zależnie od składu reagentów mogą powstawać trzy różne produkty: XeF_2 , XeF_4 i XeF_6 .

W obecności małych ilości fluoru jako produkt główny powstaje XeF_2 . Wraz ze wzrostem stężenia F_2 tworzy się coraz więcej wyższych fluorków ksenonu. Fluorki ksenonu można również otrzymać innymi metodami. XeF_2 uzyskuje się przez utlenienie Xe za pomocą AgF_2 w roztworze HF w obecności BF_3 [8]:

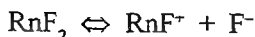


XeF_4 jest najtrudniejszy do zsyntezowania, ponieważ nawet w optymalnych warunkach reakcji jest on zanieczyszczony pozostałymi fluorkami. W warunkach niskiego ciśnienia i niskiej temperatury, podczas reakcji difluorku ditlenu z ksenonem otrzymuje się XeF_4 ze znaczną wydajnością i bardzo wysoką czystością [9]. O_2F_2 przeprowadza początkowo całą ilość Xe w mieszaninę XeF_2 i XeF_4 . Długotrwałe działanie nadmiaru O_2F_2 powoduje dalsze utlenienie Xe(II) do Xe(IV). Nie znaleziono dowodu powstawania w tej reakcji XeF_6 , nawet przy użyciu dużego nadmiaru O_2F_2 w długim okresie czasu. Natomiast pod niskim ciśnieniem ale w wysokiej temperaturze (700–800°C), reakcja Xe z dużym nadmiarem F_2 prowadzi do otrzymania czystego XeF_6 [9]. Fluorki ksenonu są stosunkowo łatwo lotnymi, bezbarwnymi ciałami stałymi. Krypton tworzy fluorek o wzorze KrF_2 i własnościach zbliżonych do difluorku ksenonu. Otrzymuje się go w trakcie fotolizy mieszaniny Kr i F_2 w niskiej temperaturze (–196°C). KrF_2 w warunkach normalnych ulega rozkładowi [10]. Doniesiono też o możliwości istnienia wyższego fluorku kryptonu – KrF_4 [11].

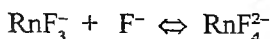
W trakcie ogrzewania mieszaniny Rn i F_2 (400°C) powstaje nielotny difluorek radonu – RnF_2 . Radon może również reagować z gazowym fluorem w temperaturze pokojowej albo z ciekłym F_2 w –195°C [7]. Roztwory difluorku radonu uzyskuje się najłatwiej podczas przeprowadzanej zwykle w niskich temperaturach reakcji Rn z bezwodnymi fluorkami chlorowców, wykazującymi silne własności utleniające i fluorujące np.: ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5 , IF_7 , lub z ich bezwodnymi mieszaninami np.: $\text{HF}-\text{BrF}_3$, $\text{HF}-\text{BrF}_5$, IF_5-BrF_3 , bądź w roztworze K_2NiF_6 w HF [7]:



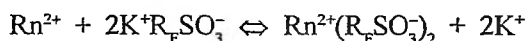
W tego typu roztworach fluorek radonu jest obecny w postaci kationów, powstających w wyniku dysocjacji [7]:



Z kolei w roztworach zawierających mocny elektrolit, np. KF (donor jonów F^-), wcześniejsza dysocjacja może być zahamowana i RnF_2 może tworzyć nawet kompleksy anionowe [7]:



Badania nad elektromigracją potwierdziły tworzenie takich form kationowych i anionowych radonu. Wykazały one, że w czystych roztworach fluorków halogenów radon migruje tylko do katody, natomiast w roztworach nasyconych KF wędruje częściowo do katody a częściowo do anody [7]. Stwierdzono, że kationy radonu wymieniają jony H^+ , Na^+ i K^+ w kolumnach zawierających KPF_6 , NaSbF_6 , Na_3AlF_6 lub żywicę kationowymienną (Nafion) w formie H^+ lub K^+ . Reakcja przebiega zgodnie z równaniem [12]:



(R_f — szkielet fluoroalkilowy żywicy)

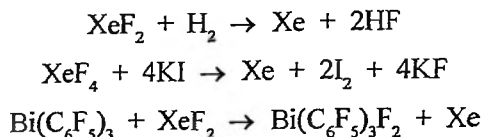
Bezpośrednie oddziaływanie Rn z F_2 prowadzi do otrzymania niższego fluorku radonu – RnF_2 . Jeżeli do mieszaniny reakcyjnej wprowadzi się katalizator (NiF_2) lub donor jonów F^- (NaF) i przeprowadza reakcję w obecności rozpuszczalnika BrF_3 , to najprawdopodobniej otrzymuje się jeden z wyższych fluorków radonu (RnF_4 lub RnF_6) [13].

2.1.2. Charakter wiązania

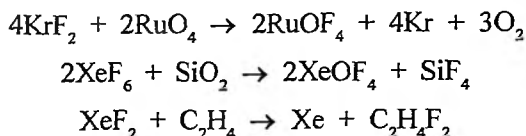
Powstawanie wiązań w trzech fluorkach ksenonu (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6) można tłumaczyć w oparciu o teorię wiązań walencyjnych, według której następuje przeniesienie odpowiedniej liczby elektronów ksenonu z orbitalu 5p na orbital 5d i hybrydyzacja orbitali s, p i d [6]. Ze względu na znaczną różnicę energii między orbitalami 5p i 5d ksenonu przeniesienie elektronów z pierwszego orbitalu na drugi jest znacznie utrudnione. Z tego powodu uważa się, że bardziej prawdopodobna co do tworzenia wiązań staje się interpretacja oparta na teorii orbitali molekularnych, zakładająca istnienie trójcentrowych wiązań czteroelektronowych (3c–4e) [3, 6]. Wszystkie związki gazów szlachetnych są związkami hiperwalencyjnymi (nie spełniającymi reguły oktetu) [14]. Tworzenie wiązań przez gazy szlachetne jest niezwykle trudne, co można tłumaczyć wysokimi energiami zarówno jonizacji, jak i promocji.

2.1.3. Właściwości chemiczne

Fluorki ksenonu i difluorek kryptonu stanowią silne środki utleniające i fluorujące. Reagują z wodorem, utleniają jony Cl^- i I^- odpowiednio do Cl_2 i I_2 , utleniają metale np. Ce(III) do Ce(IV) , Bi(III) do Bi(V) . Przykłady tego typu reakcji pokazują poniższe równania [6, 15]:

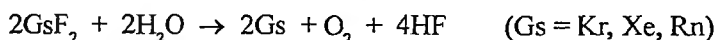


Fluorki gazów szlachetnych działają ponadto fluorująco na różnorodne substancje nieorganiczne i organiczne [6, 16]:

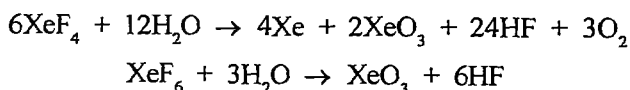


Są one wykorzystywane do fluorowania pierścienia aromatycznego, np. benzenu, toluenu i innych arenów [2]. Stwierdzono, że zdolność do oddawania fluoru maleje w szeregu $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{XeF}_4$ [17]. Difluorek ksenonu jest produktem handlowym szeroko stosowanym w syntezie organicznej, w reakcjach z organicznymi połączeniami zawierającymi atomy halogenów, siarkę, selen, azot, fosfor, arsen, bizmut czy krzem nie tylko w procesach utleniania bądź fluorowania [15].

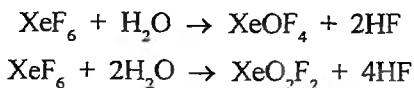
Fluorki gazów szlachetnych wykazują różną skłonność do reagowania z wodą. Difluorki rozkładają się pod wpływem H_2O z wydzieleniem gazu szlachetnego [6,9]:



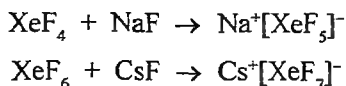
Reakcja zachodzi wolno w roztworach obojętnych i kwaśnych, a znacznie szybciej w roztworach zasadowych. Hydroliza XeF_4 i XeF_6 przebiega gwałtownie, Xe pozostaje jednak w roztworze w postaci tritlenku – XeO_3 [6]:



Podobna reakcja zachodzi najprawdopodobniej także dla wyższego fluorku radonu (RnF_4 lub RnF_6), a jej produktem jest, analogiczny jak dla ksenonu, tritlenek radonu – RnO_3 [13]. W obecności niewielkich ilości wody zachodzi częściowa hydroliza XeF_6 , podczas której powstaje oksotetrafluorek ksenonu – XeOF_4 lub dioksydifluorek ksenonu – XeO_2F_2 [6]:



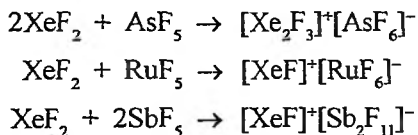
W zależności od środowiska reakcyjnego fluorki ksenonu mogą wchodzić w skład kationu lub anionu. XeF_4 i XeF_6 działają jak kwasy Lewisa reagując z fluorami litowców i innymi donorami jonów F^- (np. NO_2F , NOF [18]), co prowadzi do utworzenia odpowiednich soli zawierających anion fluoroksenonianowy [2]:



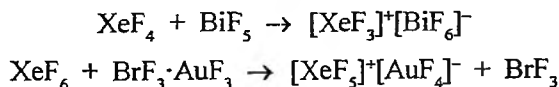
W reakcji słabego donora jonu fluorkowego NO_2F z nadmiarem XeF_6 tworzą się bezbarwne, łatwo sublimujące kryształki $[\text{NO}_2]^+[\text{Xe}_2\text{F}_{13}]^-$ [18]. Ogrzewanie heptafluoroksenonianów prowadzi do powstawania oktafluoroksenonianów, które obok nadksenonianów stanowią jedno z najtrwalszych termicznie połączeń ksenonu (mogą być ogrzewane bez rozkładu nawet do 400°C) [2]:



W obecności silnych kwasów Lewisa difluorek ksenonu i difluorek kryptonu stają się donorami jonu F^- . XeF_2 tworzy kompleksy z pentafluorkami MF_5 ($M = \text{P}$, As , Sb , Nb , Ta , Ru , Os , Rh , Ir , Pt) [6, 19, 20]. Mogą tutaj powstawać trzy typy związków o wzorach $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$, $[\text{XeF}]^+[\text{MF}_6]^-$ i $[\text{XeF}]^+[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$ [6, 19]:

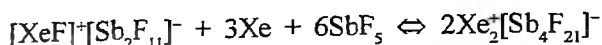


Struktury tego typu kompleksów są pośrednie pomiędzy strukturą jonową a strukturą kowalencyjną z mostkiem fluorkowym. Tego typu mostki występują także w takich jonach jak Xe_2F_3^+ i $\text{M}_2\text{F}_{11}^-$. Również wyższe fluorki ksenonu mogą być donorami jonów F^- [2]:



Znane są ponadto inne podobne związki, np. $[\text{XeF}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ i $[\text{XeF}_3]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ [21] oraz $[\text{XeF}_5]^+[\text{RuF}_6]^-$ i $[\text{XeF}_5]_2^+[\text{PdF}_6]^{2-}$ [20]. W wyniku utleniania $[\text{XeF}_5]^+[\text{AuF}_4]^-$ przy pomocy KrF_2 powstaje $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+[\text{AuF}_6]^-$ [2].

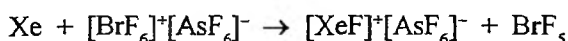
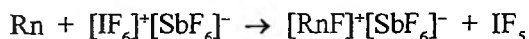
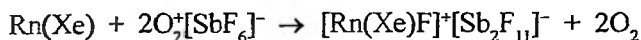
Podczas reakcji żółtego $[\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ z Xe w obecności bezwodnego roztworu HF/SbF_5 powstaje w temperaturze -20°C zielony roztwór zawierający dimeryczny jon ksenonu [22]:



W jeszcze niższych temperaturach wydzielają się zielone kryształki tej substancji. To unikalne wiązanie Xe–Xe jest słabe a jego długość wynosi około 309 pm [22]. Kation Xe_2^+ można otrzymać także poprzez redukcję $[\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ niewielką ilością wody lub metalu (np. Pb lub Hg) [23].

Podobnie jak difluorek ksenonu zachowuje się KrF_2 , który w trakcie ogrzewania z SbF_5 i AsF_5 daje odpowiednio: $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{KrF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{KrF}]^+[\text{AsF}_6]^-$ i $[\text{KrF}]^+[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ [10]. Powyższe formy kationowe kryptonu są mniej trwałe niż analogiczne formy ksenonu.

Najcięższe gazy szlachetne (Rn i Xe) reagują również bezpośrednio z niektórymi silnymi utleniaczami. Radon w temperaturze pokojowej ulega działaniu wielu związków zawierających silnie utleniający kation, taki jak np. ClF_2^+ , BrF_2^+ , BrF_4^+ , BrF_6^+ , O_2^+ , IF_4^+ , IF_6^+ , IF_4^{3+} , N_2F^+ , N_2F_3^+ . Ksenon trudniej ulega utlenieniu niż Rn, ale również reaguje z niektórymi silnymi utleniaczami [7, 24]:



Tego typu związki można stosować do rozdzielania gazów szlachetnych: Rn, Xe i Kr. Jedynie krypton nie ulega ich działaniu. Duże nadzieje wiązano z możliwością wykorzystania tego rodzaju utleniaczy, a zwłaszcza O_2SbF_6 i IF_6SbF_6 [7, 24, 25], do oczyszczania powietrza w kopalniach uranu z silnie radiotoksycznego radonu i produktów jego rozpadu. O_2SbF_6 i inne utleniacze rozkładają się jednak pod wpływem wody i muszą być chronione przed wilgocią. Chemiczne usuwanie Rn i produktów pochodzących z jego rozpadu jest więc kosztowne, dlatego w kopalniach stosuje się tańszą metodę wentylacji.

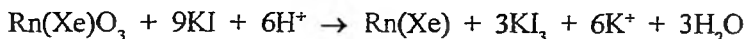
2.2. INNE HALOGENKI

W wyniku prostej reakcji syntezy nie udało się otrzymać innych halogenków gazów szlachetnych, poza fluorkami. Tworzenie się cząsteczek XeCl_2 , XeCl_4 i XeBr_2 zaobserwowano natomiast [26, 27] podczas rozpadu β^- odpowiednich połączeń radioaktywnego izotopu jodu: $^{129}\text{ICl}_2^- \rightarrow ^{129}\text{XeCl}_2$, $^{129}\text{ICl}_4^- \rightarrow ^{129}\text{XeCl}_4$, i $^{129}\text{IBr}_2^- \rightarrow ^{129}\text{XeBr}_2$. Związek XeCl_2 otrzymano również w wyniku fotolizy mieszaniny Xe i Cl_2 [27]. Stwierdzono jednak, że molekuly XeCl_2 wydają się być bardziej kompleksami Xe– Cl_2 (o kształcie litery T) ze słabym wiązaniem van der Waalsa niż liniowymi cząsteczkami Cl–Xe–Cl, jak w przypadku XeF_2 . Identyczne kompleksy stanowią także obserwowane cząsteczki KrCl_2 [28].

3. ZWIĄZKI Z TLENEM

3.1. TLENKI

Rozkład wyższych fluorków ksenonu pod wpływem wody prowadzi do powstania wybuchowego, bezbarwnego tlenku – XeO_3 . Podobnie w przypadku radonu tworzy się RnO_3 . Obecność tych tritlenków może potwierdzać reakcja z roztworem KI w środowisku kwaśnym, w wyniku której powstają radon lub ksenon [13]:



Tritlenki ksenonu i radonu występują w roztworze kwaśnym w formie protonowanej HXe(Rn)O_3^+ , natomiast przy wyższych wartościach pH – w postaci anionowej HXe(Rn)O_4^- [29]. Obecność formy kationowej i anionowej wskazuje na właściwości amfoteryczne obu tlenków. W przeciwieństwie do tritlenku ksenonu, RnO_3 ulega szybkiemu rozkładowi przy $\text{pH} > 6$ [29]. Z nadksenonianów otrzymuje się ponadto tetratlenek ksenonu – XeO_4 – substancję lotną i wybuchową [2, 6].

3.2. KSENONIANY I NADKSENONIANY

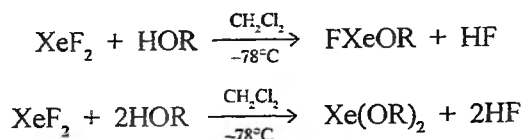
XeO_3 tworzy w roztworach zasadowych jon ksenonianowy HXeO_4^- . Ksenoniany powoli dysproporcjonują w roztworze do Xe(VIII) – nadksenonianów i Xe(0) – wolnego ksenonu [2]:



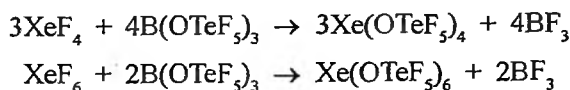
Otrzymano szereg nadksenonianów litowców i berylowców. Należą one do najsilniejszych znanych utleniaczy [2, 6]. Z roztworów jodków, bromków i chlorków wydzielają jod, brom, i chlor. Utleniają również Mn(II) do Mn(VI) i Mn(VII) . Reakcja nadksenonianów ze stężonym H_2SO_4 powoduje wytworzenie tetratlenku ksenonu – XeO_4 [2, 6].

3.3. OKSOFLUORKI I INNE POŁĄCZENIA Z TLENEM

Ksenon tworzy z tlenem pojedyncze lub podwójne wiązania kowalencyjne. Wiązania $\text{Xe}=\text{O}$ występują w tlenkach i oksofluorkach ksenonu (XeOF_4 , XeO_2F_2). XeF_2 reaguje z licznymi mocnymi kwasami o ogólnym wzorze HOR (gdzie $\text{R} = \text{SO}_2\text{F}$, SO_2CF_3 , SO_2CH_3 , COCF_3 , POF_2 , IOF_4 , ClO_3 , SeF_5 , TeF_5 , NO_2), tworząc dość stabilne połączenia w niskich temperaturach. W zależności od proporcji użytego kwasu i difluorku podstawieniu ulegają jeden lub dwa atomy fluoru; powstają wówczas odpowiednio: FXeOR i Xe(OR)_2 [15]:

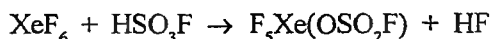


Aby zapobiec powstawaniu niepożądanego HF w wyniku bezpośredniej reakcji kwasu z XeF_2 , powyższe reakcje można przeprowadzać z wykorzystaniem B(OR)_3 zamiast HOR. Związki FXeOSO_2F i $\text{Xe(OSO}_2\text{F)}_2$ otrzymano również w wyniku reakcji XeF_2 z SO_3 [15]. Dla otrzymania połączeń cztero- i sześciowartościowego ksenonu z wiązaniami Xe–O zastosowano $\text{B(OTeF}_5)_3$ oraz wyższe fluorki ksenonu [15]:



Grupa OTeF_5 , będąca silnym akceptorem elektronów, stanowi bardzo stabilne otoczenie dla wyższych stopni utlenienia Xe. Xe(VI) tworzy mniej trwałe ciemnoczerwony $\text{Xe(OTeF}_5)_6$, jedno z nielicznych barwnych połączeń ksenonu [22]. W przypadku kryptonu stwierdzono powstawanie nietrwałego $\text{Kr(OTeF}_5)_2$ [30].

Wyższe fluorki ksenonu mogą również reagować z kwasem fluorosulfonowym, tworząc produkt trwały w temperaturze pokojowej, rozkładający się powyżej 73°C [2]:

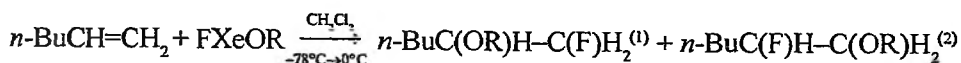


XeOF_4 i XeO_2F_2 , wymieniając atomy fluoru na grupy OTeF_5 , dają odpowiednio $\text{XeO(OTeF}_5)_4$ i $\text{XeO}_2(\text{OTeF}_5)_2$ [15]. W tych połączeniach występują zarówno pojedyncze jak i podwójne wiązania pomiędzy ksenonem i tlenem.

XeF_2 reaguje z *cis*-(HO) $_2$ TeF $_4$ dając żółty, nierozpuszczalny w większości powszechnych rozpuszczalników polimer $(\text{XeO}_2\text{TeF}_4)_n$, który jest trwały do około 80°C . W reakcji *cis*-(HO) $_2$ TeF $_4$ z $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ powstaje połączenie o składzie $[\text{FXe-O-TeF}_4\text{-O-Xe}]^+[\text{AsF}_6]^-$. W wyniku jego rekrytalizacji w bezwodnym HF otrzymuje się kryształki $[\text{HF}\cdot\text{HO-TeF}_4\text{-O-Xe}]^+[\text{AsF}_6]^-$ [31].

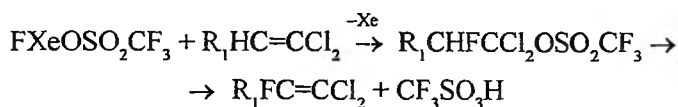
Związki o wzorze $\text{M}[\text{XeOF}_5]$ i $\text{M}[(\text{XeOF}_4)_3\text{F}]$ uzyskuje się w wyniku reakcji XeOF_4 z MF (gdzie $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Me}_4\text{N}^+, \text{NO}^+$) [32]. Oksofluorki oprócz zdolności przyłączania jonów F^- mogą być ponadto donorami anionów fluorkowych, tworząc np. $[\text{XeOF}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ [26] lub $[\text{XeO}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ i $[\text{FO}_2\text{XeFXeO}_2\text{F}]^+[\text{AsF}_6]^-$ (gdzie kation tworzy strukturę z mostkiem fluorkowym) [15].

Związki typu FXeOR znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. Można je wykorzystywać do przyłączania fluoru i grupy OR do nienasyconych węglowodorów alifatycznych i pierścieniowych ($\text{R} = \text{SO}_2\text{F}, \text{SO}_2\text{CF}_3, \text{NO}_2$; *n*-Bu – grupa *n*-butylowa) [15] np.



Powstawanie produktów reakcji alkenów z FXeOR zachodzi zgodnie z regułą Markownikowa (głównym produktem reakcji jest związek ⁽¹⁾). Przyłączenie tego reagentu do alkenu przebiega w dwóch etapach. W pierwszym według mechanizmu addycji elektrofilowej, poprzez tworzenie się karbokationu, następuje przyłączenie do cząsteczki grup OR i FXe. W drugim etapie, w nietrwałym produkcie przejściowym w wyniku mechanizmu podstawienia nukleofilowego S_N2, następuje zastąpienie ksenonu jodem fluorkowym [15].

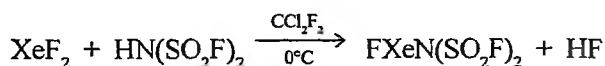
Związki FXeOR można również stosować do zamiany atomu wodoru na fluor w odpowiednich pochodnych alkenów [15]:



4. ZWIĄZKI Z INNYMI NIEMETALAMI

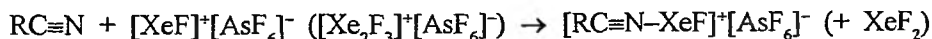
4.1. ZWIĄZKI Z WIĄZANIEM Xe-N

Liczne doświadczenia wykazały, że ksenon tworzy wiązania nie tylko z najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami, czyli fluorem i tlenem, ale także z innymi niemetalami takimi jak azot, węgiel, krzem, bor i chlor. Pierwszym opisanym związkiem z wiązaniem Xe-N jest FXeN(SO₂F)₂ otrzymany w reakcji [33]:

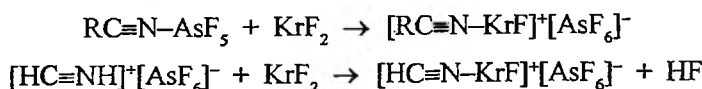


W obecności nadmiaru imidu zaobserwowano również powstawanie Xe[N(SO₂F)₂]₂ [34]. Oprócz tego istnieją inne podobne związki np. [XeN(SO₂F)₂]⁺ i [XeN(SO₂F)₂]₂⁺F⁻ [35]. W wyniku oddziaływania aminy Me₃SiN(SO₂CF₃)₂ z XeF₂ uzyskano natomiast połączenie Xe[N(SO₂CF₃)₂]₂ [15].

Kompleksy [RC≡N-XeF]⁺[AsF₆]⁻ (gdzie R = -H, -CF₃, -C₂F₅, -n-C₃F₇, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂F, -C₆F₅) otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu cyjanowodorowego, odpowiedniego fluoroalkilonitrylu, alkilonitrylu lub arylu w bezwodnym HF lub BrF₃ ze związkami zawierającymi kation XeF⁺ lub Xe₂F₃⁺ [15, 36]:



Podobne kationowe formy uzyskuje się również dla kryptonu. Do tego celu wykorzystuje się jednak KrF₂ [36, 37]:



W powyższych kationach istnieje słabe wiązanie między gazem szlachetnym a azotem. Związki z jonem $[RC\equiv N-KrF]^+$ są mniej trwale od ich analogów ksenonowych. $[XeF^+][AsF_6^-]$ w bezwodnym HF lub BrF_5 reaguje w temperaturze pokojowej z trifluorotriazyną (*s*- $C_3F_3N_3$) dając kation o wzorze przedstawionym na rys.1 [36], a w niskich temperaturach z perfluoropirydyną z wytworzeniem soli zawierającej kation $[4-RC_5F_4NXeF]^+$ ($R = F, CF_3$) [15].

Na podstawie analizy produktów reakcji XeF_2 z NH_3 , NaN_3 i $NaOCN$ w H_2O , bezwodnym HF i SO_2ClF stwierdzono tworzenie się przejściowych połączeń ksenonu $FXeN_3$ i $FXeNCO$, zawierających wiązania $Xe-N$ [38]. Nie znaleziono natomiast eksperymentalnego dowodu dla tworzenia się izomerycznego cyjanianu $FXeOCN$.

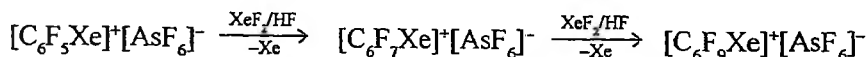


Rys. 1

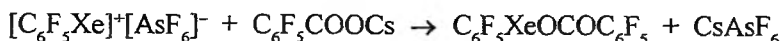
4.2. ZWIĄZKI Z WIĄZANIEM Xe-C

Jednym z najwcześniej poznanych związków z wiązaniem $Xe-C$ był $Xe(CF_3)_2$ otrzymany w wyniku reakcji rodników CF_3 z XeF_2 [39]. To połączenie jest trwałe przez około 30 min. w temperaturze pokojowej. Jego trwałość znacznie wzrasta (do około 2 tygodni) w temperaturze ciekłego azotu [39].

Reakcja niskotemperaturowa ($-40^\circ C$) XeF_2 z $B(C_6H_5)_3$ w niepolarnym rozpuszczalniku (np. CH_2Cl_2) daje bezbarwny, słabo rozpuszczalny produkt $[C_6H_5Xe]^+ [(C_6H_5)_2BF_2]^-$ [40]. Związek ten dobrze rozpuszcza się w acetonitrylu (CH_3CN), który poprzez atom azotu koordynuje kation tworząc jon $[CH_3CN-Xe-C_6H_5]^+$ o długości wiązań $Xe-C$ 209 pm i $Xe-N$ 268 pm [40]. Istnieją też inne podobne połączenia np. $[C_6F_5Xe]^+ [(C_6F_5)_3BF]^-$ [41], $[C_6F_5Xe]^+ [C_6F_6BF_3]^-$ [42] i $[C_6F_5Xe]^+ [AsF_6]^-$ [40]. Podczas fluorowania tego ostatniego za pomocą XeF_2 w HF w temperaturze od -10 do $+19^\circ C$ następuje przekształcenie pierścienia benzenowego w wyniku przyłączenia do niego dwóch lub czterech atomów fluoru. Otrzymuje się wówczas sole (heptafluoro-1,4-cykloheksadien-1-yl)ksenonu(II) i (nonafluorocykloheksen-1-yl)ksenonu(II) [43]:



Te dwa związki są białymi substancjami krystalicznymi, trwałymi w temperaturze pokojowej. W acetonitrylu z połączeniami zawierającymi grupę C_6F_5 lub aniony Br^- , tworzą one produkty o składzie odpowiednio 1-R-1,4- C_6H_7 lub 1-R- C_6F_9 (R = Br, Ph). Oddziaływanie soli $[C_6F_5Xe]^+[AsF_6]^-$ z NaF w MeCN prowadzi do zmniejszenia pierścienia z utworzeniem perfluoro-3-metylidenocyklopentenu [15]. Heksafluoroarsenian pentafluorofenyloksenonu(II) jest wykorzystywany również do syntezy innego połączenia organicznego ksenonu poprzez wymianę anionu z pentafluorobenzoesanem cezu w roztworze wodnym [15]:

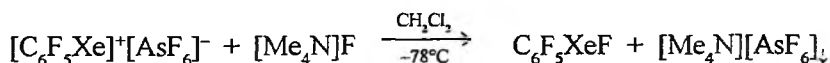


W otrzymanym związku ksenon tworzy dwa wiązania: Xe–C o długości około 212 pm oraz Xe–O o długości około 237 pm. To ostatnie wiązanie nie wykazuje typowego charakteru dla wiązania jonowego.

Oddziaływanie fluorofenyloboranów (BAr_3) z XeF_2 w obecności BF_3OMe_2 daje sole o ogólnym wzorze $[ArXe]^+[BF_4]^-$ (gdzie Ar = $C_6F_5^-$; 2,4,6- $F_3C_6H_2^-$; 2,6- $F_2C_6H_3^-$; 2- $FC_6H_4^-$; 4- $FC_6H_4^-$) [44]. Trwałość takich związków zależy od rodzaju grupy arylowej i wynosi do $-14^\circ C$ dla $[(4-FC_6H_4)Xe]^+$, do $128^\circ C$ dla $[(2,4,6-F_3C_6H_2)Xe]^+$ i do $130^\circ C$ dla $[(2,6-F_2C_6H_3)Xe]^+$ [44].

Zsyntezowano ponadto tetrafluoroborany alkinyloksenonu(II): $[R-C\equiv C-Xe]^+[BF_4]^-$ (gdzie R = *tert*-Bu-, *n*- $C_3H_7^-$, $C_2H_5^-$, $SiMe_3^-$) [45], tetrafluoroboran trifluorowinyloksenonu(II): $[F_2C=CFXe]^+[BF_4]^-$ [15] oraz trifluorometanosulfoniany aryloksenonu(II): $[ArXe]^+[OSO_2CF_3]^-$ (gdzie Ar = 2,4,6- $F_3C_6H_2$; 3,5- $(CF_3)_2C_6H_3$; 2-F-5- $(CF_3)_2C_6H_3$; 2-F-5- $(NO_2)_2C_6H_3$) [46].

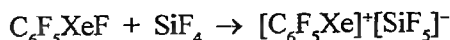
W reakcji $Me_3SiC_6F_5$ i $[Me_4N]F$ z XeF_2 w roztworze MeCN, EtCN lub CH_2Cl_2 w niskich temperaturach otrzymano C_6F_5XeF – związek z wiązaniem Xe–C [47]. Uzyskano go również w podobnych warunkach podczas wolno zachodzącej reakcji hekzafluoroarsenianu lub tetrafluoroboranu pentafluorofenyloksenonu(II) z fluorkiem tetrametyloamoniowym [48]:



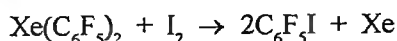
Przy użyciu mniejszej ilości $[Me_4N]F$ tworzy się także trudno rozpuszczalny w dichlorometanie związek $[(C_6F_5Xe)_2F]^+[AsF_6]^-$, zawierający w kationie mostek fluorowy łączący dwie grupy C_6F_5Xe . Do uzyskania innych pochodnych pentafluoroksenonu(II) wykorzystano szeroko połączenie C_6F_5XeF [48]. W reakcji z $Cd(C_6F_5)_2$ lub $Me_3SiC_6F_5$ podstawiono do C_6F_5XeF w miejsce atomu fluoru drugą grupę arylową (C_6F_5), a w reakcji z Me_3SiCN grupę cyjankową (CN) z wytworzeniem odpowiednio w pierwszym przypadku $Xe(C_6F_5)_2$, a w drugim C_6F_5XeCN . Związki te zawierają w cząsteczce dwa kowalencyjne wiązania Xe–C. Dzięki nukleofilowości grup pentafluorofenylowej i cyjankowej możliwy staje się skuteczny atak tych grup na atom ksenonu. Substancje C_6F_5XeF , C_6F_5XeCN i $Xe(C_6F_5)_2$ są rozpuszczalne

w polarnym, słabo koordynującym rozpuszczalniku takim jak CH_2Cl_2 . Powyższe związki są nietrwałe w temperaturze pokojowej, a nawet w niskich temperaturach (powoli rozkładają się w temp. -78°C).

Ze względu na silny fluorodonorowy charakter $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ może reagować nawet ze słabymi kwasami Lewisa takimi jak: SiF_4 czy $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ [48]:



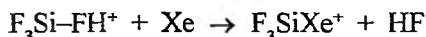
$\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ w obecności I_2 wykazuje właściwości arylijące [48]:



W bezwodnym roztworze HF w wyniku elektrofilowego ataku następuje odszczerpienie od cząsteczki $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ grupy arylowej z wytworzeniem kationu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ i $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ [48].

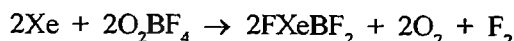
4.3. ZWIĄZKI Z WIĄZANIEM Xe-Si, Xe-B i Xe-Cl

Za pomocą spektrometrii masowej udało się zidentyfikować gazowy jon F_3SiXe^+ , powstały w wyniku wymiany HF na Xe z protonowanej cząsteczki tetrafluorkrzemu [49]:



W kationie tym długość wiązania Si-Xe wynosi około 254 pm [49]. Ostatnio przeprowadzone kwantowe obliczenia wykazują możliwość eksperymentalnej identyfikacji dość trwałych cząsteczek FXeSiF , w których ksenon tworzy wiązanie kowalencyjne z krzemem [50]. Oszacowana długość wiązania Xe-Si jest zbliżona do tej uzyskanej dla F_3SiXe^+ i wynosi około 265 pm. Zgodnie z wyliczeniami część F-Xe-Si powinna tworzyć strukturę liniową (kąąt około 180°), natomiast kąąt pomiędzy wiązaniami w grupie Xe-Si-F wynosiłby $96,7^\circ$. W cząsteczce FXeSiF wiązania F-Xe i Si-F wykazywałyby dominujący charakter jonowy obok kowalencyjnego wiązania Xe-Si. Naturę wiązań w powyższym związku można więc opisać wzorem $\text{F}[\text{Xe-Si}]^{2+}\text{F}^-$.

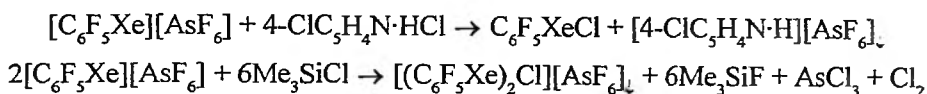
Podczas reakcji ksenonu z tetrafluoroboranem dioksygenyłu tworzą się białe kryształki FXeBF_2 [15]:



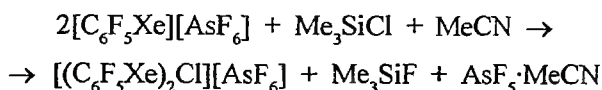
Jest to jedyne znane do tej pory połączenie zawierające wiązanie Xe-B. Przy temperaturze -30°C ulega ono rozkładowi z wydzieleniem ksenonu i trifluorku boru.

W reakcji chlorku cezu lub chlorku rubidu z tritlenkiem ksenonu powstaje trwały w temperaturze pokojowej związek $M_9(\text{XeO}_3\text{Cl}_2)_4\text{Cl}$ (gdzie $M = \text{Cs}, \text{Rb}$) z wiązaniem Xe–Cl [51]. W jego skład wchodzi kationy M^+ i aniony Cl^- oraz łańcuchowy anion, w którym każdy atom Xe jest otoczony przez zniekształcony oktaedr złożony z trzech atomów tlenu i trzech atomów chloru (dwa z nich tworzą mostki pomiędzy atomami Xe). W związku tym występują więc zarówno wiązania Xe–O (ok. 177 pm), jak i Xe–Cl (ok. 196 pm) [51].

Wiązania pomiędzy atomami ksenonu i chloru spotyka się również w bezbarwnych związkach: $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ i $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$, otrzymywanych z wysoką wydajnością w wyniku odpowiednich reakcji, zachodzących w roztworze CH_2Cl_2 w temperaturze -78°C [52]:

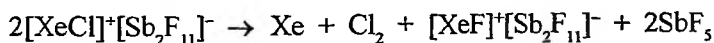


W obecności acetonitrylu (zasady Lewisa) druga reakcja zachodzi ze zmienioną stechiometrią [52]:



Stały $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ ulega energicznemu rozkładowi w temperaturze 36°C wydzielając $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ i Xe, a $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}]^+[\text{AsF}_6]^-$ w 100°C dając $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, Xe i $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+[\text{AsF}_6]^-$. Z acetonitrylowych roztworów tych dwóch związków mniej trwale termicznie są roztwory $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$. Jak można przypuszczać, jonowy $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}]^+[\text{AsF}_6]^-$ jest nierozpuszczalny w dichlorometanie, a rozpuszcza się w acetonitrylu. Jon $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}]^+$ składa się z dwóch fragmentów $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ połączonych mostkiem chlorowym. Dwie liniowe grupy C–Xe–Cl (o wspólnym atomie chloru) są asymetryczne w stosunku do siebie. W jednej grupie atomów krótszemu wiązaniu C–Xe towarzyszy dłuższe wiązanie Xe–Cl i odwrotnie w drugiej grupie. W związku tym odległości Xe–Cl wynoszą 285 i 278 pm, a kąt Xe–Cl–Xe około 117° . Wykryto ponadto słabe oddziaływania Xe–F pomiędzy jonem $[\text{AsF}_6]^-$ a atomami ksenonu [52].

Ostatnio w trakcie oziębiania roztworu HF/SbF_5 , zawierającego $[\text{XeF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ i niewielką ilość SbCl_3 , uzyskano w temperaturze -30°C pomarańczowe kryształki $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ [53]. Długość wiązania Xe–Cl wynosi w tym związku około 231 pm. W temperaturze pokojowej ulega on rozkładowi zgodnie z równaniem:



Istnienie wielu połączeń ksenonu było często potwierdzane przy wykorzystaniu badań krystalograficznych lub spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego dla nuklidów: ^1H , ^{13}C , ^{19}F lub ^{129}Xe NMR.

5. POŁĄCZENIA CHEMICZNE W BARDZO NISKICH TEMPERATURACH

W ostatnich latach otrzymano nowy typ związków gazów szlachetnych o wzorze HXY (gdzie H – atom wodoru, X – atom Xe lub Kr a Y – fragment molekuly o dużym powinowactwie elektronowym). Do tej pory uzyskano następujące połączenia: HXeH, HXeCl, HXeBr, HKrCl, HXeI, HXeCN, HXeNC, HKrCN, HXeSH, HXeOH, HXeNCO [54–63]. Związki te otrzymano w bardzo niskich temperaturach (<30 K dla Kr i <50 K dla Xe) w wyniku fotolizy otoczonego dużą ilością gazu szlachetnego odpowiedniego prekursora HY, który ulega wówczas rozpadowi na atomy wodoru i fragmenty Y. Po wzbudzeniu atomów H powyższe połączenie powstaje według prostego schematu: $H + X + Y \rightarrow HXY$ [59]. Obecność takich połączeń potwierdzono metodą spektroskopii IR, głównie przez absorpcję pochodzącą od intensywnego drgania rozciągającego wiązania X–H. Powyższe układy (HXY) są zazwyczaj silnie polarne z cząstkowym ładunkiem dodatnim na grupie X–H i cząstkowym ładunkiem ujemnym na reszcie molekuly – $[HX]^{δ+}[Y]^{δ-}$. Zidentyfikowano tworzenie się cyjanowodoru ksenonu (HXeCN) oraz znacznie mniej trwalego izocyjanowodoru ksenonu (HXeNC). Dla kryptonu z kolei zaobserwowano tylko formę cyjanową – HKrCN. Wśród związków typu HXY najslabsze połączenia tworzą HXeH i HXeSH, najsilniejsze natomiast cząsteczki HXeCl i HXeCN [62]. Przypuszcza się, że molekuly HXeOH mogą być pierwszymi związkami tego typu powstającymi w przyrodzie z cząsteczek wody i atomów ksenonu np.: w lodzie pod wpływem promieniowania UV [58, 63]. Cząsteczki trójatomowe HXY mają budowę liniową, natomiast cztero- lub pięcioatomowe są zgięte tworząc odpowiedni (<180°) kąt [59]. W cząsteczce HXeNCO kąt Xe–N–C wynosi około 125° [60].

Przeprowadzając fotolizę HF w argonie odkryto niedawno pierwszy związek argonu – fluorowodorek [64]. Cząsteczki HArF istnieją tylko w bardzo niskiej temperaturze w środowisku argonu. Związek HArF, podobnie jak przedstawione wyżej połączenia HXY, rozkłada się w trakcie ogrzewania i w kontakcie z innymi substancjami. Wśród połączeń typu HXF (gdzie X jest atomem gazu szlachetnego) najbardziej obiecującymi kandydatami do detekcji chemicznej, obok HArF, wydają się być oczywiście analogiczne połączenia kryptonu i ksenonu, nad uzyskaniem których trwają obecnie prace [62]. Na podstawie obliczeń stwierdzono, iż molekuly typu HXF posiadają przeważający jonowy charakter – $[HX]^+F^-$ [62]. Można się spodziewać, że metoda silnego schłodzenia pozwoli uzyskać w przyszłości także analogiczne połączenia neonu i helu [64].

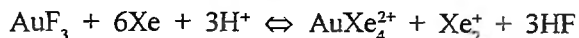
6. ZWIĄZKI Z METALAMI

6.1. ZWIĄZKI Z WIĄZANIEM Au–Xe

Teoretyczne obliczenia przewidywały istnienie wiązania między atomami złota i ksenonu o długości ok. 257 pm i energii ok. 87 kJ/mol [65]. Metodą spektrome-

trii masowej zaobserwowano później dwa połączenia kompleksowe: AuXe^+ i AuXe_2^- [66]. Energia wiązania Au–Xe oszacowana na ok. 126 kJ/mol okazała się wyższa od wcześniejszych przewidywań.

W wyniku reakcji AuF_3 z Xe w środowisku HF i SbF_5 powstaje ciemnoczerwony związek o wzorze $[\text{AuXe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^-$ [67]:

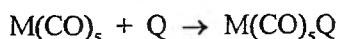
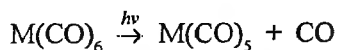


Jest on trwały do około -40°C . Ogrzewanie powyżej tej temperatury kończy się jego rozkładem z wydzieleniem gazowego Xe i zmianą barwy z ciemnoczerwonej na jasnopomarańczową. Związek ten może pozostać stały nawet do temperatury pokojowej, jeśli utrzymuje się ksenon pod ciśnieniem ok. 1000 kPa. Kation AuXe_4^{2+} tworzy płaski kwadrat o długościach wiązań Au–Xe ok. 274 pm [67]. Atomy ksenonu (ligandy) funkcjonują tutaj jako donory elektronów w stosunku do jonu Au^{2+} . Mamy więc w tym przypadku do czynienia z kompleksowym kationem z przeniesieniem ładunku („charge transfer”), powstałym w wyniku oddziaływania kationu metalu z atomami gazu szlachetnego.

W stabilizowaniu związków z wiązaniem Au–Xe znaczną rolę odgrywa relatywnie słaba stabilizacja orbitalu 6s w złocie, która powoduje wzrost energii takiego wiązania [67, 68].

6.2. ZWIĄZKI Z KARBONYLKAMI METALI PRZEJŚCIOWYCH

W trakcie rozkładu heksakarbonylków metali $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$) za pomocą lasera w obecności Xe albo Kr następuje zastąpienie grupy CO przez atom gazu szlachetnego. Całość procesu opisują poniższe równania (gdzie Q = Xe, Kr) [69, 70]:



Atom gazu szlachetnego ulega polaryzacji i może być zdolny do przekazania elektronów do atomu metalu. Czas życia układów $\text{M}(\text{CO})_5\text{Q}$ jest bardzo krótki. W przypadku $\text{W}(\text{CO})_5\text{Q}$ wynosi on ok. 1,5 min dla Xe w temperaturze 170 K i ok. 0,1 s dla Kr w 150 K [69]. Energię wiązania W–Xe szacuje się na ok. 35,1 kJ/mol [69]. W temperaturze pokojowej czas życia $\text{W}(\text{CO})_5\text{Q}$ staje się jeszcze krótszy - dla Xe $\sim 1,0 \mu\text{s}$ a dla Kr $\sim 17 \text{ ns}$ [70]. W temp. 298 K zarejestrowano ponadto tworzenie nietrwałego $\text{W}(\text{CO})_5\text{Ar}$ ($\sim 0,2 \text{ ns}$) [70]. Tego typu połączenia są więc trwalsze dla Xe niż dla Kr i Ar, co tłumaczy się większą zdolnością do polaryzacji atomu Xe. Wśród gazów szlachetnych polaryzowalność zmniejsza się w szeregu $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar}$. Helowce zachowują się w tego typu połączeniach jak słabe ligandy.

Podczas fotolizy $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) w ciekłym Xe lub Kr zaobserwowano tworzenie kompleksów $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\text{Xe}$ i $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\text{Kr}$ [71].

Zaobserwowano, że duże ciśnienie argonu ($5 \cdot 10^7$ – 10^8 Pa) powoduje obniżenie wydajności przemiany alkenów do aldehydów podczas ich reakcji z tlenkiem węgla(II) i wodorem w obecności okta-karbonyldikobaltu(0), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, jako katalizatora [72]. Prawdopodobnie gaz szlachetny tworzy nietrwałe kompleksy z katalitycznie aktywnym karbonylkiem metalu, co konkuruje z tworzeniem przejściowych kompleksów alkenów.

Otrzymany w ostatnich latach pierwiastek 112 (eka-rtęć), ze względu na bardzo silną stabilizację orbitalu 7s (jako wynik efektu relatywistycznego) będzie najprawdopodobniej gazem, a ponadto jak pokazują obliczone teoretycznie potencjały jonizacji gazem równie obojętnym chemicznie, jak ciężkie gazy szlachetne [73]. Na podstawie porównania wartości energii jonizacji pierwiastka 112 z analogicznymi wartościami dla rtęci i helowców przewiduje się, że jest on gazem szlachetnym podobnym do radonu lub ksenonu (prawdopodobnie najbardziej do Xe), a nie do rtęci jak wcześniej sądzono.

Teoretyczne obliczenia [74] sugerują, że ze względu na relatywistyczną stabilizację nieobsadzonego orbitalu 8s, pierwiastek 118, w odróżnieniu od pozostałych gazów szlachetnych, powinien wykazywać dodatnią wartość powinowactwa elektronowego, a tym samym powinien tworzyć stabilny anion. W 1999 roku doniesiono o syntezie pierwiastka 118 (ekaradonu) w reakcji $^{208}\text{Pb}(^{86}\text{Kr},n)^{293}118$ [75]. Jednakże późniejsze próby potwierdzenia jego syntezy w tej reakcji nie powiodły się. Z tego powodu odrzucono możliwość uzyskania pierwiastka 118 we wcześniejszym eksperymencie [76].

Praca powstała w ramach grantu KBN nr 7T09A073/20. Pragnę złożyć serdeczne podziękowania doc. dr hab. Aleksandrowi Bilewiczowi za inspirację i cenne wskazówki w trakcie pisania niniejszej pracy.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 6, 218.
- [2] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1999.
- [3] S. Siekierski, *Chemia Pierwiastków*, Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa 1998.
- [4] W. Mizerski, *Tablice Chemiczne*, Adamantan, Warszawa 1993.
- [5] K. Łyczko, nieopublikowane dane.
- [6] J.D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, 1999, PWN Warszawa.
- [7] L. Stein, *Radiochim. Acta*, 1983, 32, 163.

- [8] B. Žemva, R. Hagiwara, W.J. Casteel Jr., K. Lutar, A. Jesih and N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4846.
- [9] J.B. Nielsen, S.A. Kinkead, J.D. Purson and P.G. Eller, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1779.
- [10] M. Al-Mukhtar, J.H. Holloway, E.G. Hope and G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, **11**, 2831.
- [11] A.V. Grosse, A.D. Kirschenbaum, A.G. Streng, L.V. Streng, *Science*, 1963, **139**, 1047.
- [12] L. Stein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1631.
- [13] В.В. Аврорин, Р. Н. Красикова, В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, *Радиохимия*, 1981, **23**, 879.
- [14] V.K. Brel, N. Zefirov, *Hypervalent Compounds of Xenon, w Chemistry of Hypervalent Compounds* ed. By K. Akiba, Wiley-VCH, 1999.
- [15] Б.К. Брель, Н. Ш. Пиркулиев, Н. С. Зефилов, *Успехи химии*, 2001, **70**, 262.
- [16] L. Meublart, M. Lance, R. Bougon, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1729.
- [17] N. Bartlett, F.O. Sladky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5316.
- [18] A. Ellern, A.R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1123.
- [19] F.O. Sladky, P.A. Bulliner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A*, 1969, **14**, 2179.
- [20] N. Bartlett, M. Gennis, D.D. Gilber, B.K. Morell, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1717.
- [21] D.E. McKee, C.J. Adams, N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1722.
- [22] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 273.
- [23] L. Stein, J.R. Norris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 502.
- [24] F.A. Hohorst, L. Stein, E. Gebert, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 2233.
- [25] L. Stein, U.S. Patent 3829551, 13 Aug. 1974.
- [26] G.J. Perlow, M.R. Perlow, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 1157.
- [27] D.M. Proserpio, R. Hoffman, K.C. Janda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7184.
- [28] C.R. Bieler, K.E. Spence, K.C. Janda, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5058.
- [29] В.В. Аврорин, Р. Н. Красикова, В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, *Радиохимия*, 1989, **6**, 63.
- [30] J.C.P. Sanders, G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1576.
- [31] L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3226.
- [32] K.O. Christe, D.A. Dixon, J.C.P. Sanders, G.J. Schrobilgen, S.S. Tsai, W.W. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1868.
- [33] R.D. LeBlond, D.D. DesMarteau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 555.
- [34] D.D. DesMarteau, R.D. LeBlond, S.F. Hassain, D. Nothe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7734.
- [35] D.D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6270.
- [36] G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1506.
- [37] G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 863.
- [38] A. Schulz, T.M. Klapötke, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 1929.
- [39] L.J. Turbini, R.E. Aikman, R.J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5834.
- [40] H.J. Frohn, S. Jacobs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1506.
- [41] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 47.
- [42] H.J. Frohn, S. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 625.
- [43] H.J. Frohn, V.V. Bardin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1072.
- [44] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrra, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 861.
- [45] V.V. Zhdankin, P.J. Stang, N.S. Zefirov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 578.
- [46] D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2651.
- [47] N. Maggiorosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 4588.
- [48] H.J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 4591.
- [49] R. Cipollini, F. Grandinetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 773.
- [50] J. Lundell, J. Panek, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **348**, 147.
- [51] R.D. Willett, S. W. Peterson, B.A. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 8202.

- [52] H.J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 2554.
- [53] S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**, 4225.
- [54] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 6423.
- [55] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 205.
- [56] M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 618.
- [57] M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, E. Isoniemi, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7979.
- [58] M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11904.
- [59] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, **5**, 729.
- [60] M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, S. Jolkkonen, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 3579.
- [61] J. Lundell, M. Pettersson, L. Khriachtchev, M. Räsänen, G.M. Chaban, R.B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**, 389.
- [62] J. Lundell, G.M. Chaban, R.B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **331**, 308.
- [63] S. Berski, Z. Latajka, B. Silvi, J. Lundell, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 4349.
- [64] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature*, 2000, **406**, 874.
- [65] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2067.
- [66] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 624.
- [67] S. Seidel, K. Seppelt, *Science*, 2000, **290**, 117.
- [68] P. Pyykkö, *Science*, 2000, **290**, 64.
- [69] B.H. Weiller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10910.
- [70] J.R. Wells, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2783.
- [71] B.H. Weiller, E.P. Wasserman, R.G. Bergman, C.B. Moore, G.C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8288.
- [72] F. Piacenti, F. Calderazzo, M. Bianchi, L. Rosi, P. Frediani, *Organometallics*, 1997, **16**, 4235.
- [73] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A*, 1995, **52**, 2765.
- [74] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, P. Pyykkö, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 5350.
- [75] R. Smolanczuk, *Phys. Rev. C*, 1999, **6002**, 1301.
- [76] D. Adam, *Nature*, 2001, **412**, 465.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 lipca 2001

NIE KOŃCZĄCA SIĘ HISTORIA WITAMINY D A NEVER ENDING STORY OF VITAMIN D

**Wojciech Kroszczyński¹, Bożena Morzycka²,
Jacek W. Morzycki³**

¹ *Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

² *Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu, Stacja Doświadczalna w Białymstoku,
ul. Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok,*

³ *Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,
al. J. Piłsudskiego 11/4, 15-443 Białystok*

Abstract

Początek historii

Dobre naświetlenie czy właściwe odżywianie?

Odkrycie i identyfikacja witamin D

Rola witamin D w regulacji gospodarki fosforanowo-wapniowej

Proces fotochemiczny

Aktywne metabolity witamin D

Synteza analogów witamin D

Przeciwnowotworowa aktywność analogów witamin D

Nowe leki z grupy pochodnych witamin D

Piśmiennictwo cytowane



Wojciech Kroszczyński urodził się w 1933 roku w Warszawie. Stopnie naukowe doktora (1969) i doktora habilitowanego (1981) uzyskał w Instytucie Chemii Organicznej PAN. Zajmuje się chemią związków naturalnych. Przebywał na stażach naukowych we Włoszech i we Francji. W latach 1992–2000 był przewodniczącym siedleckiego oddziału PTCh. Jest zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Akademii Podlaskiej w Siedlcach, gdzie pełni funkcję kierownika Zakładu Chemii Środowiska.



Bożena Morzycka urodziła się w 1956 roku w Nadarzynie. Ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Przez kilka lat pracowała na etacie technicznym na Wydziale Chemii UW. Po przeniesieniu się do Białegostoku podjęła pracę w tamtejszej Stacji Doświadczalnej Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu. Obecnie jest kierownikiem tej Stacji.



Jacek Witold Morzycki urodził się w 1950 roku w Warszawie. Stopnie naukowe doktora (1976) i doktora habilitowanego (1986) uzyskał na Uniwersytecie Warszawskim. Od 1987 roku pracuje w Białymstoku (tytuł profesora – 1998). Zajmuje się chemią produktów naturalnych, a w szczególności chemią steroidów. Przebywał na stażach we Francji, USA i Kanadzie. Za swojego mistrza uważa profesora D.H.R. Bartona, z którym współpracował w czasie pobytu we Francji. W latach 1993–1997 był przewodniczącym oddziału Białostockiego PTCh. Obecnie jest dziekanem Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku.

ABSTRACT

The existence of vitamin D was discovered as a consequence of human disease. Vitamin D deficiency in childhood produces rickets, which is characterized by inadequate calcification of cartilage and bone. In rickets, the whole bony structure is soft and flexible, so that can hardly support the superposed weight of the body. Rickets was common in the 19th century, when the industrial revolution caused change of an agrarian society to an industrial society. The population in large measure spent much more time inside buildings, which shielded them from ultraviolet light. It was proved that sun light and cod liver oil are equally active in preventing and curing rickets. Further studies led to the discovery of an anti-rachitic vitamin D. A deficiency in vitamin D impairs bone formation in growing animals. The precursor of cholecalciferol (vitamin D₃) is 7-dehydrocholesterol (provitamin D₃) present in the skin. Irradiation of this compound results in the formation of previtamin D₃, which spontaneously isomerizes to vitamin D₃ (thermal rearrangement). Vitamin D₃ is further converted by enzymatic hydroxylation reactions occurring in the liver and kidneys into an active hormone, which was isolated and identified as 1 α ,25-dihydroxyvitamin D₃. Other biologically active metabolites and analogues of vitamin D were also described. The vitamin D endocrine system was primarily recognized for its critical role in calcium and phosphorus homeostasis. The active form of the vitamin, 1 α ,25-(OH)₂D₃, acts on the intestine, bone, and kidney to increase serum levels of these two elements. Receptors for 1 α ,25-(OH)₂D₃ have also been detected in a wide variety of target tissues and cell types, which are not involved in the calcemic activity. The non-classical actions of 1 α ,25-(OH)₂D₃ have suggested a multitude of potential therapeutic applications of the vitamin D hormone for the treatment of hyperproliferative disorders (e.g. cancer and psoriasis), immune dysfunction and endocrine disorders. A number of new drugs based on the vitamin D analogues has been recently introduced to the pharmaceutical market.

The story of vitamin D is not finished yet.

POCZĄTEK HISTORII

Powszechnie wiadomo, że konsekwencją niedoboru witaminy D jest choroba zwana krzywicą [1–4]. Krzywica jest chorobą występującą od starożytności u niedożywionej ludności, a także zwierząt. Jej objawy są dostrzegalne w kościach zwierząt przedhistorycznych. Przypadki krzywicy częściej zdarzały się na północnych terenach Europy, Ameryki i Azji, gdzie rzadko docierają promienie słoneczne, np. w zamglonej Anglii, niż w słonecznej i ciepłej Italii. Szczególnie często zapadały na nią dzieci z uprzemysłowionych miast angielskich i z tego powodu została nazwana chorobą angielską. Jako jednostka chorobowa krzywica (rachitis) została dość dokładnie opisana już na początku siedemnastego stulecia przez Glissona [5] i Whistlera [6], ale dopiero w wieku XIX, w wyniku rewolucji przemysłowej, stała się chorobą społeczną. Wielkie masy ludności przeniosły się do miast i zmieniły tryb życia, zastępując pracę w polu wielogodzinną pracą w zamkniętych pomieszczeniach. W konsekwencji tego kobiety ograniczały karmienie piersią, dzieci przebywały pod dachem lub na ulicach zadymionych miast. Objawami krzywicy są zniekształcenia kości czaszki, żeber i nóg, słaby rozwój mięśni, opóźnienia wyrzynania zębów, zmniejszona odporność na zakażenia, ogólne pogorszenie stanu zdrowia, w tym układu nerwowego. Charakterystycznym objawem krzywicy u dzieci jest karykaturalne wykrzywienie nóg. Aby nie dopuścić do tej deformacji zawijano dzieci w powijaki.

DOBRE NAŚWIETLENIE CZY WŁAŚCIWE ODŻYWIANIE?

Już od dawna zapadalność na krzywicę kojarzono z niedostatecznym stopniem nasłonecznienia, chociaż nie rozumiano tego związku. Znane jest ludowe przysłowie włoskie „gdzie nie zagląda słońce, tam musi zaglądać lekarz”. W Indiach stwierdzono znacznie częstsze występowanie krzywicy u dzieci matek z wyższych kast, którym panujące zwyczaje zabraniały pokazywania się publicznie. Przebywały one wraz z dziećmi w mrocznych przeważnie komnatach, w odróżnieniu od matek z niższych szczebli drabiny społecznej, które nawet w okresie ciąży pracowały w polu na równi z mężczyznami. W Polsce i innych krajach europejskich powszechnie panowała moda na bladłość licca u dam aż do XX wieku. Również w starożytności panie z wyższych sfer miały zazwyczaj bladą cerę, która rzadko oznaczała zdrowie. Wraz z wykazaniem związku między prawidłowym rozwojem dzieci a ich przebywaniem na świeżym powietrzu, przysłała moda na opalanie. Specjaliści od reklamy uważają, że do kupowania różnych towarów najlepiej zachęcają nas opaleni, zdrowi i wysportowani młodzi ludzie. Ruch emancypacji kobiet, podejmowanie przez nie pracy zawodowej, a także zmiana mody, korzystnie odbiły się na zdrowiu pań. Obecnie nagość w powszechnej opinii nie kojarzy się już, jak w dawnych czasach, z biedą czy wyuzdaniem, ale ze zdrowiem. W Anglii w drugiej połowie XIX wieku zaczęły powstawać kluby sportowe. Polski lekarz i chemik Jędrzej Śniadecki radził

trzymać dzieci na otwartym powietrzu, jeżeli pora roku na to pozwala. W 1912 roku na kongresie pediatrycznym w Paryżu doktor Raczyński wykazał, że przyczyną krzywicy jest niedostateczne odkładanie się jonów fosforanowych i wapniowych w tkance kostnej, a chorobę można leczyć i jej przeciwdziałać przez naświetlanie promieniami słonecznymi. Badania te potwierdził Huldschinsky [7], który w swojej klinice w Berlinie naświetlał rachityczne dzieci lampą kwarcową, jednocześnie podając fosforan wapnia. Obserwował szybką poprawę ich stanu zdrowia, potwierdzaną zdjęciami rentgenowskimi. Istota tego zjawiska była jednak nieznaną. Sądzono, że przyczyną krzywicy był brak jakiegoś składnika w pożywieniu, nieznaney witaminy przeciwkrzywicznej w pożywieniu. Termin witamina (nazwa pochodzi od łac. *vita* – życie i grupy aminowej, występującej w niektórych z nich) został wprowadzony przez Funka [8] w 1911 roku i odnosił się do substancji odżywczych, które w niewielkich ilościach są niezbędne do życia. Koncepcja istnienia witamin stawała się coraz powszechniej uznawana od czasów badań Magendiego i Liebiga, którzy próbowali nieskutecznie hodować zwierzęta na diecie składającej się wyłącznie z chemicznie zdefiniowanych węglowodanów, tłuszczów, białek i składników mineralnych [9]. Podobne badania prowadzone były w USA na zwierzętach domowych i doprowadziły do wniosku, że w codziennym pożywieniu, obok głównych składników pokarmowych, znajdują się mikroskładniki niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów. Anglik Sir Edward Mellanby [10] jako pierwszy wykazał, że witamina lecząca krzywicę znajduje się w tranie. Wywoływał on krzywicę u psów karmionych wyłącznie owsianką i trzymany w zamkniętych pomieszczeniach. Objawy krzywicy ustępowały po podaniu im tranu. Ponieważ wcześniej McCollum [11], Irlandczyk pracujący w USA (Madison, Wisconsin), stwierdził obecność w tranie witaminy A leczącej chorobę oczu – kseroftalmię, logiczny wydawał się zatem wniosek Mellanby’ego, że niedobór tej substancji powoduje krzywicę. Jednakże wniosek ten okazał się błędny, co jednoznacznie wykazał McCollum w eksperymencie polegającym na wielogodzinnym ogrzewaniu tranu w temp. 120°C i przepuszczaniu tlenu. Tak spreparowany tran zatracił zdolność leczenia choroby oczu (witamina A jest podatna na utlenianie), nadal natomiast leczył krzywicę. Okazało się więc, że w tranie znajduje się dodatkowa substancja przeciwkrzywiczna nazwana witaminą D. W tym samym czasie lekarze austriaccy i brytyjscy wykazali, że krzywica u dzieci może być wyleczona przez napromieniowywanie ich światłem słonecznym lub lampą kwarcową. Tran i światło okazały się więc równie skuteczne w leczeniu krzywicy. Pozostawał problem powiązania tych spostrzeżeń w logiczną całość. Goldblatt i Soames [12] stwierdzili, że wątroby rachitycznych szczurów poddane naświetlaniu nadfioletem leczyły krzywicę u innych szczurów. W 1924 roku Steenbock [13] ogłosił, że stan zwierząt doświadczalnych poprawiał się nie tylko po ich naświetlaniu, lecz także w wyniku karmienia naświetlonym pożywieniem. Proces wytwarzania żywności o zmienionych właściwościach przez działanie światła nadfioletowego został opatentowany. Następnym etapem badań polegał na poszukiwaniu związków chemicznych występujących w tranie i w naświetlanym pożywieniu.

Zanim chemicy osiągnęli widoczne sukcesy, przekonanie o dobroczynnym wpływie słońca dotarło już do architektów. Dzięki nowym materiałom budowlanym stało się możliwe poszerzenie okien, co jest charakterystyczne dla tzw. stylu międzynarodowego, którego najślawniejszym przedstawicielem był Le Corbusier. Postęp nauki i techniki wzbudzał nowe nadzieje, które w Polsce najpełniej wyraził Żeromski. W 1925 roku ukazało się *Przedwiośnie*:

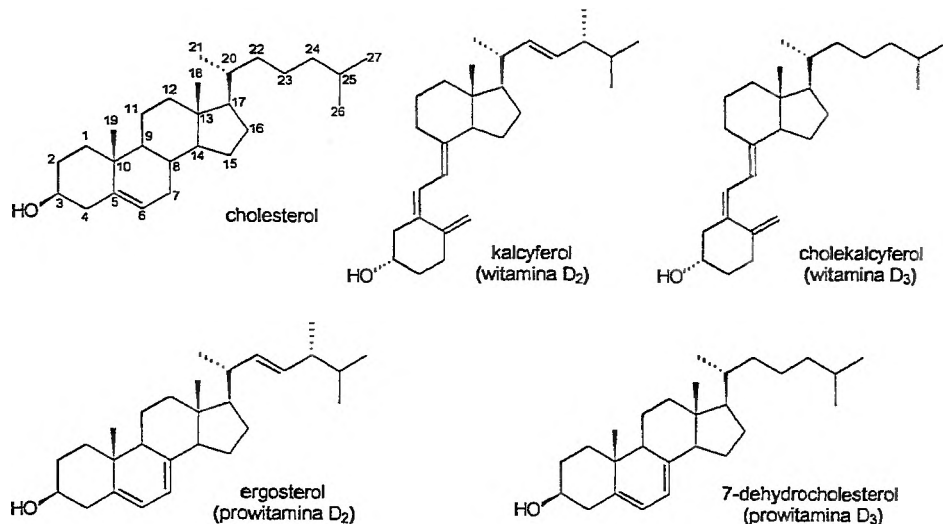
„...Któż by chciał mieszkać w próchniejącym, gnijącym i zjedzonym przez grzyby drewnianym chlewie albo w ciupie szerzącej reumatyzmy, gruźlice i szkarlatyny, w murowanym więzieniu cuchnącym wilgocią i myszami, wśród ścian w które wrosły wszelakie choroby? Szklane domy kosztują niezmiernie tanio... Toteż stare miasta, te straszne zmary starej cywilizacji będą zanikać... a powstaną nowe miasta ogrody... Okazuje się przecie... że wyrazem bogactwa nie jest pieniądz ani nagromadzenie wartości realnych, drogocennych przedmiotów i rzadkich fatalachów, tylko – zdrowie. ...A zdrowie zupełne da, zabezpieczy i podtrzyma właśnie dom szklany. Higiena, wygoda, absolutna czystość.”

Nazwę „Szklane domy” przyjęła w latach trzydziestych warszawska spółdzielnia mieszkaniowa.

ODKRYCIE I IDENTYFIKACJA WITAMIN D

Poszukiwania substancji przeciwkrzywiczej trwały. Hess, pediatra z Nowego Jorku, stwierdził, że naświetlając różne oleje wzbudzał w nich aktywność przeciwkrzywiczną. Wiadomo, że przez hydrolizę tłuszczów otrzymuje się mydła. Hess [14] zauważył, że mydło otrzymane z naświetlonego oleju nie wykazywało właściwości przeciwkrzywiczych. Właściwości te stwierdzono natomiast we frakcji nie ulegającej zmydleniu. Było już wówczas wiadomo, że we frakcji tej znajdują się steroidy, które dobrze rozpuszczają się w tłuszczach. Poddano więc naświetlaniu różne steroidy, a zwłaszcza najpospolitszy z nich cholesterol. Naświetlanie cholesterolu nie dało oczekiwanego efektu, ale inny steroid zwany ergosterolem (Rys. 1), występujący w drożdżach, grzybach i różnych roślinach przekształcał się w substancję aktywną. Nazwana została ona kalcyferolem lub witaminą D_2 . Wcześniej wyodrębniona z wątroby dorsza i wieloryba aktywna substancja nazwana witaminą D_1 , okazała się mieszaniną. W 1936 roku Brockmann wydzielił z wątroby tuńczyka witaminę D_3 . W tym samym czasie Windaus [15] otrzymał tę ostatnią substancję w wyniku naświetlania pochodnej cholesterolu, 7-dehydrocholesterolu. Stwierdził on również, że występuje ona w zewnętrznej warstwie skóry ludzi, ryb i wielu innych zwierząt. 7-Dehydrocholesterol, który pod wpływem światła zmienia się w witaminę D_3 jest prowitaminą. Provitaminami zaczęto nazywać substancje, z których w organizmach zwierząt i ludzi powstają witaminy. Ustalenie struktury witamin D nie było prostą sprawą. Kłopot polegał na tym, że przez ponad 100 lat, które upłynęły od odkrycia cholesterolu, nie udało się ustalić jego struktury. Dopiero intensywne wysiłki w tym kierunku podjęte w pierwszej połowie XX wieku doprowadziły

do określenia struktury większości steroidów. Poprawne struktury cholesterolu, ergosterolu i kwasów żółciowych podano w latach 1932–1933. W 1937 roku Windaus zidentyfikował cholekalcyferol czyli witaminę D₃. Za badania steroidów Wieland, a później Windaus otrzymali nagrody Nobla.



Rys. 1. Wzory cholesterolu, witamin i prowitamin D

ROLA WITAMIN D W REGULACJI GOSPODARKI FOSFORANOWO-WAPNIOWEJ ORGANIZMU

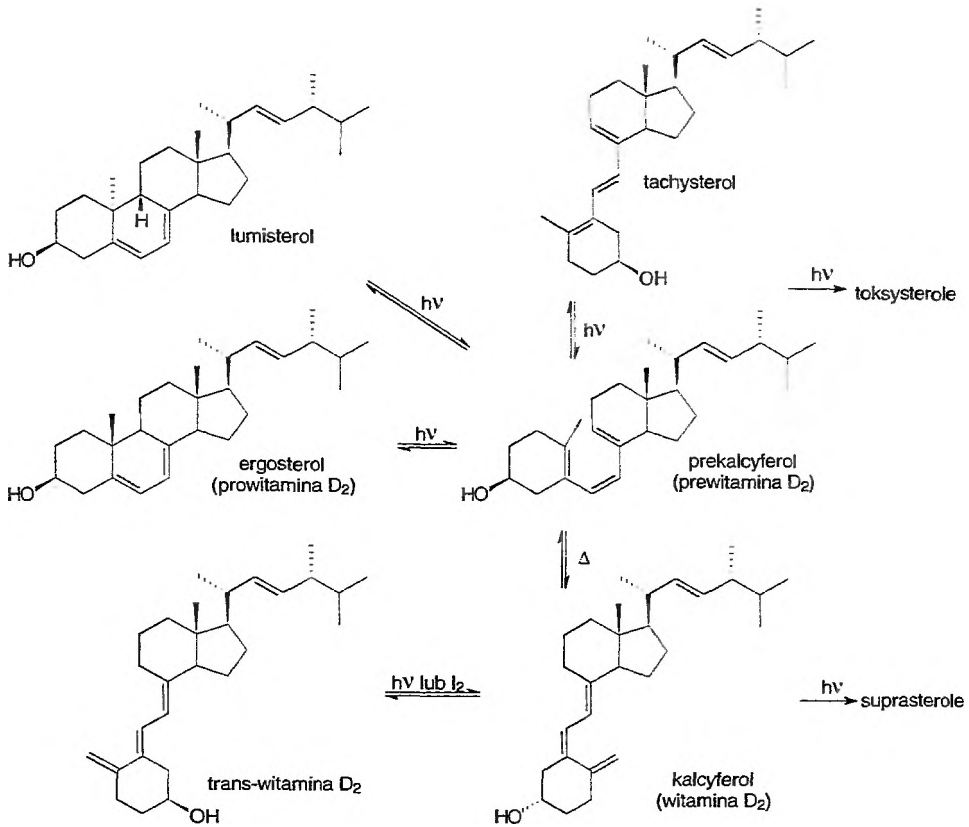
Otrzymanie syntetycznych witamin D₂ i D₃, wielokrotnie bardziej aktywnych od najlepszych nawet tranów (pomimo tego jeszcze wiele lat po wojnie zmuszano dzieci do picia tego smakołyku), zakończyło etap badań nad identyfikacją witamin D. Intensywne badania witamin D w okresie międzywojennym doprowadziły do zlikwidowania krzywicy jako jednej z plag ludzkości. Jednocześnie z pracami nad chemią witamin D prowadzone były badania biochemiczne dotyczące mechanizmu działania witamin D. Szybko dostrzeżono istotną rolę witamin D w regulowaniu gospodarki wapniowej organizmu. Wapń jest piątym pierwiastkiem pod względem rozpowszechnienia u kręgowców i występującym w największych ilościach w szkieletcie. Jednocześnie wapń wpływa na takie procesy fizjologiczne, jak: skurcze mięśni, przewodzenie nerwowe, przepuszczalność błon komórkowych. Głównym powodem trudności w zwapnieniu kości w krzywicy jest niedostateczne zaopatrzenie w jony wapniowe i fosforanowe miejsc mineralizacji [16]. Stwierdza się w tej chorobie niską wartość iloczynu stężenia wapnia i stężenia fosforu we krwi. Zostało wykazane [17], że witaminy D poprawiają absorpcję wapnia w jelitach i jest to jedna z głównych ich funkcji. Witaminy D są również odpowiedzialne za transport

aktywny jonów fosforanowych przez błonę jelita, odbywający się niezależnie od transportu wapnia. Witaminy D wpływają zarówno na procesy mineralizacji, jak i uwalnianie jonów wapniowych z uprzednio utworzonych kości. Wraz z hormonem paratyroidowym i kalcytoniną biorą udział w regulacji poziomu jonów wapniowych w cytoplazmie.

PROCES FOTOCHEMICZNY

Po zbadaniu struktury witamin D dalsze prace chemiczne koncentrowały się głównie wokół procesu fotochemicznego, który stał się przedmiotem zainteresowania wielu badaczy na całym świecie od chwili odkrycia istotnej roli światła w powstawaniu witamin. Szczególnie intensywny rozwój badań w tej dziedzinie nastąpił w okresie powojennym. Pod koniec lat sześćdziesiątych znane były już zasadnicze etapy procesu fotochemicznego, struktura większości fotoproduktów oraz mechanizm całego procesu (Rys. 2). Największe zasługi w poznaniu przekształceń fotochemicznych prowitamin D mają Holender Havinga [18] i Amerykanin Dauben [19]. Badali oni m.in. fotochemię ergosterolu (prowitaminy D_2) i stwierdzili, że związek ten ulega w niskiej temperaturze izomeryzacji do układu z rozerwanym pierścieniem B, zwanym prekalcyferolem (prewitaminą D_2). Związek ten jest głównym produktem reakcji fotochemicznej, ale wśród produktów jest jeszcze lumisterol – izomer ergosterolu o odwróconych konfiguracjach na atomach węgla C9 i C10, a także tachysterol, który jest izomerem geometrycznym prewitaminy, powstającym z niej w wyniku obrotu wokół wiązania podwójnego C6–C7. Podobna mieszanina równowagowa może być otrzymana w wyniku długotrwałego naświetlania każdego z czterech fotoproduktów, gdyż omawiane przekształcenia są odwracalne. W ustalaniu się równowagi przeszkadza jednak tworzenie się jeszcze innych produktów (np. toksysteroli) w sposób nieodwracalny. Przemiana ergosterolu (prowitaminy D_2) w prekalcyferol (prewitaminę D_2) zalicza się do reakcji elektrocyklicznych. Należy zauważyć, że wśród fotoproduktów nie ma kalcyferolu (witaminy D_2). Związek ten powstaje dopiero w wyniku następczej izomeryzacji prewitaminy w witaminę. Reakcja ta polega na przesunięciu sigmatropowym 1,7 atomu wodoru. Nie wymaga ona naświetlania i zachodzi pod wpływem ciepła (reakcja termiczna). Odwracalne wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie jednego z atomów wodoru z grupy metylowej do C9 zachodzi w szczególnie łagodnych warunkach (wystarczy temperatura ludzkiego ciała). Jeżeli reakcja fotochemiczna prowadzona jest bez należytego chłodzenia, wówczas prekalcyferol przekształca się w witaminę, a ta naświetlana ulega dalszym przekształceniom (powstaje np. *trans*-witamina D_2 , suprasterole, itp.). Na tworzenie się niepożądanych produktów ubocznych mają wpływ warunki reakcji, np. rozpuszczalnik, temperatura i rodzaj źródła światła (długość fali). Z przedstawionych badań można wyciągnąć wniosek praktyczny, że należy unikać zbyt długiego opalania, zwłaszcza gdy jest gorąco; należy również wyeliminować krótkofalowe promieniowanie nadfioletowe przez stosowanie odpowiedniego filtra. Oczy-

wiście długotrwała ekspozycja na słońce nie jest również wskazana z wielu innych względów, a zwłaszcza za względu na działanie mutagenne promieni UV.



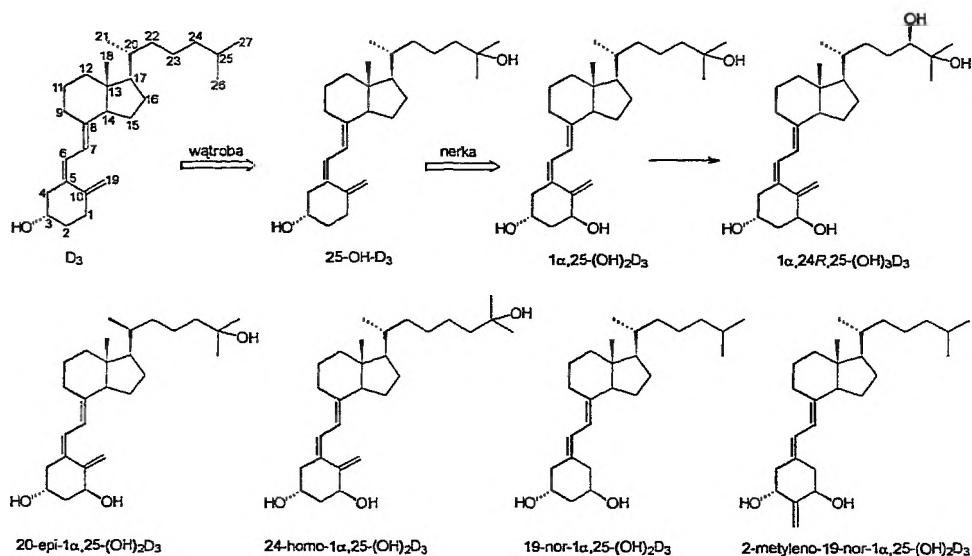
Rys. 2. Proces fotochemiczny

AKTYWNE METABOLITY WITAMIN D

Wraz z postępem prac nad chemią i fotochemią witamin D prowadzone były również badania biochemiczne. W roku 1968 dokonano przełomowego odkrycia w tych badaniach [18–20], które spowodowało ponowny wzrost zainteresowania witaminą D. Okazało się mianowicie, że witamina D ulega w organizmie przemianom do postaci bardziej aktywnych i że takie przekształcenia są niezbędne dla odegrania przez witaminę D swej roli jako regulatora gospodarki fosforanowo-wapniowej organizmu. W dalszych pracach stwierdzono, że witamina D w swej aktywnej postaci działa poprzez ekspresję genową (tzn. wpływa na syntezę m-RNA, a w konsekwencji na biosyntezę białek wiążących wapń), a więc zachowuje się jak hormon. W świetle aktualnego stanu wiedzy witaminę D należałoby raczej traktować jako

prohormon, gdyż jest ona prekursorem co najmniej jednego hormonu steroidowego. Takie stwierdzenie jest tym bardziej uzasadnione, że witamina D jest u ludzi witaminą tylko wtedy, gdy nie otrzymują oni wystarczającej ilości promieni słonecznych. Jeżeli ekspozycja na światło jest dostateczna, występujący w skórze 7-dehydrocholesterol może być przekształcony do witaminy D₃, która wówczas przestaje już być niezbędnym składnikiem pożywienia.

Dokonanie odkrycia metabolicznej aktywacji witamin D stało się możliwe dzięki burzliwemu rozwojowi chromatograficznych metod izolacji (wysokosprawna chromatografia cieczowa) i instrumentalnych metod identyfikacji (spektrometria mas i jądrowy rezonans magnetyczny) znikomych ilości substancji. Należy zaznaczyć, że witamina D przejawia swoją aktywność przy bardzo niskich dawkach, na przykład dobowe zapotrzebowanie człowieka wynosi około 10 µg, to jest rocznie poniżej 4 mg. Otrzymanie radioaktywnej witaminy D o wysokiej aktywności właściwej znacznie ułatwiło śledzenie jej szlaku metabolicznego.



Rys. 3. Aktywne metabolity witaminy D₃ i ich syntetyczne analogi

Pierwszym znaczącym odkryciem było wyizolowanie z osocza krwi wieprzowej i identyfikacja głównego cyrkulującego metabolitu witaminy D₃ (Rys. 3). Okazał się nim 25-hydroksycholekalcyferol (25-OH-D₃), którego synteza z witaminy D₃ zachodzi głównie, jeżeli nie wyłącznie, w wątrobie. Już w trakcie wyodrębniania 25-OH-D₃ stwierdzano obecność dość znacznych ilości bardziej polarnego, aktywnego metabolitu. Dalsze badania wykazały koncentrowanie się tego metabolitu w jelitach, zwłaszcza cienkim, i jego dużą aktywność biologiczną. Synteza znaczonego trytem 25-hydroksycholekalcyferolu pozwoliła wykazać, że jest on prekursorem tego bardziej polarnego metabolitu. Metabolit ten został ostatecznie wyodrębniony

z jelit kurczą z niedoborem witaminy D, którym podano jednorazowo dużą dawkę cholekalcyferolu. Otrzymany metabolit zidentyfikowano na podstawie widma mas jako $1\alpha,25$ -dihydroksycholekalcyferol ($1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$), co zostało następnie potwierdzone przez chemiczną syntezę tego związku. Dalsze badania wykazały, że miejscem 1α -hydroksylacji jest nerka, przy czym odpowiednia hydroksylaza wymaga tlenu, magnezu i NADPH. Eksperymenty *in vitro* z homogenizatem nerkowym wykazały, że produkcja $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$ z 25 - OH - D_3 zachodzi właśnie w tym organie. Przedstawione zasadnicze etapy metabolizmu witaminy D_3 zostały odkryte prawie jednocześnie w laboratoriach amerykańskich (H.F. DeLuca w Madison, Wisconsin [20]; A.W. Norman w Riverside, California [21]) i angielskim (E. Kodicek w Cambridge [22]).

Wiele eksperymentów potwierdziło, że $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$ jest aktywną formą witaminy w jelitowym transporcie wapnia i fosforu oraz w uwalnianiu jonów wapniowych z kości. Wykazano, że biologiczna reakcja na dawki $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$ jest niemalże natychmiastowa. Zwierzęta z objawami niedoboru witaminy D po usunięciu nerek nie reagują na dawki 25 - OH - D_3 ani samą D_3 , natomiast $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$ przywraca do równowagi gospodarkę fosforanowo-wapniową w ich organizmach. $1\alpha,25$ -Dihydroksycholekalcyferol nosi wszelkie cechy hormonu, ma podobny mechanizm działania do innych hormonów steroidowych, produkowany jest w wyspecjalizowanym organie (nerce), przejawia swoją aktywność w innych częściach ciała i jest typowym regulatorem dla organizmu. Główny receptor jest wytwarzany przez jelitowe błony śluzowe, które są miejscem wchłaniania jonów wapniowych i fosforanowych z pożywienia. Hormon witaminowy wpływa również na kości, powodując odkładanie się w nich soli wapnia i na nerki, zmniejszając wchłanianie zwrotne fosforanów. Od momentu wnikięcia do komórki $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$ wiąże się z odpowiednim białkiem cytoplazmatycznym (które posiada mniejsze powinowactwo do 25 - OH - D_3 lub D_3), a następnie z wysoce specyficznym białkiem jądrowym. Tak więc ostatecznie $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$ zostaje umieszczone w miejscu receptorowym chromatyny, gdzie wpływa na tworzenie informacyjnego RNA, które z kolei powoduje wytwarzanie w cytoplazmie białek wiążących jony wapniowe [23–25]. Więcej informacji o aktywności biologicznej i molekularnym mechanizmie działania pochodnych witaminy D można znaleźć w książce Friedricha [26].

Bardziej szczegółowe badania metabolizmu witaminy D doprowadziły do wyizolowania i identyfikacji dalszych metabolitów. Jednym z ważniejszych (oprócz omówionych powyżej) jest $1\alpha,24R,25$ - $(OH)_3D_3$, który jest mniej aktywny od $1\alpha,25$ - $(OH)_2D_3$. Proces $24R$ -hydroksylacji zachodzi intensywnie, gdy poziom wapnia we krwi jest podwyższony, jednocześnie zmniejsza się wówczas aktywność 1α -hydroksylazy. Metabolit ten jest szybko wydalany z organizmu i wydaje się, że hydroksylacja w pozycji $24R$ jest naturalną formą eliminacji toksycznego nadmiaru hormonu witaminowego z organizmu [27].

Metabolizm witaminy D_2 jest analogiczny do omówionego powyżej metabolizmu witaminy D_3 [28]. Główne jego etapy to dwa kolejne procesy hydroksylacji w pozycji 25 , a następnie 1α . Preparaty zawierające witaminę D_2 i jej metabolity

stosowane są częściej w praktyce medycznej na kontynencie amerykańskim, w odróżnieniu od Europy, gdzie preferowane są pochodne witaminy D₃.

SYNTEZA ANALOGÓW WITAMIN D

Wraz z postępem badań biochemicznych nad systemem endokrynologicznym witaminy D i odkryciem jej metabolicznej aktywacji wzrosło zainteresowanie pracami syntetycznymi w tej dziedzinie. Z powodu ograniczonej dostępności metabolitów witamin D ze źródeł naturalnych, ich synteza chemiczna jest niezbędna do produkcji leków, a także do szczegółowych badań biomedycznych. Syntezy pochodnych witamin D pozwoliły jednoznacznie potwierdzić budowę wyodrębnianych naturalnych metabolitów, jak również określić zależność aktywności biologicznej pochodnych witamin D od ich struktury chemicznej. Zasadnicze kierunki modyfikacji witamin D to 1 α -hydroksylacja oraz funkcjonalizacja łańcucha bocznego. Prace syntetyczne, które nie będą tu omawiane prowadzone były w licznych laboratoriach na całym świecie kierowanych przez wybitnych chemików (m.in. Bartona [29], Lythgoe'a [30], Okamura [31], Schnoesa [32], Vandevall [33] i wielu innych). W badaniach tych aktywnie uczestniczą również polscy naukowcy, którzy m.in. otrzymali na drodze syntezy totalnej enancjomer hormonu witaminowego (*ent*-1 α ,25-(OH)₂D₃) [34].

PRZECIWNOWOTWOROWA AKTYWNOŚĆ ANALOGÓW WITAMIN D

W latach osiemdziesiątych nastąpił ponowny wzrost zainteresowania pochodnymi witamin D [35]. Jego powodem było wykrycie ich działania antyproliferacyjnego i różnicującego komórki białaczkowe *in vitro*. Działanie antyproliferacyjne analogów witamin D, a w szczególności hormonu witaminowego – 1 α ,25-(OH)₂D₃, przejawiało się również w skutecznym hamowaniu nadmiernego namnażania się komórek naskórka w pewnych odmianach łuszczycy. W odróżnieniu od szeregu innych związków o działaniu cytostatycznym, działanie aktywnych analogów hormonu witaminowego na komórki dotknięte wczesnymi zmianami chorobowymi ma charakter niedestrukcyjny. W miejsce niszczenia chorych komórek pewne analogi hormonu witaminowego stymulują ich przekształcanie się w kierunku komórek normalnych. Badacz japoński Suda [36] stwierdził, że 1 α ,25-(OH)₂D₃ stymuluje różnicowanie się ludzkich komórek promielocytarnych do monocytów w kulturze komórkowej, przy jednoczesnym korzystnym hamowaniu ich proliferacji. Badania te wykonano na linii komórkowej HL-60 chronicznej białaczki szpikowej. Okazało się jednak, że stężenie hormonu witaminowego w hodowli komórkowej, konieczne do wywołania efektu różnicowania, było wyższe od fizjologicznego. Zatem hormon witaminowy w swojej naturalnej postaci, może mieć jedynie ograniczone zastosowanie w terapii przeciwnowotworowej. Stosowanie wysokich stężeń tego związ-

ku nie jest możliwe ze względu na niekorzystny efekt wapniowy (hiperkalcemia, kalcyfikacja tkanek miękkich, itp.). Znacznie silniejszy efekt (20–30 razy) różnicowania się komórek od $1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_3$ wykazuje jego 20-epimer [37]. W kilka lat po odkryciu Sudy zauważono, że u pacjentów leczonych na osteoporozę za pomocą metabolitów witaminy D_3 ustępują zmiany łuszczycowe, polegające na nadmiernej proliferacji komórek naskórka i ich zahamowanym różnicowaniu się.

Nowym wyzwaniem w dziedzinie badań witamin D stało się uzyskanie zróżnicowania właściwości biologicznych hormonu witaminowego metodą selektywnej modyfikacji jego struktury. Głównym celem tych badań było otrzymanie syntetycznego analogu hormonu witaminowego o obniżonym działaniu wapniowym i wzmocnionym działaniu antyproliferacyjnym. Dużym sukcesem było wykazanie, że jest to w ogóle możliwe. W wyniku intensywnych badań udało się otrzymać związki wykazujące zamierzony efekt biologiczny. Takie właściwości wykazują m.in. analogi $1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_3$ o przedłużonym łańcuchu bocznym [38]. Badane są również inne analogi posiadające dodatkowe grupy hydroksylowe, analogi zawierające atomy fluoru w miejsce atomów wodoru, czy też analogi tlenowe, w których atom tlenu zastępuje atom węgla w łańcuchu bocznym lub w pierścieniu A. Wstępne wyniki badań wskazują, że niektóre analogi $1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_3$ pozbawione aktywności wapniowej mogą znaleźć zastosowanie jako leki w terapii przeciwnowotworowej, również w kombinacji ze stosowanymi obecnie cytostatykami [39].

Interesującą modyfikacją strukturalną okazało się usunięcie z hormonu witaminowego grupy egzometylenowej. Związek ten, 19-nor- $1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_3$, zachowuje działanie antyproliferacyjne na niezmienionym poziomie, nie powodując jednocześnie powstawania objawów hiperkalcemii, nawet przy ciągłym stosowaniu [40, 41]. Niedawno okazało się, że możliwe jest także oddzielenie aktywności wapniowej od fosforanowej. Taki selektywny profil aktywności kalcemicznej wykazują np. 19-nor-analogi $1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_3$ z grupą egzometylenową przy C2 [42]. Intensywnie prowadzone są badania strukturalne witamin [43]. Stwierdzono, że istotny wpływ na właściwości biologiczne ma konformacja pierścienia A witamin, która z kolei wynika ze sposobu jego podstawienia [38, 42–44].

NOWE LEKI Z GRUPY POCHODNYCH WITAMIN D

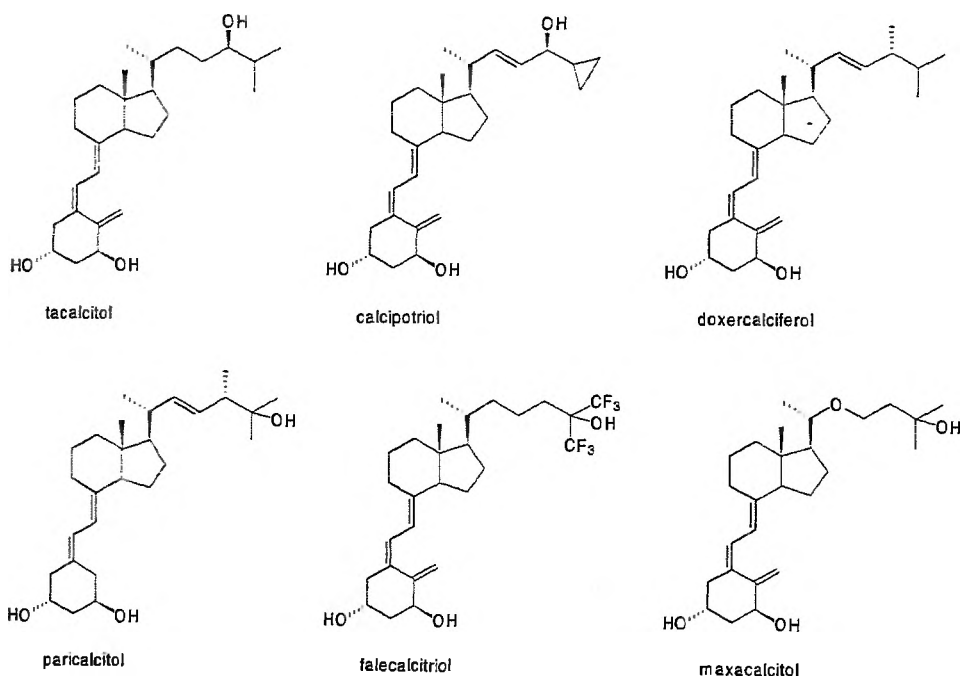
Metabolity witamin D są coraz częściej stosowane w praktyce medycznej. Syntetyczna 25-OH-D_3 (calcifediol) znalazła zastosowanie w leczeniu pewnych schorzeń układu kostnego, w których witamina D_3 jest mało skuteczna, a więc szczególnie w przypadkach zaburzeń funkcjonowania wątroby oraz w przewlekłych powikłaniach w leczeniu przeciwpadaczkowym i kortykoterapii, a także w przypadkach dziedzicznej krzywicy fosfatemicznej.

Inna pochodna witaminowa, $1\alpha\text{-OH-D}_3$, została wprowadzona do lecznictwa pod międzynarodową nazwą alfacalcidol. Związek ten ulega w wątrobie hydroksylacji w pozycji 25 z utworzeniem hormonu witaminowego, utrzymując w ten spo-

sób homeostazę wapniowo-fosforanową w organizmie. Alfacalcidol stosowany jest w leczeniu osteomalacji, osteodystrofii pochodzenia nerkowego, niedoczynności przytarczyc, krzywicy witamino-D-opornej oraz w profilaktyce i leczeniu osteoporozy. Najważniejszy metabolit witaminy D₃, 1 α ,25-(OH)₂D₃ (calcitriol), również jest stosowany w medycynie w leczeniu osteoporozy i chorób kości wywołanych przewlekłą niewydolnością nerek. Ze względu na działanie antyproliferacyjne na epidermalne keratynocyty, calcitriol znalazł również zastosowanie w leczeniu łuszczycy. Prowadzone są badania kliniczne nad jego wykorzystaniem w leczeniu niektórych postaci nowotworów.

Dalsze badania nad metabolizmem witaminy D₃ w organizmie doprowadziły do odkrycia dodatkowej drogi jej aktywacji polegającej na dwóch kolejnych hydroksylacjach w pozycjach 24 (w wątrobie) i 1 α (w nerkach). Powstający metabolit, 1 α ,24R-(OH)₂D₃ (tacalcitol), wykazuje korzystny wpływ na hamowanie proliferacji epidermalnych keratynocytów [45, 46]. Tacalcitol znalazł zastosowanie w leczeniu wielu schorzeń dermatologicznych, a zwłaszcza łuszczycy plackowatej [47].

W ostatnich latach wprowadzono do lecznictwa nowe leki z grupy analogów witamin D (Rys. 4). Są one stosowane w dermatologii i w leczeniu różnych schorzeń metabolicznych.



Rys. 4. Nowe leki z grupy pochodnych witamin

Niektóre z nich są na etapie zaawansowanych badań klinicznych w dziedzinie osteoporozy i w terapii chorób nowotworowych. W leczeniu łuszczycy plackowatej od niedawna stosuje się analog witaminowy o nazwie calcipotriol.

Wspomniano wcześniej, że jednym z czynników kontrolujących poziom wapnia w organizmie, obok kalcytoniny i hormonu witaminowego, jest hormon paratyroidowy. Niekorzystne dla organizmu podwyższenie poziomu tego hormonu (hiperparatyroidyzm) występuje często u pacjentów poddawanych długotrwałym dializom. Pojawiły się niedawno dwa nowe leki skutecznie obniżające jego poziom, a jednocześnie pozbawione niekorzystnych działań ubocznych [48, 49]. Są to pochodne witaminy D_2 , a mianowicie $1\alpha\text{-OH-D}_2$ (doxercalciferol) i $19\text{-nor-}1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_2$ (paricalcitol).

W ubiegłym roku zarejestrowano falecalcitriol, heksafluorową pochodną hormonu witaminowego. Lek ten stosowany jest w terapii wtórnego hiperparatyroidyzmu, spowodowanego chroniczną niewydolnością nerek. W badaniach klinicznych falecalcitriol wykazywał znacznie wyższą od calcitriolu aktywność w procesie stymulowania mineralizacji kości [50].

Innym analogiem hormonu witaminowego wprowadzonym na rynek farmaceutyczny w 2000 roku jest maxacalcitol, posiadający atom tlenu w miejsce atomu węgla C22. Ten oksa-analog jest agonistą receptora witaminy D_3 i ma silny wpływ na hamowanie biosyntezy hormonu paratyroidowego. Jego zaletą jest, że w odróżnieniu od $1\alpha,25\text{-(OH)}_2\text{D}_3$ wykazuje niewielki wpływ na metabolizm wapnia i fosforu. Lek jest stosowany w leczeniu wtórnej niewydolności przytarczyc związanej z chroniczną niewydolnością nerek. Maxacalcitol jest obecnie również w fazie badań klinicznych w leczeniu miejscowym niektórych odmian łuszczycy [51]. W badaniach przedklinicznych wykazuje wysoką aktywność przeciwnowotworową w terapii raka sutka [52].

Jak wynika z powyższego opracowania badania witaminy D, pomimo ich długiej historii, są nadal intensywnie prowadzone i zapewne będą kontynuowane. W badaniach witaminy D znaczną rolę odegrali polscy naukowcy i ich prace są cytowane w tym artykule. Również polski przemysł skutecznie konkuruje na tym polu z zagranicznymi firmami farmaceutycznymi [53].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Filipowicz, *Chemia i życie*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1981.
- [2] H.F. DeLuca, H.E. Paaren, H.K. Schnoes, *Vitamin D and calcium metabolism, Topics in Current Chemistry* (vol. 83), Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [3] J.W. Morzycki, *Wiad. Chem.*, 1991, 45, 29.
- [4] L.F. Fieser, M. Fieser, *Steroids*, rozdz. 4, Feinhold, Nowy Jork 1959.
- [5] F. Glisson, cytowany [w]: *Rickets, osteomalacia and tetany* (ed. A. F. Hess), Lea&Febiger, Filadelfia 1929.
- [6] D. Whistler, cytowany przez G.T. Smerdona: *Daniel Whistler and the English Disease, a treatment and biographical note*, *H. Hist. Med.*, 1950, 5, 397.

- [7] K. Huldshinsky, *Dementia rachitica. Studien ueber die zerebrale Komponente der Rachitis*, Karger, Berlin 1926.
- [8] C. Funk, *J. Physiol.* 1911, **43**, 395.
- [9] F. Magendie, cytowany przez E.V. McColluma [w:] *A history of nutrition*, Houghton-Mifflin Co, Boston 1957.
- [10] E. Mellanby, *Lancet*, 1919, **1**, 407.
- [11] E.V. McCollum, N. Simmonds, W. Pitz, *J. Biol. Chem.*, 1916, **27**, 33.
- [12] H. Goldblatt, K.M. Soames, *Biochem J.*, 1923, **17**, 446.
- [13] H. Steenbock, *Science*, 1924, **60**, 224.
- [14] A.F. Hess, M. Weinstock, F.D. Helman, *J. Biol. Chem.*, 1925, **63**, 305.
- [15] A. Windaus, H. Lettre, F. Schenck, *Ann.*, 1935, **520**, 98.
- [16] P.G. Shipley, B. Kramer, J. Howland, *Biochem. J.*, 1926, **20**, 379.
- [17] R. Nicolaysen, *Biochem. J.*, 1937, **31**, 107.
- [18] G.M. Sanders, J. Pot, E. Havinga, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 1969, **27**, 131.
- [19] W.G. Dauben, R.B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5780.
- [20] J.W. Blunt, H.F. DeLuca, H.K. Schnoes, *Biochemistry*, 1968, **7**, 3317.
- [21] M.R. Hausler, J.F. Myrtle, A.W. Norman, *J. Biol. Chem.*, 1968, **243**, 4055.
- [22] D.R. Fraser, E. Kodicek, *Nature*, 1970, **228**, 764.
- [23] A.W. Norman, J. Roth, L. Orci, *Endocrine Rev.*, 1982, **3**, 331.
- [24] H.F. DeLuca, *Am. J. Med.*, 1975, **58**, 39.
- [25] R. Lorenc, Y. Tanaka, H.F. DeLuca, G. Jones, *Endocrinol.*, 1977, **100**, 468.
- [26] W. Friedrich, *Vitamins*, Walter de Gruyter, Berlin 1988, rozdz. 3, 141.
- [27] M.F. Holick, A. Kleiner-Bossaller, H.K. Schnoes, P.M. Kasten, I.T. Boyle, H.F. De Luca, *J. Biol. Chem.*, 1973, **248**, 6691.
- [28] G. Jones, H.K. Schnoes, H.F. DeLuca, *Biochemistry*, 1975, **14**, 1250.
- [29] D.H.R. Barton, R.H. Hesse, M.M. Pechet, E. Rizzardo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2748.
- [30] P.J. Kocienski, B. Lythgoe, D.A. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1980, 897.
- [31] W.H. Okamura, J.M. Aurrecochea, R.A. Gibbs, A.W. Norman, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 4072.
- [32] J.W. Morzycki, H.K. Schnoes, H.F. DeLuca, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 2148.
- [33] L.J. Vanmaele, P.J. De Clercq, M. Vandewalle, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 141.
- [34] B. Achmatowicz, E. Gorobets, S. Marczak, A. Przewdziecka, A. Steinmeyer, J. Wicha, U. Zugel, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2891.
- [35] A. Kutner, *Postępy Biochemii*, 1993, **39**, 39.
- [36] E. Abe, C. Miyaura, H. Sakagami, M. Takeda, K. Konno, T. Yamazaki, S. Yoshiki, T. Suda, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1981, **78**, 4990.
- [37] L. Binderup, S. Latini, E. Binderup, C. Bretting, M. Calverley, K. Hansen, *Biochem. Pharmacol.*, 1991, **42**, 1569.
- [38] S. Yamada, K. Yamamoto, H. Masuno, *Curr. Pharm. Design*, 2000, **6**, 733.
- [39] A. Opolski, J. Wietrzyk, A. Siwińska, E. Marcinkowska, A. Chrobak, A. Kutner, C. Radzikowski, *Curr. Pharm. Design*, 2000, **6**, 755.
- [40] K.L. Perlman, R.E. Swenson, H.E. Paaren, H.K. Schnoes, H.F. DeLuca, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 7663.
- [41] S. Yang, C. Smith, H.F. DeLuca, *Biochem. Biophys. Acta*, 1993, **1158**, 279.
- [42] R.R. Siciński, J.M. Prah, C.M. Smith, H.F. DeLuca, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 4662.
- [43] K. Suwińska, A. Kutner, *Acta Crystallogr. B*, 2001, **52**, 550.
- [44] N. Kubodera, T. Okano, K. Nakagawa, K. Ozono, K. Mikami, *Curr. Pharm. Design*, 2000, **6**, 791.
- [45] P.C.M. Van de Kerkhof, *Acta Derm. Venereol.*, 1999, **79**, 111.
- [46] D.C. Peters, J.A. Balfour, *Drugs*, 1997, **54**, 265.

- [47] H. Gollnick, T. Menke, *Curr. Med. Res. Opinion*, 1998, **14**, 213.
- [48] Anonim, *Drug Data Rep.*, 2000, **22**, 42.
- [49] A. Gaul, P.A. Leeson, J. Castaner, *Drugs of the Future*, 1998, **23**, 602.
- [50] A. Gaul, J. Castaner, *Drugs of the Future*, 1997, **22**, 473.
- [51] H. Koizumi, A. Kaplan, T. Shimizu, A. Ohkawara, *J. Invest. Dermatol.* 106 (4), Abst. 357.
- [52] N. Kubodera, H. Watanabe, T. Kawanishi, M. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, **40**, 1494.
- [53] T. Ryznar, M. Krupa, A. Kutner, *Przem. Chem.*, 2002, **81**, 300.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 maja 2002

**NADTLENKI POLIMERYCZNE – OTRZYMYWANIE,
WŁAŚCIWOŚCI, ZASTOSOWANIA**
**POLYMERIC PEROXIDES – SYNTHESIS,
PROPERTIES AND APPLICATIONS**

Jan Zawadiak¹, Mirosław Danch²

¹ *Instytut Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach
ul. B. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice*

² *Polskie Odczynniki Chemiczne S.A.,
ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice*

Abstract

Wprowadzenie

1. Poliwodoronadtlenki alkilowe
2. Polinadtlenki alkilowe
 - 2.1. Polinadtlenki winylowe
 - 2.2. Polinadtlenki alkilowe otrzymane w reakcjach polikondensacji
 - 2.3. Poli- α -heteropodstawione nadtlenki alkilowe
3. Polinadtlenki acylowe
4. Polinadtlenoestry organiczne
5. Inicjatory wielofunkcyjne
6. Polinadtlenki zawierające atomy pierwiastków IV lub V grupy układu okresowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Jan Zawadiak studia wyższe ukończył w 1970 r. na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej. Od 1971 r. kontynuował naukę na studiach doktoranckich z zakresu inżynierii chemicznej i procesowej. W 1975 r. obronił pracę doktorską, a w 1991 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego. W 1997 r. został mianowany na stanowisko profesora nadzwyczajnego. W ciągu 30 lat pracy w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej związany z Zakładem Przemysłowej Syntezy Organicznej, którego kierownikiem jest od 1994 r. Prodziekan 1993–96, 1996–2002 r. Dziekan Wydziału Chemicznego.

Jego zainteresowania naukowe obejmują technologię organiczną, zwłaszcza procesy utleniania w fazie ciekłej i syntezę oraz zastosowania organicznych nadtlenczków. Interesuje się zagadnieniami związanymi z bezpieczeństwem procesowym i transferem technologii. Najważniejsze osiągnięcia wdrożeniowe: modernizacja instalacji „Intercordinu”, leku produkowanego przez „Polfę” w Grodzisku (1985–86), oraz wdrożenie technologii otrzymywania nadtlenu dikumylu w przemysłowej instalacji w Brazylii (1988–90). Współpracuje z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi i zakładami przemysłowymi. Autor wielu prac naukowych, licznych patentów krajowych i zagranicznych.



Dr inż. Mirosław Danch studia wyższe ukończył w 1996 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W latach 1996–2001 był słuchaczem studium doktoranckiego tego Wydziału. W ramach swojej pracy doktorskiej zajmował się zagadnieniami otrzymywania związków nadtlencowych o charakterze oligomerów. Jest współautorem kilku publikacji z zakresu syntezy oligonadtlenków alkiłowych oraz wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Obecnie pracuje w dziale marketingu Polskich Odczynników Chemicznych S.A. w Gliwicach.

ABSTRACT

Polymeric peroxides constitute narrow but important class of peroxy compounds. They can be used as free radical source in many radical processes (i.e. polymerization, oxidation, etc.) [3–6] as well as selfcombusting fuels [7, 19].

To this group belong both poly (alkyl peroxides) [13–43], polyperesters [5, 47–50] and poly (acyl peroxides) [6, 44–46]. The special kinds of polyperoxides are those having two (or more) peroxy groups of different thermal stability [51–56]. These peroxides are used as precursors for free radical syntheses of block- and graft-copolymers.

Among polyalkyl peroxides vinyl polyperoxides (alternate copolymers of vinyl monomers and oxygen) play a dominant role [32]. However, due to their explosive properties, these peroxides could be hazardous if they form spontaneously [25].

The survey of the preparation methods, and possibility of applications of the above-mentioned polymeric peroxides is presented.

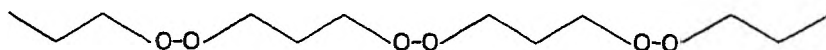
WPROWADZENIE

Nadtlenki polimeryczne, polinadtlenki (ang. *polymeric peroxides*, *polyperoxides*, niem. *Polymere Peroxide*), stanowią obszerną grupę związków zaliczaną do nadtlenowych substancji organicznych [1]. Pierwsze wzmianki o związkach tego rodzaju pojawiły się w literaturze w latach 20. ubiegłego stulecia przy okazji prowadzonych przez Staudingera badań nad utlenianiem difenyletylenu [2]. Od tej pory nadtlenki polimeryczne znajdują się w obszarze zainteresowań wielu grup badawczych przede wszystkim ze względu na potencjalne zastosowanie:

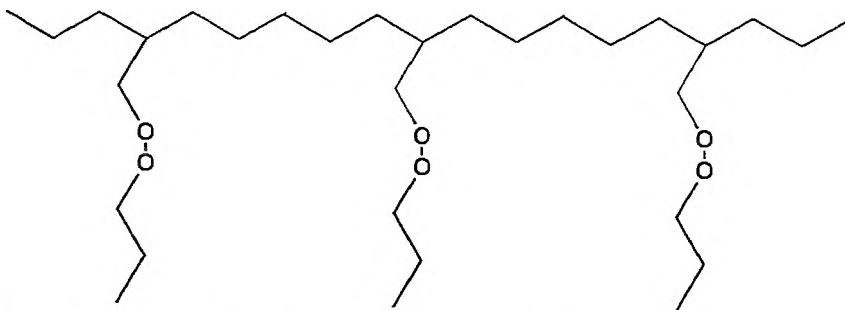
- jako makroinicjatory w modyfikacji polimerów [3]
- w syntezie kopolimerów blokowych liniowych [4] i szczepionych typu grzebieniowego [5, 6]
- do bezdymnych paliw nowej generacji [7]

Cechą wyróżniającą nadtlenki polimeryczne spośród innych związków nadtlenowych jest obecność dwóch lub więcej wiązań $-O-O-$, przy czym grupy nadtlenowe mogą znajdować się:

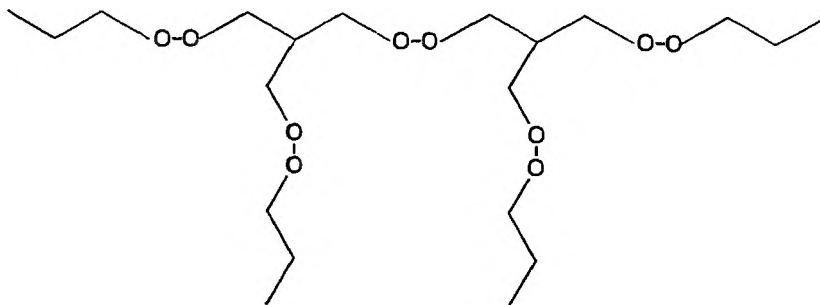
- w łańcuchu głównym polimeru:



- w łańcuchach bocznych (nadtlenki polimeryczne typu grzebieniowego):



- zarówno w łańcuchu głównym, jak i w łańcuchach bocznych:

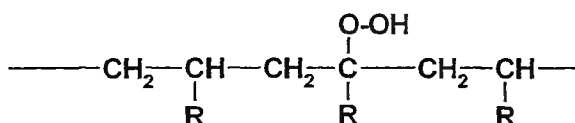


Ze względu na rodzaj otoczenia chemicznego wiązań nadtlenowych wyróżnia się:

1. poliwodoronadtlenki alkilowe
2. polinadtlenki alkilowe
3. polinadtlenki acylowe
4. polinadtlenoestry organiczne
5. inicjatory wielofunkcyjne
6. polinadtlenki zawierające atomy pierwiastków IV lub V grupy układu okresowego

1. POLIWODORONADTLENKI ALKILOWE

Poliwodoronadtlenki alkilowe zawierają w swojej strukturze grupy wodoronadtlenowe (—OOH). Grupy te mogą być przyłączone bezpośrednio do łańcucha głównego polimeru:

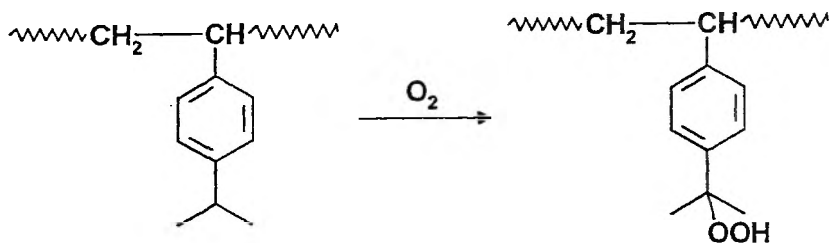


gdzie R: alkil.

W wyniku bezpośredniego działania tlenem cząsteczkowym na rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych polimery otrzymano następujące poliwodoronadtlenki alkilowe [8]:

- polihydroperoksypropylen
- polihydroperoksy-1-buten
- poli(hydroperoksy-4-metylo-1-penten)
- polihydroperoksystryren

Grupy wodoronadtlenowe w poliwodoronadtlenkach alkilowych mogą występować w łańcuchach bocznych polimeru. Jedną z najprostszych metod otrzymywania poliwodoronadtlenków alkilowych jest bezpośrednie utlenianie grup izopropylowych występujących w łańcuchach bocznych [9]. Bardzo dobre efekty uzyskano utleniając tlenem cząsteczkowym kopolimery (styren, *p*-izopropylstyren) uzyskując odpowiednie poliwodoronadtlenki alkilowe [10]:



Poliwodoronadtlenki alkilowe o podanej wyżej strukturze poddano katalitycznemu rozkładowi (H_2SO_4 w acetonie) uzyskując polifenole, które znalazły zastosowanie jako dodatki przeciwutleniające do syntetycznych środków smarowniczych [10].

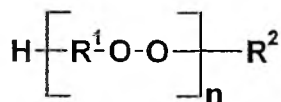
Do wolnorodnikowej syntezy kopolimerów blokowych [11, 12] wykorzystano biswodoronadtlenki polimeryczne zawierające grupy wodoronadtlenowe na końcach łańcucha:



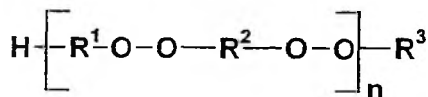
Biswodoronadtlenki polimeryczne otrzymano w reakcji polimeryzacji suspensyjnej 1,3-bis(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)benzenu ze styrenem w temperaturze 50°C . Uzyskany biswodoronadtlenek polistyrenu zastosowano jako makroinicjator polimeryzacji emulsyjnej w układzie redoks (jony Fe^{2+} , metakrylan metylu, wodny roztwór detergentu) w temp. 0°C . Produkt poddano frakcjonowanemu rozdzielaniu otrzymując frakcje o różnej zawartości fragmentów styrenowych. 1,4-Bis(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)benzen został wykorzystany jako inicjator w syntezie biswodoronadtlenków polimerycznych (butadienu, styrenu, metakrylanu metylu). Reakcję prowadzono w układzie emulsyjnym w obecności pirofosforanu żelaza (II).

2. POLINADTLENKI ALKILOWE

Są to związki o wzorze ogólnym:



lub



gdzie R^1 , R^2 , R^3 — alkil.

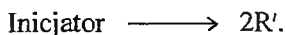
Potencjalnymi metodami otrzymywania polinadtlenków alkilowych są [13]:

- naprzemienna kopolimeryzacja monomerów winylowych z ditlenem,
- polikondensacja diwodoronadtlenków alkilowych z diolami lub dihalogenkami alkilowymi,
- polikondensacja hydroksywodoronadtlenków,
- polimeryzacja nadtlenków alkilowych posiadających wiązanie $\text{C}=\text{C}$,
- poliaddycja bis(hydroperoksyalkanów) do dienów lub polienów,
- poliaddycja nienasyconych wodoronadtlenków alkilowych.

2.1. POLINADTLENKI WINYLOWE

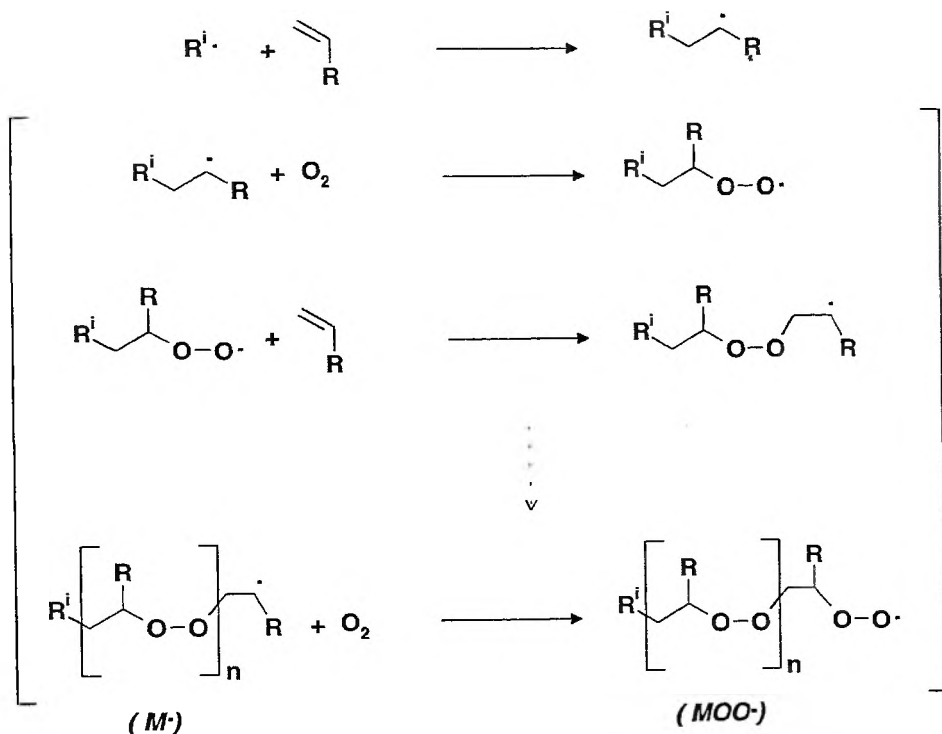
Proces kopolimeryzacji monomeru winylowego z ditlenem przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego zgodnie z klasycznym schematem obejmującym etapy inicjowania, propagacji łańcucha kinetycznego i jego terminacji:

- Inicjowanie:

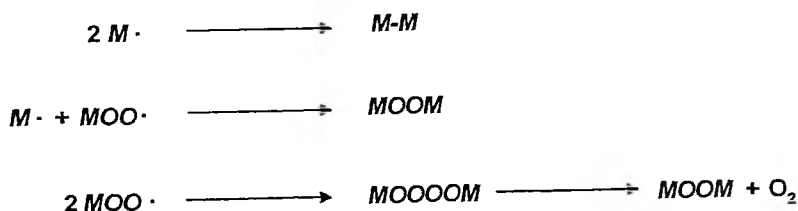


gdzie R' – wolne rodniki powstałe na skutek rozpadu inicjatora.

- Propagacja



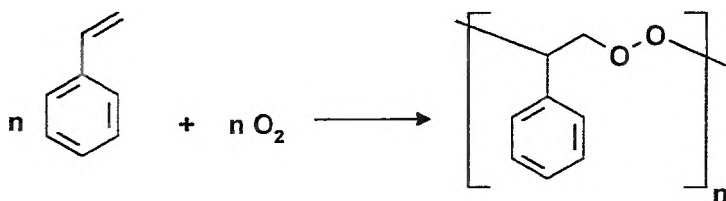
- Terminacja



Wolne rodniki, które powstały podczas inicjowania reakcji, w kolejnym etapie (propagacji) powodują wzrost łańcucha polinadtlenku winylowego. Następuje naprzemienne przyłączanie cząsteczek tlenu i monomeru winylowego do rosnącego makrorodnika. Propagacja trwa do momentu kiedy powstające makrorodniki (M oraz $MOO\cdot$) ulegną rekombinacji (terminacja reakcji łańcuchowej). W zależności od stosowanych warunków procesu obserwuje się dominację jednej z wymienionych reakcji rekombinacji. Stosując ciśnienie cząstkowe ditlenu powyżej $1,33 \cdot 10^4$ Pa dominującą jest ostatnia z przedstawianych na schemacie reakcji terminacji.

Najczęściej opisywanym polinadtlenkiem tej grupy jest polinadtlenek styrenu. Polinadtlenek ten po raz pierwszy wydzielony został przez Boveya i Kolthoffa [14], którzy badali reakcję polimeryzacji styrenu w obecności ditlenu:

Synteza oraz reaktywność polinadtlenku styrenu były przedmiotem badań Mil-



lera i Mayo [15, 16, 17]. Badania termochemiczne tego polinadtlenku wykazały, że w podwyższonej temperaturze ulega on egzotermicznemu rozkładowi ($\Delta H_d^\circ = 50 \pm 1$ kcal \cdot mol $^{-1}$) z wydzieleniem formaldehydu i benzaldehydu [18]. Przeprowadzono próby wykorzystania polinadtlenku styrenu jako stałego paliwa [7, 19]. Układ inicjujący polinadtlenek styrenu – amina został z powodzeniem wykorzystany w wolnorodnikowej polimeryzacji akrylamidu, metakrylanu metylu oraz styrenu [20].

Polinadtlenki alkiłowe uzyskane w reakcjach kopolimeryzacji monomerów winylowych z ditlenem mają postać bezbarwnych olejów lub *quasi*-krystalicznych ciał stałych [21]. Są w przeważającej mierze rozpuszczalne w monomerach, z których zostały otrzymane, a także w większości rozpuszczalników organicznych. Znajdują zastosowanie jako inicjatory reakcji polimeryzacji wolnorodnikowych [22], a także jako czynniki sieciujące [23]. Interesującym przykładem polinadtlenku winylowego jest polinadtlenek α -(*tert*-butyloperoksymetylo)styrenu otrzymany w wyniku reakcji kopolimeryzacji α -(*tert*-butyloperoksymetylo)styrenu z ditlenem [24]. Polinadtlenek ten posiada wiązania nadtlenuowe zarówno w łańcuchu głównym jak i w łańcuchach bocznych.

Polinadtlenki winylowe mogą powstawać spontanicznie podczas kontaktu monomerów winylowych z tlenem atmosferycznym. Polinadtlenek butadienu, który nagromadził się w zbiorniku butadienu był bezpośrednią przyczyną poważnego wybuchu [25]. Polinadtlenek octanu winylu, powstający *in situ*, powoduje samorzutne zachodzenie reakcji polimeryzacji octanu winylu w obecności ditlenu [26].

Polinadtlenki winylowe były charakteryzowane przy użyciu metod spektro-

skopowych [27]. Do określenia grup końcowych polinadtlenków winylowych wykorzystano technikę MALDI-TOF-MS [28]. Zestawienie wybranych metod otrzymywania polinadtlenków winylowych przedstawiono w tabeli 1.

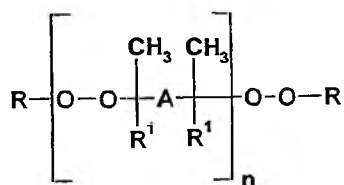
Tabela 1. Zestawienie metod otrzymywania polinadtlenków alkilowych z monomerów winylowych i ditlenu.

Monomer	Układ reakcyjny	Temperatura	Ciężar cząsteczkowy	Literatura
Styren	Ditlen lub powietrze (barbotaż) ABN ^a	50°C	do 2000	[17]
α-Metylostyren	Ditlen lub powietrze (barbotaż) ABN	50°C	2250	[29]
α-Metylostyren	Ditlen, autoklaw	50°C	5300	[30]
Metakrylan metylu	Ditlen (barbotaż)	40°C	1800	[31]
Inden	Ditlen (barbotaż)	50÷60 °C	300÷3000	[32]
1,3-Butadien	Ditlen (barbotaż)	85÷110 °C	700÷850	[32]
Nitryl kwasu metakrylowego	Ditlen (barbotaż)	45÷50 °C	1760	[32]

^a dinitryl kwasu 2,2'-azo-bis-(2-metylopropionowego)

2.2. POLINADTLENKI ALKILOWE OTRZYMANE W REAKCJACH POLIKONDENSACJI

W patencie belgijskim [33] opisano syntezę polinadtlenków alkilowych o wzorze:



gdzie: R: trzeciorzędowa grupa alkilowa; R¹: grupa alkilowa;
A: -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-; n = 1÷5.

Reakcje prowadzono w zakresie temperatur 20–55°C. Stosowano jako katalizatory kwas chlorowy (VII) i kwas siarkowy (VI). Otrzymane polinadtlenki znalazły zastosowanie jako środki sieciujące kauczuk.

1-(1-Hydroksy-metyloetylo)-4-(1-hydroperoksymetyloetylo)benzen oraz trzeciorzędowe alkohole i wodoronadtlenki zostały wykorzystane do syntezy symetry-

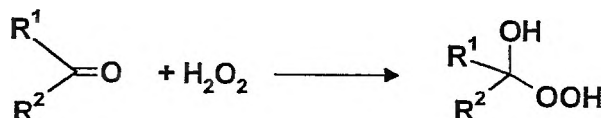
cznych i niesymetrycznych di- i trinaftlenków alkilowych [34]. Polinaftlenki alkilowe o zróżnicowanej stabilności termicznej grup naftlenowych zostały otrzymane w wyniku reakcji polikondensacji trzeciorzędowych diwodronaftlenków z trzeciorzędowymi diolami w obecności katalizatorów kwasowych [35].

W wyniku reakcji soli sodowych trzeciorzędowych wodronaftlenków z dibromkami alkilowymi w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego otrzymano z dobrymi wydajnościami bis(pierwszorzędowo-trzeciorzędowe) naftlenki alkilowe [36].

2.3. POLI- α -HETEROPODSTAWIONE NADFTLENKI ALKILOWE

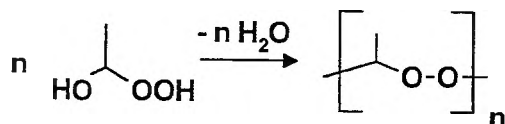
Poli- α -heteropodstawione naftlenki dialkilowe powstają jako niepożądane produkty w reakcjach eterów dialkilowych z ditlenem, ketonów lub aldehydów z naftlenkiem wodoru, oraz podczas ozonolizy alkenów. Wg Kropfa [37] otrzymywanie tych związków na skalę preparatywną wiąże się z dużym ryzykiem wybuchu. Istnieją jednak dane literaturowe dotyczące otrzymywania, a nawet zastosowania poli- α -heteropodstawionych naftlenków dialkilowych. Milas i Golubović badali reakcje dietyloketonu [38], metyloetyloketonu [39] oraz acetonu [40] z naftlenkiem wodoru otrzymując szereg zarówno liniowych jak i cyklicznych poli- α -heteropodstawionych naftlenków alkilowych.

W reakcjach addycji naftlenku wodoru do aldehydów lub ketonów powstają α -hydroksywodronaftlenki alkilidenu:

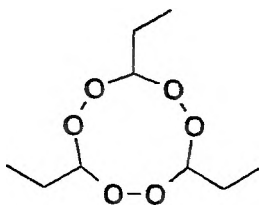


gdzie: R¹: alkil; R²: alkil lub wodor.

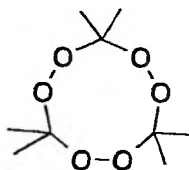
Ze względu na obecność w swojej strukturze dwóch grup funkcyjnych α -hydroksywodronaftlenki alkilidenu ulegają reakcjom polikondensacji i cyklizacji. Wodronaftlenek 1-hydroksyetylu w obecności pięciotlenku fosforu ulega dehydratacji z utworzeniem polinaftlenku etylidenu [41]:



Przykładem cyklicznego poli- α -heteropodstawionego naftlenku dialkilowego st 3,6,9-trietylocyklo-(1,2,4,5,7,8-heksaoksanonan) [41]:



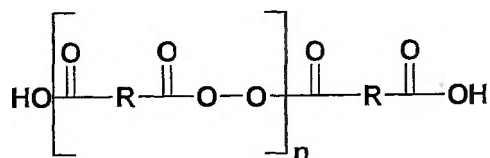
Poli- α -heteropodstawione nadtlenki dialkilowe otrzymane z acetonu i etylometyloketonu zostały opisane jako dobre inicjatory polimeryzacji różnych monomerów, w szczególności etylenu [42]. Mieszaniny nadtlenków polimerycznych otrzymywane z metyloetyloketonu i acetonu mogą być stosowane jako inicjatory reakcji wolnorodnikowych pod warunkiem, że nie zawierają niebezpiecznego (ze względu na silne właściwości wybuchowe) trimeru nadtlenku acetonu (3,3,6,6,9,9-heksametylocyklo-(1,2,4,5,7,8-heksaoksanonanu)):



Związek ten powstaje w reakcji acetonu z nadtlenkiem wodoru. Dimery, trimery oraz wyższe oligomery nadtlenku acetonu zostały zidentyfikowane jako produkty reakcji tetrametyloetylenu z ozonem [43].

3. POLINADTLENKI ACYLOWE

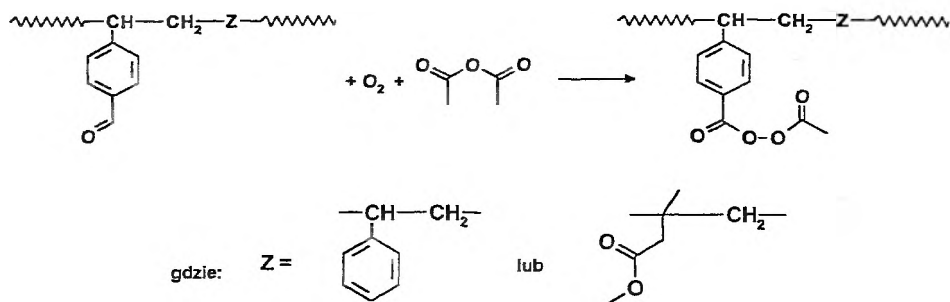
Są to związki o wzorze ogólnym:



gdzie R – alkil.

Polinadtlenki acylowe można uzyskać w wyniku polikondensacji chlorków kwasów dikarboksylowych z nadtlenkiem sodu. W ten sposób uzyskano polinadtlenek 1,7-diheptanoilu, polinadtlenek 1,9-dinonanoilu, polinadtlenek 1,10-didekanoilu [44] oraz polinadtlenek ftaloilu [45].

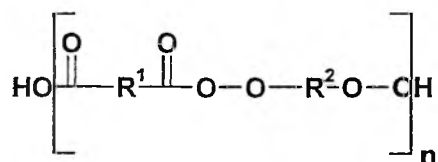
Utleniając kopolimery 4-formylo styrenu ze styrenem lub metakrylanem metyłu w roztworach benzenowych w obecności bezwodnika octowego uzyskano niesymetryczne polinadtlenki diacylowe posiadające wiązania $-O-O-$ w bocznym łańcuchu makrocząsteczki [46]:



Oligonadtlenek dodekandioilu, uzyskany w reakcji chlorku dodekanodioilu z nadtlenkiem sodu, został zastosowany jako inicjator w syntezie polistyrenu [6]. Otrzymany polistyren zawierał w swojej strukturze grupy nadtlenowe, co umożliwiło jego zastosowanie jako makroinicjatora w syntezie kopolimeru szczepionego (polistyren-g-polibutadien).

4. POLINADTLENOESTRY ORGANICZNE

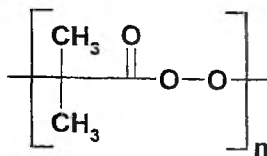
Są to związki o wzorze ogólnym:



gdzie R^1, R^2 – reszta alkilowa

Polinadtlenoestry organiczne można otrzymać w reakcjach polikondensacji chlorków kwasów dikarboksylowych z solami sodowymi ditrzeciorzędowych wodonadtlenków. Oligonadtlenek adipoilo-5-peroksy-2,5-dimetylo-*n*-heksylu otrzymano w wyniku reakcji chlorku adipoilu z 2,5-dimetylo-2,5-dihydroperoksyheksanem [5, 47].

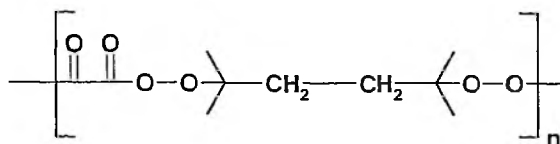
Poddając utlenianiu ditlenem dimetyloketen (w roztworze eterowym) w temperaturze -20°C otrzymano [48] z wydajnością 96% polinadtlenoester o wzorze:



Poli(4,4-dimetylo-3-okso-1,2-dioksa-1,4-butan-diył)

Związek ten w temperaturze powyżej 0°C ulega gwałtownemu rozkładowi z wydzieleniem acetonu i dwutlenku węgla w stosunku stechiometrycznym. Fenylometylo-, butylofenylo- oraz difenyloketeny nie tworzą w podanych wyżej warunkach polinadtlenoestrów.

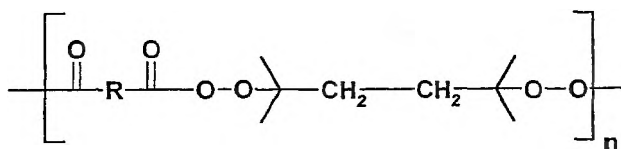
W wyniku reakcji dichlorku oksalilu z 2,5-bis-hydroperoksy-2,5-dimetyloheksanem otrzymano polinadtlenoester o następującej budowie [49]:





Poli(3,4-diokso-7,7,10,10-tetrametylo-1,2,5,6-tetraoksa-1,10-dekan-diył)

Substancja ta po odparowaniu rozpuszczalnika ulegała samorzutnemu, wybuchowemu rozkładowi.

Chlorki kwasów dikarboksylowych w reakcji z 2,5-bis-hydroperoksy-2,5-dimetyloheksanem (pirydyna/dichlorometan, $-10 \div 0^\circ\text{C}$) tworzą jako główny produkt [50] polinadtlenoestry alkilowe o wzorze:



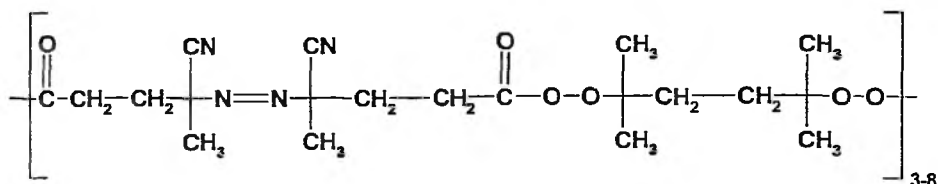
R	Wydajność %	t.t [°C]
$-(\text{CH}_2)_2-$	84	łepki olej
$-(\text{CH}_2)_3-$	82	łepki olej
$-(\text{CH}_2)_4-$	84	łepki olej
$-(\text{CH}_2)_6-$	77	łepki olej
	86	90÷92
	91	130÷134 (rozkl.)

5. INICJATORY WIELOFUNKCYJNE

Inicjatory wielofunkcyjne zawierają w jednej cząsteczce dwie lub więcej grup funkcyjnych zdolnych do generowania wolnych rodników. Stosuje się je do otrzymywania polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym, przy wysokich stopniach konwersji, a także w syntezie kopolimerów blokowych i szczepionych [51].

- Inicjatory poli(azowo-nadtlenowe) zawierające zarówno grupy azowe jak i nadtlenowe.

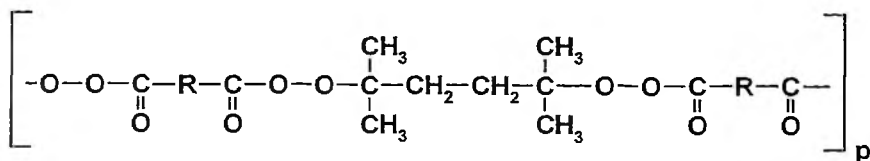
Przykładem takiego związku jest oligonadtlenek 4,4'-azobis-cyjanopentanoilo-5-peroksy-2,5-dimetylo-*n*-heksylu [52]:



Znalazł on zastosowanie jako inicjator reakcji polimeryzacji styrenu i metakrylanu metylu.

- Związki posiadające dwa różne rodzaje ugrupowań nadtlenowych.

Mogą to być wiązania nadtlenowe grup nadtlenoestrowych i nadtlenoacylowych [53]. Wiele przykładów zastosowań inicjatorów wielofunkcyjnych tego typu do syntezy kopolimerów blokowych lub szczepionych znajduje się w pracy [54]. Jako inicjatory wielofunkcyjne (posiadające grupy nadtlenowe o różnicowanej stabilności termicznej) zastosowano di- i tri-nadtlenki [55]. Do inicjowania wolnorodnikowej polimeryzacji styrenu i izoprenu stosowano polinadtlenki zawierające zarówno grupy nadtlenoestrowe jak i diacylowe [56]:



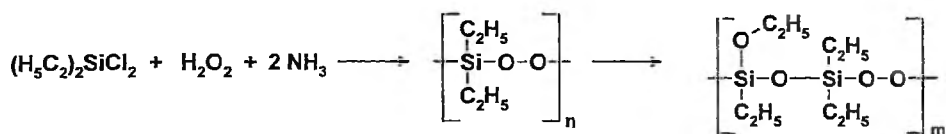
gdzie R: *o*-C₆H₄, M_n = 1570, p = 3

Polimeryzacja izoprenu w obecności takich oligonadtlenków prowadziła do uzyskania polimerów o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym w zakresie 22000÷40000 i o zawartości tlenu aktywnego 0,20÷0,81%.

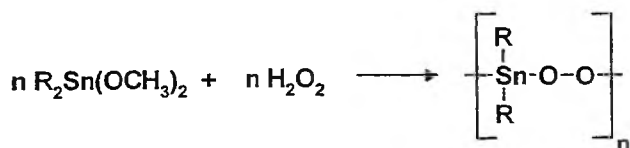
6. POLINADTLLENKI ZAWIERAJĄCE ATOMY PIERWIASTKÓW IV LUB V GRUPY UKŁADU OKRESOWEGO

Są to polinadtlenki organiczne zawierające w swojej strukturze atomy pierwiastków takich jak: krzem, cyna, arsen lub antymon. Nie jest jednoznacznie wyjaśniona struktura tych związków [57].

Poddając reakcji dichlorodietylsilan z nadtlkiem wodoru w absolutnym eterze dietylowym z dodatkiem suchego amoniaku w temperaturze -20°C otrzymano polinadtlenek dietylosililowy, który po pewnym czasie ulega przemianie do stabilnego poli(etoksyetyloperoksylosanu) [57]:

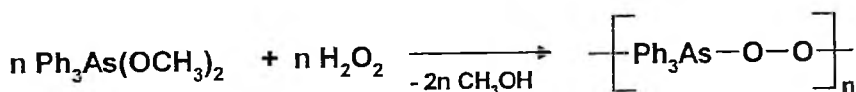
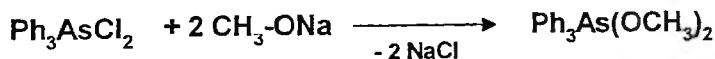


W reakcji dialkylodimetoksyliny z 98% H_2O_2 otrzymano nadtlenny polimer o wysokiej czystości [58]:



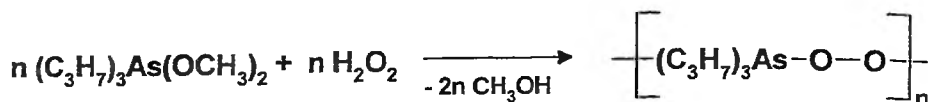
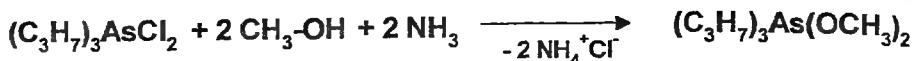
Polinadtlenek dietylocyny otrzymano z 64% wydajnością (temp. rozkł. 97°C – rozkład wybuchowy). W podobny sposób otrzymano polinadtlenek dimetylocyny (temp. rozkł. $166\div 167^{\circ}\text{C}$).

Przykładem syntezy polinadtlenku arsenoorganicznego jest reakcja dichlorotrifenyloarsenu z metanolanem sodowym w temp. 20°C [59]:



Innym sposobem otrzymywania polinadtlenków arsenoorganicznych jest reakcja dihalogeno-triorganoarsenu ze stechiometryczną ilością alkoholu w warunkach bezwodnych przy udziale suchego amoniaku [59].

W podobny sposób otrzymano polinadtlenki antymonoorganiczne [58].



PODSUMOWANIE

Polinadtlenki stanowią interesującą grupę makroinicjatorów organicznych o potencjalnym zastosowaniu w procesach wielostopniowej polimeryzacji i sieciowania tworzyw sztucznych. Dotyczy to zwłaszcza inicjatorów, które posiadają wiązania nadtlenowe o zróżnicowanej stabilności termicznej.

Postęp w metodach syntezy polinadtlenków zadecyduje z pewnością o ich szerszym wykorzystaniu, zwłaszcza w nowych technologiach materiałowych. Wymagać to jednak będzie z jednej strony badań nad syntezą nadtlenków o większej stabilności, z drugiej zaś strony koniecznym będzie pokonanie trudności związanych z ich otrzymaniem w powiększonej skali oraz z wydzieleniem z mieszaniny poreakcyjnej w postaci czystej.

Konieczne są zatem dalsze badania nad syntezą polinadtlenków o korzystnych właściwościach i wytypowanie do dalszych prac badawczych tych polinadtlenków, których stabilność jest na tyle duża, że mogą być otrzymywane, przechowywane i stosowane przy zachowaniu określonych warunków bezpieczeństwa.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] W. Ando, Ed., *Organic Peroxides*, Wiley&Sons, New York, 1992.
- [2] H. Staudinger, Ber., 1925, **58B**, 1075, Chem. Abstr., 1925, **19**, 2658.
- [3] B. Hazer, S. Savaskan, Eur. Polym. J., 1998, **34**, 863.
- [4] B. Hazer, Eur. Polym. J., 1990, **26**, 1167.
- [5] B. Hazer, Polym Bull., 1994, **33**, 431.
- [6] B. Hazer, A. Kurt, Eur. Polym. J., 1995, **31**, 499.
- [7] T. Mukundan, K.S. Annakutty, K. Kishore, Fuel, 1993, **72**, 688.
- [8] G. Natta, E. Beati, F. Severini, Pat. Wł. 556509, 1959, Chem. Abstr., 1959, **53**, 1839 f.
- [9] R.J. Ceresa, *Kopolimery blokowe i szczipione*, WNT, Warszawa, 1965.
- [10] E.J. Vandenberg, Pat. USA 2911391, 1959, Chem. Abstr., 1960, **54**, 4042 c.
- [11] P.E.M. Allen, J.M. Downer, G.W. Hastings, H.W. Melville, P. Molyneux, J.R. Urwin, Nature, 1956, **177**, 910.
- [12] R.J. Orr, H. Leverne Williams, J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, 3137.
- [13] H. Waniczek [w:] *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988, **E13**, 514.
- [14] F.A. Bovey, I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 1947, **69**, 2143.

- [15] A.A. Miller, F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 1017.
- [16] F.R. Mayo, A.A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 1023.
- [17] F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, 2465.
- [18] K. Kishore, K. Ravindran, *Macromolecules*, 1982, **15**, 1638.
- [19] K. Kishore, T. Mukundan, *Nature*, 1986, **324**, 130.
- [20] T. Mukundan, V.A. Bhanu, K. Kishore, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1989, 780.
- [21] J. Jayaseharan, K. Kishore, G. Nalini, T.N. Gururow, J. Polym. Sci. A. Polym. Chem., 1999, **37**, 4033.
- [22] K.S. Murthy, K. Kishore, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 441.
- [23] K. Subramanian, K. Kishore, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 1365.
- [24] K. Shanmugananda Murthy, K. Kishore, *Macromolecules*, 1996, **29**, 4859.
- [25] D.S. Alexander, *Ind. Eng. Chem.*, 1959, **51**, 733.
- [26] L.B. Levy, L. Hinojosa Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, **45**, 1537.
- [27] D. Priyadarsi, D.N. Sathyanarayana, P. Sadasivamurthy, S. Sridhar, *Polymer*, 2001, **42**, 8587.
- [28] A.K. Nanda, K. Ganesh, K. Kishore, M. Surinarayanan, *Polymer*, 2000, **41**, 9063.
- [29] F.R. Mayo, A.A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, 2480.
- [30] K. Shanmugananda Murthy, K. Kishore, V. Krishna Mohan, *Macromolecules*, 1994, **27**, 7109.
- [31] C.E. Barnes, R.M. Eloffson, G.D. Jones, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 210.
- [32] T. Mukundan, K. Kishore, *Prog. Polym. Sci.*, 1990, **15**, 475.
- [33] A.G. Knoll, *Pat. Belg.*, 643189, 1964, *Chem. Abstr.*, 1965, **63**, 11764e.
- [34] M.A. Dikij, M.S. Vaida, V.A. Puchin, *Khimija i Khimicheskaja Tekhnol.*, 1976, **19**, 873.
- [35] J. Zawadiak, A. Burghardt, M. Danch, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1927.
- [36] J. Zawadiak, M. Danch, M. Pigulla, *Monatsh.*, 2001, **132**, 821.
- [37] H. Kropf, [w:] *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988, **E13**, 761.
- [38] N.A. Milas, A. Golubović, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 3361.
- [39] N.A. Milas, A. Golubović, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 5824.
- [40] N.A. Milas, A. Golubović, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 6461.
- [41] A. Rieche, R. Meister, *Berichte*, 1939, **72**, 1938.
- [42] E.I. du Pont de Nemours, *Pat. Br.*, 604580, 1948, *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 905h.
- [43] J.E. Lockley, J.R. Ebdon, S. Rimmer, B.J. Tabner, *Polymer*, 2001, **42**, 1797.
- [44] N.S. Tsvetkov, I.I. Maleev, I.E. Tvardon, R.F. Markoskaya, V.S. Dufka, *Kompoz. Polim. Mater.*, 1979, **20**, *Chem. Abstr.*, 1980, **93**, 26956.
- [45] H.A. Shah, F. Leonard, A.V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, 1951, **7**, 537.
- [46] G.S. Bylina, L.K. Burykina, Y.A. Ol'dekop, *Vysokomol. Soed. B*, 1970, **B12**, 670, *Chem. Abstr.*, 1971, **74**, 3896.
- [47] B. Hazer, *J. Polym. Sci.*, 1987, **25**, 3349.
- [48] N.J. Turro, M.F. Chow, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc., 1978, **100**, 5580.
- [49] W. Adam, C. Cadilla, O. Cueto, L.O. Rodriguez, J. Am. Chem. Soc., 1980, **102**, 4802.
- [50] G.S. Bylina, V.A. Semenova, *Zh. Org. Khim.*, 1977, **13**, 1842.
- [51] *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 1989, **3**, 105.
- [52] C. Volga, B. Hazer, O. Torul, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 907.
- [53] G.S. Bylina, L.R. Uvarova, *Zh. Org. Khim.*, 1975, **11**, 2503.
- [54] S.S. Ivantsev, *Vys. Soed.*, 1978, **A20**, 1923.
- [55] S.S. Ivantsev, T.A. Tolpygina, A.I. Prisyazhnyuk, V.I. Galibei, *Vys. Soed.*, 1970, **B12**, 466, *Chem. Abstr.*, 1970, **73**, 56466f.
- [56] S.S. Ivantsev, L.R. Uvarova, M.S. Matveentseva, I.P. Ziatkov, *Vys. Soed.*, 1983, **A25**, 1838.

- [57] E. Bolick, J. Dahlmann [w:] *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988. E13, 969.
- [58] R.L. Dannley, W.A. Aue, A.K. Shubber, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **38**, 281.
- [59] A. Rieche, J. Dahlmann, D. List, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1964, **678**, 167.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 września 2001

**REAKCJE [2+3] CYKLOADDYCJI SPRZĘŻONYCH
NITROALKENÓW Z NITRONAMI**

**[2+3] CYCLOADDITION REACTIONS OF
CONJUGATED NITROALKENES TO NITRONES**

Andrzej Barański, Radomir Jasiński

*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

Wstęp

1. Regio i stereoselektywność reakcji
2. Właściwości nitroizoksazolidyn determinowane obecnością grupy nitrowej

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. inż. Andrzej Barański jest absolwentem Wydziału Syntezy Petrochemicznej Moskiewskiego Instytutu Nafty i Gazu. Pracę doktorską z zakresu chemii związków krzemoorganicznych obronił w 1974 r. Stopień naukowy doktora habilitowanego uzyskał w IChO PAN w Warszawie w 1991 r. w oparciu o monotematyczny cykl publikacji dotyczący regio- i stereochemicznym aspektem reakcji [2+3] cykloaddycji *N*-tlenków nitryli ze sprzężonymi nitroalkenami. Od 1969 r. jest pracownikiem Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie pełni funkcję prodziekana wydziału ds. ba-

dań naukowych i ogólnych. Jego zainteresowania naukowe dotyczą regio- i stereoselektywności termicznie dozwolonych reakcji [2+*n*] cykloaddycji, regioselektywności nukleofilowej substytucji w π -deficytowych układach azaaromatycznych, chemii ftalocyjanin oraz zastosowań numerycznych metod chemii kwantowej w prognozowaniu reaktywności związków organicznych. W swoim dorobku posiada ponad 100 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych.



Mgr inż. Radomir Jasiński Jest absolwentem Wydziału Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Politechniki Radomskiej. Obecnie jest słuchaczem Międzynarodowego Studium Doktoranckiego przy Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie oraz Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W ramach pracy doktorskiej zajmuje się kinetyką oraz kwantowochemiczną analizą regio- i stereoselektywności reakcji [2+3] cykloaddycji di- i trifenylnitronów z β -podstawionymi nitroetylenami. Jest współautorem 7 publikacji.

ABSTRACT

The work is an attempt to systematize of the literature data concerning the regio- and stereoselectivity of [2+3] cycloadditions of conjugated nitroalkenes to nitrones.

In most cases these reactions are regioselective leading to the corresponding 4-nitroisoxasolidines. In the reactions with *trans*- β -arylnitroethylenes, *trans*-configuration of the substituents at C-3 and C-4 positions of the heterocyclic ring is always favored. However, in the case of *trans*- β -alkylnitroethylenes, usually the 3,4-*cis*-isomers are formed in majority. If steric effects do not affect significantly the reaction course, the observed regioselectivity can be well explained in the terms of FMO or HSBA theory. The reaction stereoselectivity is hard to predict in advance. It seems that it depends on the equilibrium between the two complementary interactions in the reaction transition state: the attractive secondary overlaps of the reactants p_z -orbitals, and the repulsive steric interactions of the reactants substituents. In some cases, the possibility of (*Z*)-(*E*) isomerisation of nitrones under reaction conditions has to be taken into account.

Chemical properties of the cycloadducts resulting from the presence of nitro group in the isoxazolidine ring have also been discussed.

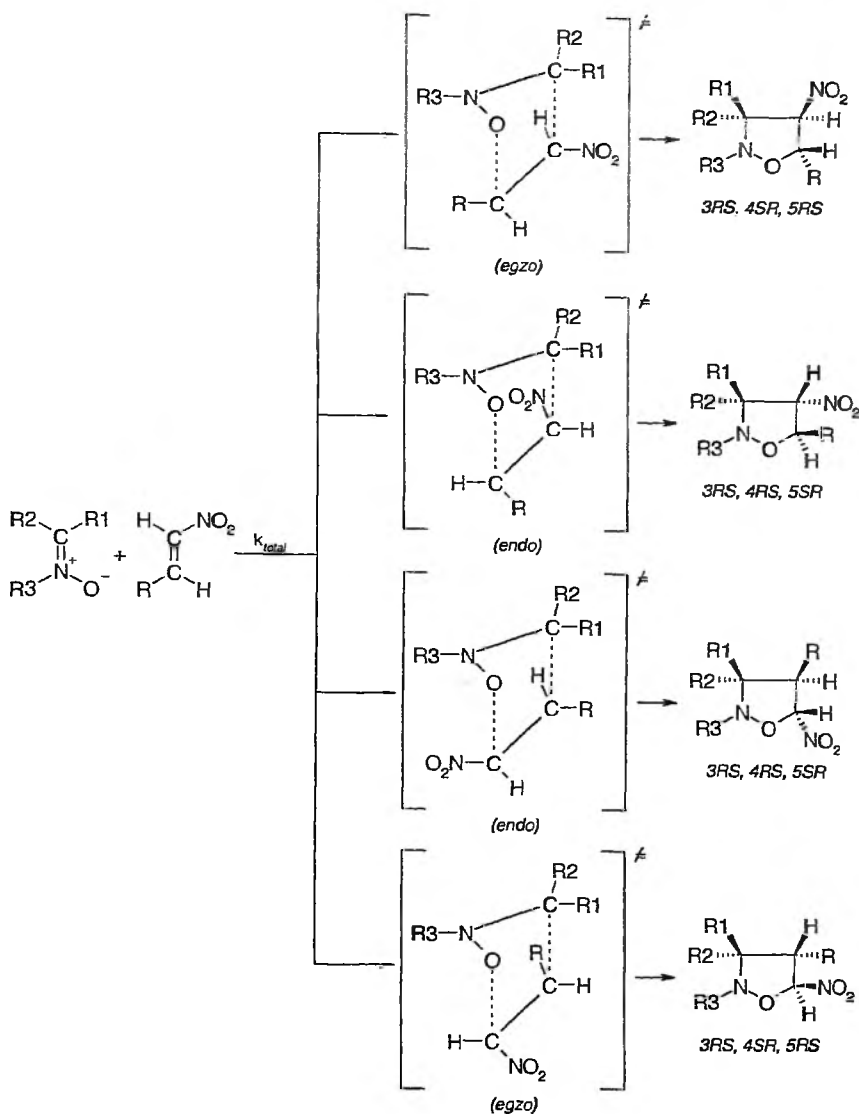
WSTĘP

[2+3] Cykloaddycja sprzężonych nitroalkenów z nitronami stanowi najbardziej uniwersalną metodę syntezy nitrotetrahydroizoksazoli nazywanych zwyczajowo nitroizoksazolidynami [1, 2]. Izoksazolidyny wykorzystywane są jako substraty w stereokontrolowanej syntezie aminoalkoholi, aminokwasów, β -laktamów, α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów, alkaloidów oraz innych złożonych preparatów [3–8]. Obecność w cząsteczce grupy nitrowej, która jest uznanym syntonem szeregu grup funkcyjnych i ugrupowań [9, 10], poszerza spektrum potencjalnie możliwych kierunków transformacji tych związków.

Reakcje [2+3] cykloaddycji nitroalkenów z nitronami, podobnie jak i innymi 1,3-dipolami, przebiegają według mechanizmu uzgodnionego [11]. Nowe wiązania σ tworzą się w wyniku *supra-supra* facjalnego oddziaływania cząsteczek reagentów. Ze względu na *endo* lub *egzo* usytuowanie grupy nitrowej w kompleksie przejściowym, teoretycznie możliwe jest uzyskanie czterech regio- i stereoizomerycznych cykloadduktów (Schemat 1). Każdy z nich zazwyczaj jest racemiczną mieszaniną enancjomerycznych form, powstających w wyniku ataku nitronu na sp^2 -prochiralne centra nitroalkenu z obydwu enantiofacjalnych stron z jednakowym prawdopodobieństwem. Możliwa jest także synteza asymetryczna, jeżeli jeden z substratów posiada chiralne centrum [5, 8]. Pionierskie prace w tej dziedzinie należą do prof. Bełżeckiego [12] i Vaselli [13].

Jeżeli czynniki steryczne nie wywierają znaczącego wpływu na przebieg reakcji to jej regioselektywność można prognozować wykorzystując do tego celu teorię FMO [14]. Natomiast stereoselektywność reakcji *a priori* jest trudna do przewidzenia. Jej wynik zależy od równowagi w stanie przejściowym przeciwstawnych sił – przyciągających wtórnych nakrywań p_z orbitali substratów (*attractive secondary overlap*) faworyzujących *endo* stan przejściowy, oraz odpychających, sterycznych oddziaływań (*repulsive steric interaction*) faworyzujących *egzo* stan przejściowy [15]. W niektórych przypadkach należy także uwzględnić możliwość (*Z*)-(E) izomeryzacji nitronów w warunkach reakcji [7, 16, 17].

Niniejsze opracowanie jest próbą krytycznej analizy dostępnych w literaturze danych dotyczących regio- i stereoselektywności [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów z nitronami. Reakcje zostały usystematyzowane według wzrastającej złożoności cząsteczki nitroalkenu. Przedstawiono również właściwości chemiczne nitroizoksazolidyn determinowane obecnością w cząsteczce grupy nitrowej. Mamy nadzieję, że taka prezentacja materiału pomoże Czytelnikowi zorientować się w syntetycznych możliwościach omawianych reakcji.

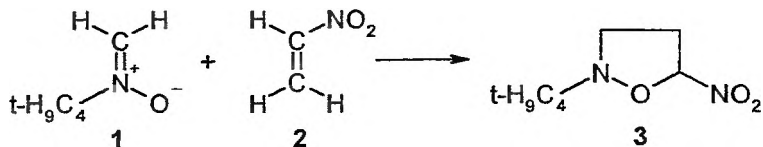


Schemat 1

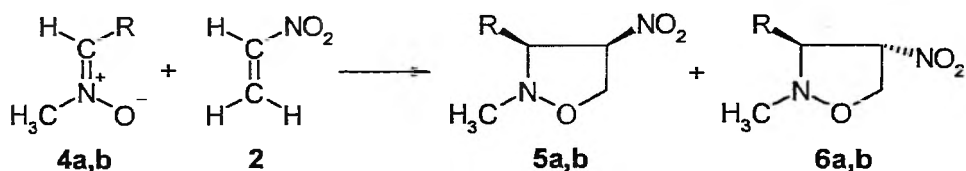
1. REGIO I STEREOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI

[2+3] Cykloaddycja *N*-*tert*-butylonitronu (1) z nitroetylenem (2) w chloroformie przebiega regioselektywnie dając z ilościową wydajnością nietrwałą 2-*tert*-butylo-5-nitroizoksazolidynę (3) [18, 19]. Analiza hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji za pomocą kwantowochemicznego algorytmu B3LYP/6-31+G* wykazała iż w fazie gazowej preferowana powinna być ścieżka prowadząca do regioizo-

meru z grupą nitrową w położeniu C-4 [20], ale uwzględnienie w obliczeniach chloroformu jako dielektrycznego medium zmienia tę preferencję na korzyść nitroizoksazolidyny **3**. Regioselektywność reakcji pozostaje więc w dobrej zgodności z kwantowochemicznymi prognozami.

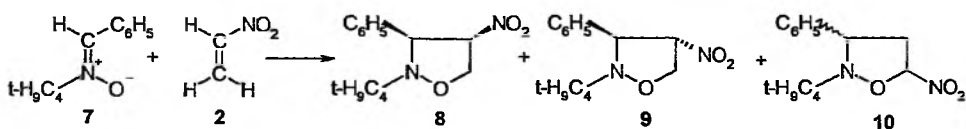


Z kolei reakcje *C*-arylo-*N*-metylonitronów **4a,b** z tym samym nitroalkenem prowadzą do mieszaniny stereoizomerycznych 3,4-*cis* (**5a,b**) i 3,4-*trans*-2-metylo-3-arylo-4-nitroizoksazolidyn (**6a,b**), w których przeważa izomer 3,4-*cis* [17–19, 21]. Pomimo obecności dużego objętościowo podstawnika arylowego w cząsteczce nitronu, dominujący wpływ na stereoselektywność reakcji mają nie czynniki steryczne, lecz efekty związane z wtórnym nakrywaniem p_z orbitali *C*-arylowej grupy nitronu z p_z orbitalem tlenu grupy nitrowej, które wymuszają stan przejściowy *egzo*.

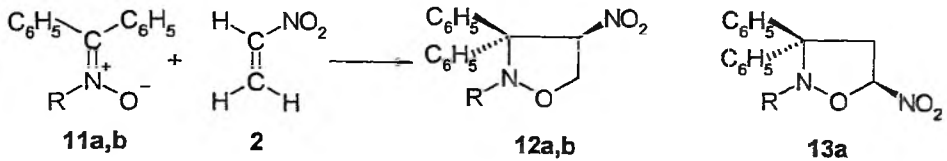


a) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, b) $\text{R} = o,o,p\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$

Reakcja nitroetyleny **2** z *C*-fenylo-*N*-*tert*-butylnitronem (**7**) prowadzi z sumaryczną wydajnością 74% do trzech cykloadduktów [21]. Obok stereoizomerycznych 3,4-*cis* (**8**) i 3,4-*trans*-2-*tert*-butylo-3-fenylo-4-nitroizoksazolidyn (**9**) tworzy się z wydajnością 24% nietrwała 2-*tert*-butylo-3-fenylo-5-nitroizoksazolidyna (**10**), której stereoizomerii nie udało się jednoznacznie określić.

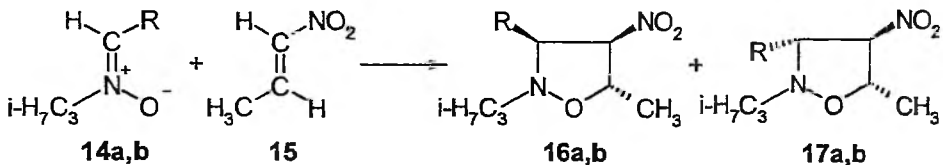


Reakcje *C,C,N*-trifenylonitronu (**11a**) i *C,C*-difenylo-*N*-metylonitronu (**11b**) z nitroetylenem **2** w temperaturze 20–30°C bieżą regiospecyficznie [22]. Niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika (benzen, acetonitryl, cykloheksan) prowadzą one do 3,3-difenylo-4-nitroizoksazolidyn **12a,b**. Podniesienie temperatury reakcji do 110°C sprawia, że w mieszaninie poreakcyjnej, obok 4-nitroizoksazolidyny **12a** pojawia się 5-nitroizoksazolidyna **13a**. W stanie równowagi termodynamicznej obydwa regioizomery znajdują się w stosunku 56:44.



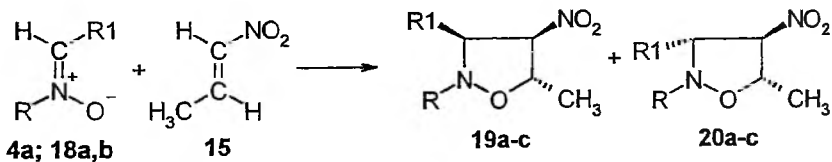
a) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, b) $\text{R} = \text{CH}_3$

Reakcja nitropropenu (**15**) z *C,N*-di-*izo*-propylonitronem (**14a**) prowadzi z 72% wydajnością do stereoizomerycznych 3,4-*cis* (**16a**) i 3,4-*trans*-2,3-di-*izo*-propylo-4-nitro-5-metyloizoksazolidyn (**17a**) w stosunku 1:2 [17]. Podobnie przebiega reakcja **15** z *C*-fenylo-*N*-*izo*-propylonitronem (**14b**). Prawdopodobnie na stereoselektywność reakcji wpływają przede wszystkim efekty steryczne związane z obecnością rozgałęzionego izopropylowego podstawnika przy atomie azotu cząsteczki nitronu.



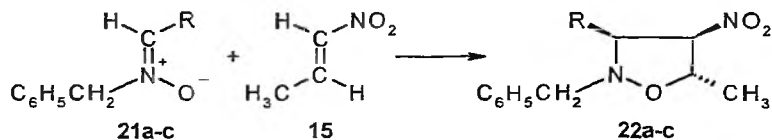
a) $\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7$, b) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Również w reakcjach *C*-arylo-*N*-metylonitronów **4a** i **18a** i *C*-fenylo-*N*-benzylonitronu (**18b**) z nitropropylenem **15** powstają dwie stereoizomeryczne 3,4-*cis* (**19a-c**) i 3,4-*trans*-3-fenylo-4-nitro-5-metyloizoksazolidyny (**20a-c**) [17]. W tym jednak przypadku przeważa izomer 3,4-*cis*. Według autorów pracy, wysoka *cis*-stereoselektywność reakcji jest skutkiem stabilizujących oddziaływań między p_z orbitalami grupy arylovej nitronu a orbitalem p_z tlenu grupy nitrowej, wymuszających preferencję dla ścieżki prowadzącej poprzez stan przejściowy *egzo*. Preferencja dla stanu przejściowego *egzo* jest wyraźna w reakcjach z udziałem nitronów z podstawnikiem metylowym przy atomie azotu. W przypadku reakcji z udziałem nitronu **18b** obserwuje się znaczący wzrost wpływu oddziaływań sterycznych, związany z obecnością dużego objętościowo podstawnika benzylovego. W efekcie udział izomeru 3,4-*cis* w masie poreaekcyjnej jest mniejszy aniżeli w reakcjach z udziałem nitronów **4a** i **18a**.



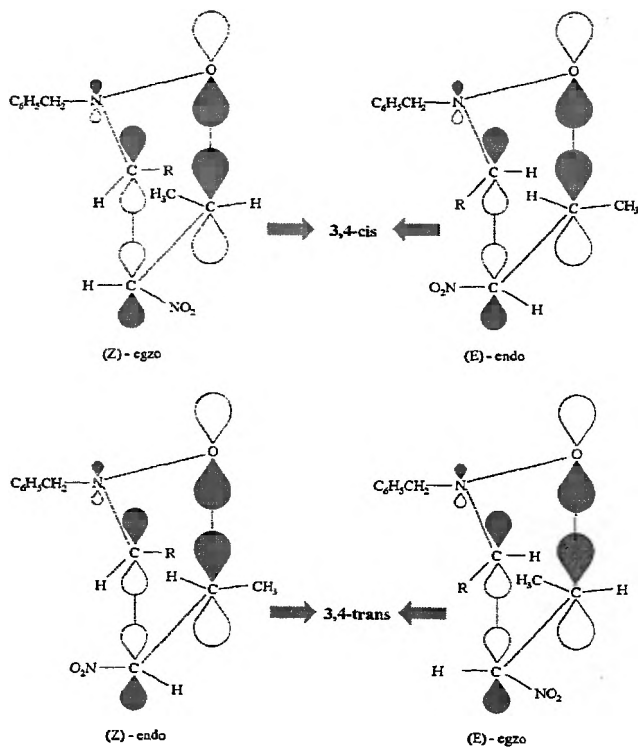
18 a) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R1} = \textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, **b)** $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_5$, **19,20 a)** $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_5$, **b)** $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R1} = \textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, **c)** $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_5$

W reakcjach *C*-alkilo-*N*-benzylonitronów **21a-c** z nitropropylenem **15** nieoczekiwanie uzyskano wyłącznie 3,4-*cis*-3-alkilo-4-nitroizoksazolidyny **22a-c** [17].



a) R = CH₃, b) R = C₂H₅, c) R = (CH₃O)₂CHCH₂

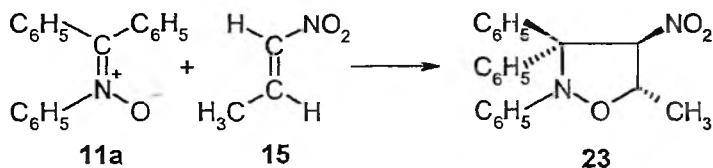
Oddziaływania steryczne grupy nitrowej alkeny z podstawnikiem R nitronów **21a-c** są w tym przypadku relatywnie większe niż ma to miejsce w reakcjach z udziałem nitronów **4a**, **14a,b** i **18a,b**; nie występują tu także stabilizujące, wtórne oddziaływania pomiędzy orbitalami p_z podstawnika R i grupy nitrowej. Powinno to raczej sprzyjać ścieżce prowadzącej do odpowiednich izomerów 3,4-*trans*. Według autorów pracy [17], mało reaktywne (*Z*)-*C*-alkilo-*N*-benzylonitrony w warunkach reakcji ulegają izomeryzacji do odpowiednich (*E*)-*C*-alkilo-*N*-benzylonitronów, które są znacznie bardziej reaktywnymi 1,3-dipolami [3, 7]. W reakcji z alkenem **15** izomery *E* powinny tworzyć addukty **22a-c** poprzez stan przejściowy (*E*)-*endo* (Schemat 2).



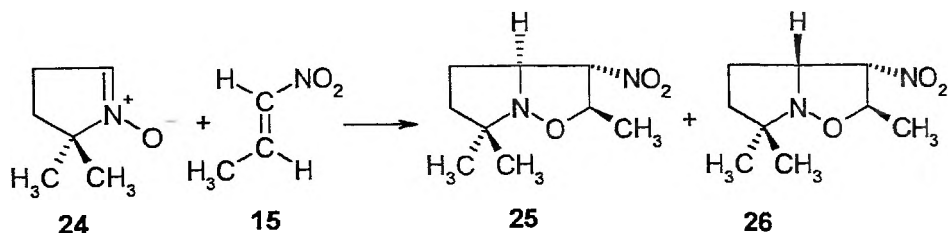
Schemat 2

W tego rodzaju kompleksie prawdopodobnie mają miejsce stabilizujące oddziaływania pomiędzy orbitalem p_z węgla fragmentu $>C=N(O)-$ nitronu a orbitalem p_z azotu grupy nitrowej alkenu [17].

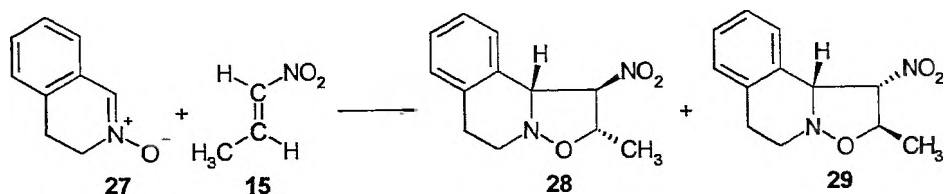
Analogicznie jak w przypadku nitroetyleny, jeden addukt powstaje także w reakcji nitropropenu **15** z *C,N,N*-trifenylonitronem **11a** [23]. Regioselektywność reakcji dobrze koreluje z wynikami kwantowochemicznej analizy hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji przeprowadzonej za pomocą kwantowochemicznego algorytmu AM1.



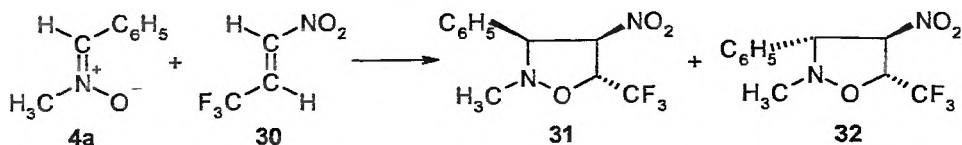
Z kolei reakcja *N*-tlenku 2,2-dimetylo-3,4-dihidropirolu (**24**) z nitropropenem **15** prowadzi do mieszaniny stereoisomerycznych 1-aza-2-oksa-3,8,8-trimetylo-4-nitrobicyklo-[3,3,0]-oktanów **25** i **26** w stosunku 6:87 [24]. Decydujący wpływ na stereoselektywność reakcji mają najprawdopodobniej czynniki steryczne, faworyzujące stan przejściowy *endo*.



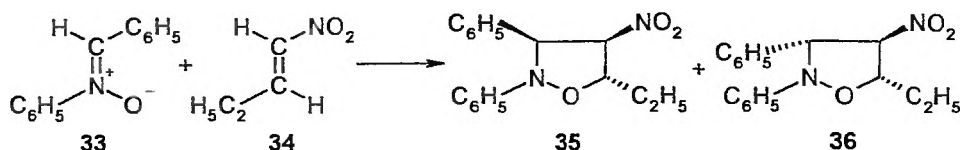
Podobnie biegnie reakcja nitropropenu **15** z *N*-tlenkiem dihydroizochinoliny **27** [24].



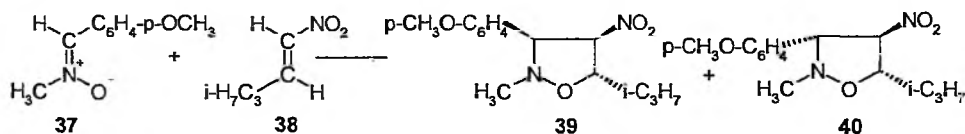
Reakcja *C*-fenylo-*N*-metylonitronu **4a** z 3,3,3-trifluornitropropenem (**30**) daje 3,4-*cis* (**31**) i 3,4-*trans*-2-metylo-3-fenyl-4-nitro-5-trifluorometyloizoksazolidyny (**32**) w stosunku 2:1 [25]. Analogicznie jak w reakcji nitronu **4a** z nitropropenem **15** stereoselektywność reakcji można wyjaśnić wtórnym nakrywaniem p_z orbitali adwentów.



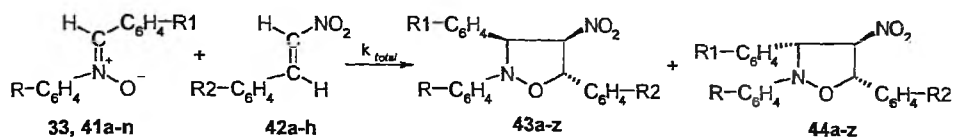
Regiospecyficznie biegnie reakcja *C,N*-difenylnitronu (**33**) z nitrobutenem **34** [26]. W dichlorometanie w temperaturze 20°C prowadzi ona do mieszaniny stereoizomerycznych 3,4-*cis* (**35**) i 3,4-*trans*-2,3-difenylo-4-nitro-5-etyloizoksazolidyn (**36**) w stosunku 78:22. Podniesienie temperatury reakcji do 140°C i zastąpienie dichlorometanu ksylenem sprawia, że preferencja dla izomeru 3,4-*trans* wzrasta. Prawdopodobnie jest to skutek większej termodynamicznej trwałości izomeru **36**.



Z wysoką stereoselektywnością przebiega reakcja *C-p*-metoksyfenylo-*N*-metylnitronu (**37**) z *trans*-3-metylnitrobutenem (**38**), dając stereoizomeryczne 3,4-*cis* (**39**) i 3,4-*trans*-2-metylo-3-*p*-metoksyfenylo-5-*izo*-propylo-4-nitroizoksazolidyny (**40**) w stosunku 87:13 [17]. Obserwowana *cis*-stereoselektywność, podobnie jak w przypadku reakcji *C*-arylo-*N*-metylnitronów **4a** i **18a** z nitropropenem, jest najprawdopodobniej skutkiem stabilizujących oddziaływań pomiędzy p_z orbitalami grupy arylowej nitronu a orbitalem p_z tlenu grupy nitrowej.



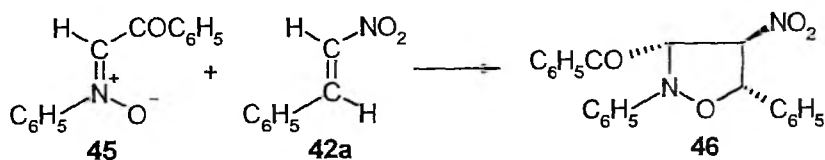
W przypadku *trans*- β -nitrostyrenów **42a-h**, reakcje [2+3] cykloaddycji z *C,N*-diarylnitronami **33** i **41a-n** prowadzą do mieszanin odpowiednich 3,4-*cis* (**43a-z**) i 3,4-*trans* 2,3,5-triarylo-4-nitroizoksazolidyn (**44a-z**) [27–32]. O ile jednak w reakcjach alkilopodstawionych nitroetylenów z nitronami – poza nielicznymi wyjątkami – otrzymuje się głównie izomery 3,4-*cis*, to w przypadku *C,N*-diarylnitronów i *trans*- β -nitrostyrenów **42a-h** produktów o konfiguracji 3,4-*trans* tworzy się zawsze więcej. Zapewne wpływ przyciągających wtórnych oddziaływań pomiędzy p_z orbitalami addentów jest zbyt słaby aby zdominować efekty steryczne związane z obecnością dużych objętościowo podstawników arylowych. Wymusza to preferencję dla ścieżki biegnącej poprzez stan przejściowy *endo*.



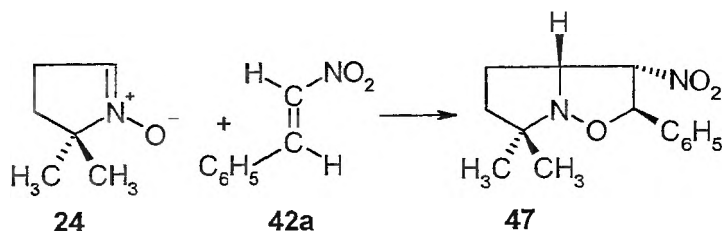
41 a) R = H, R1 = *p*-(CH₃)₂N, b) R = H, R1 = *p*-CH₃O, c) R = H, R1 = *p*-F, d) R = H, R1 = *p*-Cl, e) R = H, R1 = *p*-Br, f) R = H, *p*-CF₃, g) R = H, R1 = CN, h) R = *p*-NO₂, R1 = H, i) R = *p*-COOCH₃, k) R = *m*-Br, R1 = H, l) R = *p*-Br, R1 = H, m) R = *p*-Cl, R1 = H, n) R = *m*-CH₃, R1 = H,
 42 a) R2 = H, b) R2 = *p*-(CH₃)₂N, c) R2 = *p*-CH₃O, d) R2 = *p*-CH₃, e) R2 = *p*-Cl, f) R2 = *p*-Br, g) R2 = *m*-Cl, h) R2 = *p*-COOCH₃,
 43,44 a) R = R1 = R2 = H, b) R = R2 = H, R1 = *p*-(CH₃)₂N, c) R = R2 = H, R1 = *p*-CH₃O, d) R = R2 = H, R1 = *p*-F, e) R = R2 = H, R1 = *p*-Cl, f) R = R2 = H, R1 = *p*-Br, g) R = R2 = H, R1 = *p*-CF₃, h) R = R2 = H, R1 = CN, i) R = *p*-NO₂, R1 = R2 = H, k) R = *p*-COOCH₃, R1 = R2 = H, l) R = *m*-Br, R1 = R2 = H, m) R = *p*-Br, R1 = R2 = H, n) R = *p*-Cl, R1 = R2 = H, o) R = *m*-CH₃, R1 = R2 = H, p) R1 = R2 = H, R2 = *p*-(CH₃)₂N, r) R1 = R = H, R2 = CH₃O, s) R1 = R = H, R2 = *p*-CH₃, t) R1 = R = H, R2 = *p*-Cl, u) R1 = R = H, R2 = *p*-Br, w) R1 = R = H, R2 = *m*-Cl, z) R1 = R = H, R2 = *p*-COOCH₃

Regioselektywność tych cykloaddycji dobrze koreluje z prognozami opartymi na teorii miękkich i twardych kwasów i zasad (HSAB) [31] a także wynikami analizy hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji za pomocą metody AM1 [33]. Termodynamiczne i kinetyczne aspekty reakcji przedstawiono w pracach [32, 34, 35].

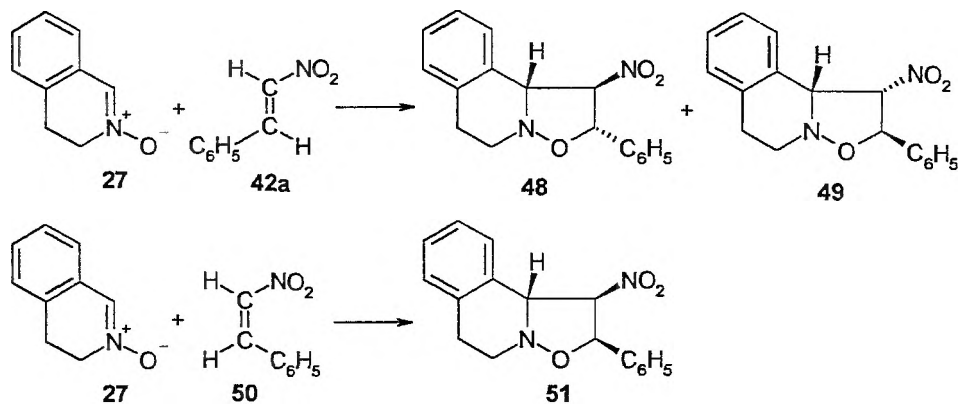
Jeden addukt tworzy się w reakcji *C*-benzoilo-*N*-fenylnitronu (45) z nitrostyrenem 42a [28]. Czynniki steryczne związane z obecnością dużego objętościowo podstawnika benzoilowego i fenyłowego w cząsteczce nitronu wyraźnie dominują, co prowadzi poprzez stan przejściowy *endo* do 3,4-*trans*-2,5-difenylo-3-benzoilo-4-nitroizoksazolidyny (46).



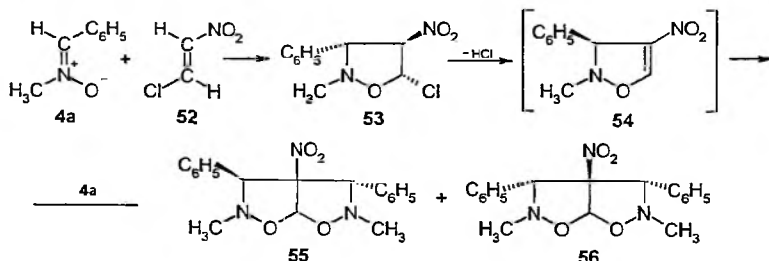
W reakcji *N*-tlenku 2,2-dimetylo-3,4-dihydropirolu (24) z nitrostyrenem 42a powstaje 4,5-*trans*-1-aza-2-oksa-3-fenylo-4-nitro-8,8-dimetylo-bicyclo-[3,3,0]-oktan (47) [24]. Podobnie jak w reakcji *N*-tlenku 24 z nitropropenem 15 w masie poreakcyjnej stwierdzono tylko izomer tworzący się poprzez stan przejściowy *endo*.



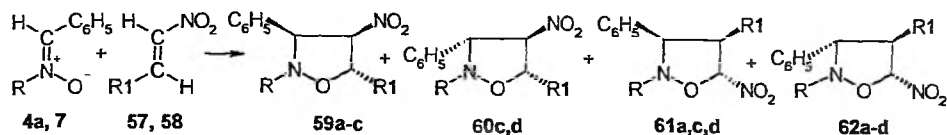
Jak ustalono w pracy [24], reakcja *N*-tlenku 3,4-dihydroizochinoliny **27** z nitrostyrenem **42a** daje mieszaninę stereoisomerycznych adduktów **48** i **49** w której przeważa izomer **49**. Wysoka stereoselektywność reakcji jest zapewne konsekwencją oddziaływań sterycznych. Jeszcze silniej wpływają czynniki steryczne na stereoselektywność cykloaddycji tego samego *N*-tlenku **27** z *cis*- β -nitrostyrenem (**50**). W tym przypadku uzyskano addukt **51** jako jedyny produkt reakcji.



Głównym produktem [2+3] cykloaddycji *C*-fenylo-*N*-metylonitronu **4a** z *trans*- β -chloronitroetylenem (**52**) jest 3,4-*trans*-2-metylo-3-fenylo-4-nitro-5-chloroizoksazolidyna (**53**) [21]. Równocześnie powstają także 2,8-dioksa-3,7-diaza-3,7-dimetylo-4,6-difenylo-5-nitro-bicyclo-[3,3,0]-oktany **55** i **56**. Prawdopodobnie addukt **53** w warunkach reakcji ulega eliminacji HCl dając 2-metylo-3-fenylo-4-nitro- Δ^4 -izoksazolinę (**54**), która jako dipolarofil z nitronem **4a** tworzy stereoisomeryczne bis-addukty **55** i **56**.



Przedmiotem szczegółowych badań były także reakcje *C*-fenylo-*N*-alkilonitronów **4a** i **7** z β -cyjanonitroetylenem (**57**) i *b*-metoksykarbonylnitroetylenem (**58**) [21, 36]. Reakcje te przebiegają z ilościową wydajnością, a skład mieszanin poreakcyjnych zależy od charakteru podstawników R i R1.



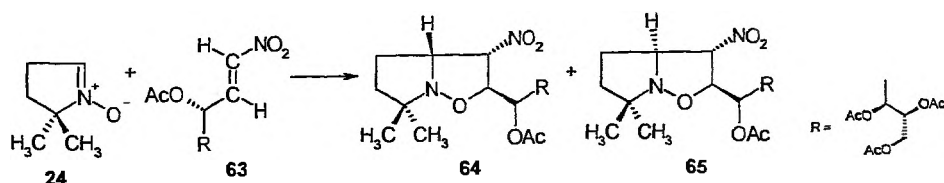
57) R1 = CN,

58) R1 = COOCH₃,

59,61,62 a) R = CH₃, R1 = CN, **59,62 b)** R = *t*-C₄H₉, R1 = CN, **59-62 c)** R = CH₃, R1 = COOCH₃, **60-62 d)** R = *t*-C₄H₉, R1 = COOCH₃

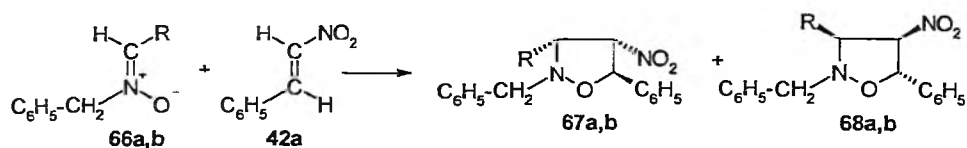
Objętościowo duży *tert*-butylowy podstawnik przy atomie azotu nitronu, podobnie jak i grupa metoksykarbonylowa w β -położeniu nitroalkenu sprzyjają tworzeniu się regioizomerów z grupą nitrową w położeniu C-4 azolidynowego pierścienia. Czynniki steryczne wpływają również w znacznym stopniu na stereoselektywność reakcji. W przypadku ścieżek prowadzących do izoksazolidyn **61a** i **62a** wyraźna jest preferencja dla stereoizomerów 3,4-*cis*. Obecność dużego *tert*-butylowego podstawnika w cząsteczce nitronu **7** powoduje, iż w reakcji z cyjanonitroetylenem **57** następuje odwrócenie stereoselektywności. W rezultacie odpowiednia 3,4-*cis*-5-nitroizoksazolidyna w ogóle nie tworzy się. Decydujący wpływ na stereoselektywność w obrębie ścieżek prowadzących do 4-nitroizoksazolidyn mają efekty steryczne. O ile w przypadku reakcji z udziałem cyjanonitroetylenu uzyskuje się wyłącznie izomery 3,4-*cis*, to obecność grupy karbometoksyłowej w cząsteczce alkeny sprawia, że w masie poreakcyjnej pojawiają się również izomery 3,4-*trans*.

Regiospecyficznie biegnie reakcja *N*-tlenku **24** z chiralnym nitroalkenem **63** [37]. Z masy poreakcyjnej za pomocą chromatografii kolumnowej udało się wydzielić dwa stereoizomeryczne cykloaddukty **64** i **65** w stosunku 2:1. Obliczenia kwantowochemiczne sugerują, że decydujący wpływ na regioselektywność reakcji mają nie efekty orbitalne, a rozkład gęstości elektronowej na aktywnych centrach reagentów. Stereoselektywność jest natomiast w dużym stopniu zdeterminowana wpływem czynników sterycznych związanych z obecnością dużego objętościowo podstawnika w cząsteczce alkeny oraz dwu grup metylowych *N*-tlenku co powoduje iż stan przejściowy *endo* jest bardziej preferowany.

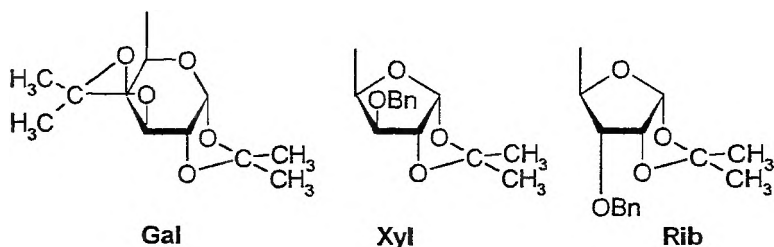


Reakcje [2+3] cykloaddycji *C*-fenylo-*N*-benzylonitronu **18b**, *C*-(1,2-*O*-izopropylideno-3-*O*-benzyl- α -D-ksyloz-4-ylo)-*N*-benzylonitronu **18b**, *C*-(1,2-*O*-izopropylideno-3-*O*-benzyl- α -D-ryboz-4-ylo)-*N*-benzylonitronu i *C*-(1,2:3,4-di-*O*-izopropylideno- α -D-galaktoz-5-ylo)-*N*-benzylonitronu **69** z nitroalkenami **42a,c** i **72a,b** [38] charakteryzują się wysoką regio i stereoselektywnością. Otrzymywane tą drogą nitroizoksazolidyny są syntonami cennych aminoheksoz [39].

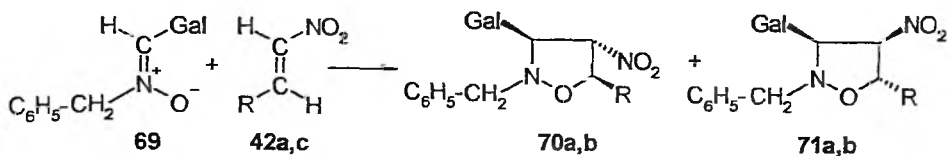
Reakcja β -nitrostyrenu **42a** z nitronami **66a,b** prowadzi do 3,4-*cis*-4-nitroizoksazolidyn **67a,b** i **68a,b**. Preferowany jest więc tu stan przejściowy *egzo*, w którym duże objętościowo podstawniki są maksymalnie od siebie oddalone. Obecność chiralnych centrów w cząsteczkach nitronów sprawia, że reakcje te będą w sposób asymetryczny z wyraźną preferencją dla enancjomerycznych form **67a,b**.



66-68 a) R = Xyl, b) R = Rib

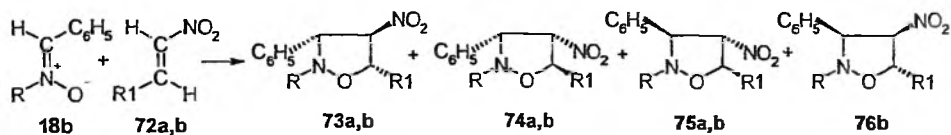


Nieco inaczej przebiegają reakcje nitrostyrenów **42a** i **42c** z nitronem **69** prowadząc do mieszaniny izomerów **70a,b** i **71a,b**. Obecność silnie rozgałęzionego podstawnika przy atomie węgla fragmentu $>C=N(O)-$ sprawia, że wpływ na stereoselektywność mają zarówno oddziaływania steryczne między fragmentem cukrowym i grupą fenylową, jak również pomiędzy fragmentem cukrowym i podstawnikiem nitrowym. Najprawdopodobniej przeważają tutaj oddziaływania pomiędzy podstawnikami w pozycjach 3 i 5 pierścienia izoksazolidynowego, w efekcie czego izomerów **71a,b** tworzy się więcej. Silniejszy jest również wpływ chiralnych centrów na czystość optyczną uzyskiwanych produktów. Spośród dwu teoretycznie możliwych form enancjomerycznych, zarówno w przypadku izomerów 3,4-*cis* jak i 3,4-*trans*, tworzy się tylko jedna.



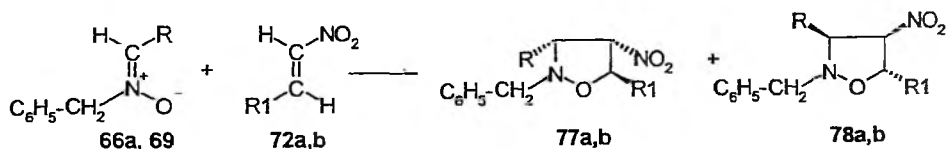
70,71 a) R = C₆H₅, b) R = *p*-CH₃OC₆H₅

Z kolei reakcje alkenów **72a,b** z nitronem **18b** prowadzą do trzech (R1 = Gal) lub nawet czterech (R1 = Xyl) stereoizomerycznych 4-nitroizoksazolidyn. Reakcja z udziałem alkenu **72a** daje mieszaninę adduktów w której dominują izomery 3,4-*trans* przy wyraźnej preferencji dla enancjomerycznej formy **75a**. W cykloaddycji z udziałem alkenu **72b** otrzymano natomiast mieszaniny izomerów 3,4-*cis* i 3,4-*trans* w stosunku prawie równomolowym. Także tutaj ma miejsce stosunkowo wysoka czystość optyczna w obrębie poszczególnych par enancjomerów.



72 a) R1 = Gal, b) R1 = Xyl, 73–75 a) R = C₆H₅CH₂, R1 = Gal,
73–76 b) R = C₆H₅CH₂, R1 = Xyl

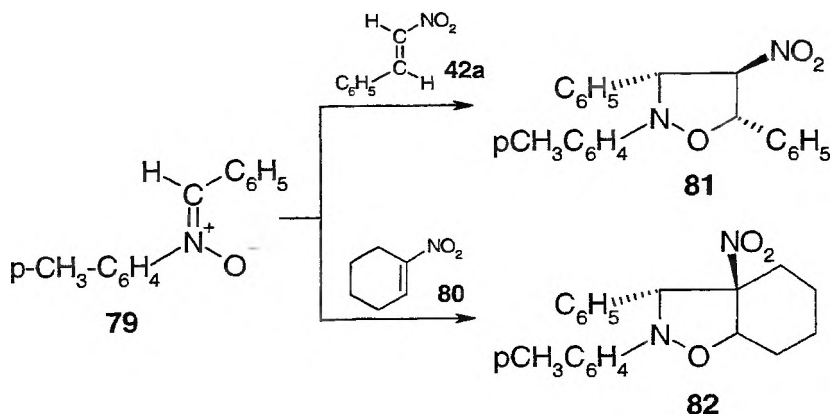
Dwie enancjomeryczne 3,4-*cis* izoksazolidyny uzyskano w przypadku cykloaddycji alkenów **72a,b** odpowiednio z nitronami **66a** i **69**. W reakcjach tych uprzywilejowane sterycznie są ścieżki prowadzące do izomerów, w których duże objętościowo fragmenty cukrowe są od siebie maksymalnie oddalone. Podobnie jak w omówionych wyżej reakcjach, obecność centrów chiralnych w cząsteczkach reagentów indukuje asymetryczny przebieg reakcji skutkiem czego w masach poreakcyjnych dominują odpowiednio enancjomery **78a** i **78b**.



77,78 a) R = Xyl, R1 = Gal, b) R = Gal, R1 = Xyl

Na drodze analizy rentgenostrukturalnej izoksazolidynom **71a** i **73a** przypisano absolutną konfigurację odpowiednio (3*S*,3*S*,5*R*) i (3*R*,4*R*,5*R*). Jest to jak dotąd jedyny opisany w literaturze przykład dotyczący adduktów uzyskanych w reakcjach cykloaddycji nitronów z nitroalkenami.

Regiospecyficznie biegnie [2+3] cykloaddycja *C*-fenylo-*p*-metylofenylnitronu **79** z inkluzyjnymi kompleksami cyklodekstryn z nitrostyrenem **42a** oraz nitrocycloheksenem **80** [40]. Specyficzna budowa kompleksów sprawia, że utworzenie stanu przejściowego *egzo* jest utrudnione co sprzyja ścieżce prowadzącej do izomerów **81** i **82**.



Tymi danymi zamykają się dostępne w literaturze informacje dotyczące udziału nitroalkenów w reakcjach [2+3] cykloaddycji z nitronami. Najbardziej istotne dane dotyczące omawianych reakcji przytoczono w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki i stosunki molowe produktów [2+3] cykloaddycji nitroalkenów z nitronami

Alken	Nitron	Warunki reakcji	Wyd. [%]	Stosunek molowy produktów, [lit.]
2	1	25°C, CCl ₄	100	tylko (3), [18,19]
	4a	60°C, CCl ₄		(5a):(6a); 2:1, [17-19,21]
	7	—	74	(8+9):(10); 2:1, [21]
	11a	20°C, benzen, 1h	100	tylko (12a), [22]
		110°C, toluen, 10h	100	(12a):(13a); 56:44, [22]
	11b	20°C, benzen, 10dni	100	tylko (12b), [22]
		30°C, acetonitryl, 10dni	100	tylko (12b), [22]
30°C, cykloheksan, 10dni		100	tylko (12b), [22]	
15	4a	80°C, benzen, 3h	94	(19a):(20a); 4:1, [17]
	11a	25°C, chloroform, 24h		tylko (23a), [23]
	21a	25°C, benzen, 3h	97	tylko (22a), [17]
	21a	80°C, benzen, 10 min	94	tylko (22a), [17]
	21b	80°C, benzen, 30 min	94	tylko (22b), [17]

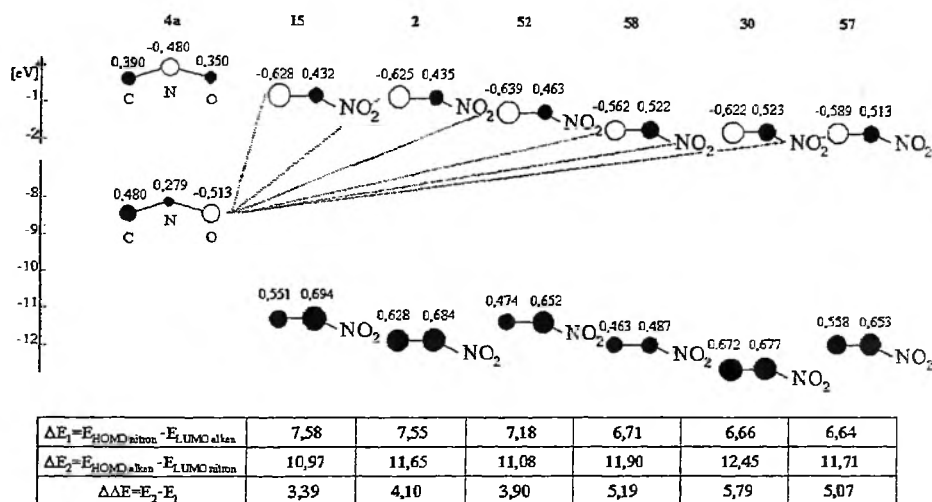
	21c	80°C, benzen, 2h	89	tylko (22c), [17]
	14a	80°C, benzen, 4h	72	(16a):(17a); 37:63, [17]
	14b	80°C, benzen, 12h	87	(16b):(17b); 31:69 [17]
	18a	80°C, benzen, 2h	97	(19c):(20c); 81:19, [17]
	18b	25°C, benzen, 12d	80	(19b):(20b); 63:37, [17]
		80°C, benzen, 3,5h	85	(19b):(20b); 54:46, [17]
	24	25°C, benzen	93	(25):(26); 6:87, [24]
	27	25°C, benzen, 2h	100	(28):(29); 1:4, [24]
30	4a	25°C, toluen, 23h	98	(31):(32); 69:31, [25]
34	33	22°C, dichlorometan, 9dni		(35):(36); 3:1, [26]
		22°C, dichlorometan, 2dni		(35):(36); 78:22, [26]
		65°C, benzen, 18h	91	(35):(36); 46:45, [26]
		80°C, benzen, 13h	91	(35):(36); 43:48, [26]
		140°C, ksylen, 2h		(35):(36); 34:66, [26]
38	37	80°C, benzen, 3,5h	98	(39):(40); 87:13, [17]
42a	33	80°C, benzen, 24h	100	(43a):(44a); 15:85, [28]
		80°C, toluen, 24h	91	(43a):(44a); 21:79, [29]
	41a	80°C, toluen, 24h	89	(43b):(44b); 47:53, [31]
	41b	80°C, toluen, 24h	88	(43c):(44c); 43:57, [31]
	41c	80°C, toluen, 24h	94	(43d):(44d); 23:77, [31]
	41d	80°C, toluen, 24h	90	(43e):(44e); 18:82, [31]
	41e	80°C, toluen, 24h	90	(43f):(44f); 17:83, [31]
	41f	80°C, toluen, 24h	93	(43g):(44g); 13:87, [31]
	41g	80°C, toluen, 24h	88	(43h):(44h); 16:84, [31]
	41h	80°C, toluen, 24h	86	(43i):(44i); 26:74, [27]
	41i	80°C, toluen, 24h	86	(43k):(44k); 21:79, [27]
	41k	80°C, toluen, 24h	84	(43l):(44l); 14:86, [27]
	41l	80°C, toluen, 24h	83	(43m):(44m); 18:82, [27]
	41m	80°C, toluen, 24h	86	(43n):(44n); 19:81, [27]
	41n	80°C, toluen, 24h	83	(43o):(44o); 18:82, [27]
	72	45°C, faza stała, 3h	80	tylko (81), [40]
	45	80°C, benzen, 6h		tylko (46), [28]

	27	25°C, benzen, 4h	100	(48):(49); 15:85, [24]
	24	33°C, benzen, 9h	50	tylko (47), [24]
	66a	50°C, toluen	48	(67a):(68a); 65:35, [38]
	66b	50°C, toluen	73	(67b):(68b); 61:39, [38]
	69	50°C, toluen	54	(70a):(71a); 35:65, [38]
42b	33	80°C, toluen, 24h	86	(43p):(44p); 15:71, [32]
42c	33	80°C, toluen, 24h	84	(43r):(44r); 14:70, [32]
	69	50°C, toluen	72	(70b):(71b); 33:67, [38]
42d	33	80°C, toluen, 24h	90	(43s):(44s); 16:74, [32]
42e	33	80°C, toluen, 24h	80	(43t):(44t); 17:63, [32]
42f	33	80°C, toluen, 24h	83	(43u):(44u); 17:66, [32]
42g	33	80°C, toluen, 24h	82	(43w):(44w); 18:64, [32]
42h	33	80°C, toluen, 24h	83	(43z):(44z); 19:64, [32]
50	27	33°C, benzen, 24h	90	tylko (51), [24]
52	4a	25°C, benzen, 24h	41	tylko (53), [21]
57	4a	80°C, benzen, 24h	100	(59a):(61a):(62a); 27:56:17, [21,36]
	7	80°C, benzen, 24h	100	(59b):(62b); 57:43, [21,36]
58	4a	80°C, benzen, 24h	100	(59c):(60c):(61c):(62c); 30:30:25:15, [36]
	7	80°C, benzen, 24h	100	(59d):(60d):(61d):(62d); 45:5:37:13, [36]
63	24	80°C, benzen, 100h	81	(64):(65); 2:1, [37]
72a	18b	50°C, toluen	78	(73a):(74a):(75a); 36:9:55, [38]
	69	50°C, toluen	52	(77a):(78a); 70:30, [38]
72b	18b	50°C, toluen	66	(73b):(74b):(75b):(76b); 34:45:14:7, [38]
	66a	50°C, toluen	51	(77b):(78b); 90:10, [38]
80	79	45°C, faza stała, 2h	85	tylko (82), [40]

Z przytoczonego materiału wynika, że zdecydowana większość reakcji [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów z nitronami przebiega regiospecyficznie. Jej produktami są izoksazolidyny z podstawnikiem nitrowym w położeniu C-4 heterocyklicznego pierścienia. Fenomen ten łatwo objaśnić na gruncie teorii frontalnych molekularnych orbitali (FMO) [13, 14].

I tak na przykład, w przypadku reakcji C-fenylu-*N*-metylonitronu **4a** z alkenami **2**, **15**, **30**, **52**, **57**, **58** [41, 42] szczelina energetyczna $\text{HOMO}_{\text{nitron}} - \text{LUMO}_{\text{alken}}$ jest znacznie większa niż szczelina $\text{HOMO}_{\text{alken}} - \text{LUMO}_{\text{nitron}}$ (rys.1). Co więcej, różnie

ona wraz ze wzrostem charakteru elektronoakceptorowego podstawnika w pozycji β nitroalkenu. Są to więc procesy z normalnym orbitalnym sterowaniem [43]. We wszystkich analizowanych przypadkach wartości współczynników AO dla atomu węgla fragmentu $>N=C(O)-$ i atomu węgla α alkeny oraz odpowiednio atomu tlenu fragmentu $>N=C(O)-$ i atomu węgla β alkeny są najbardziej zbliżone. Efekty orbitalne preferują zatem regioizomery z grupą nitrową w pozycji C-4. W analogiczny sposób objaśniono regioselektywność cykloaddykcji nitronów z nitropropenem **15** [42] oraz nitrostyrenem **42a** [27, 29]. Nie zawsze jednak metoda FMO daje dobre korelacje z wynikami doświadczalnymi. Na przykład w reakcji *N-tert*-butylnitronu **1** z nitroetylenem **2** powstaje 5-nitroizoksazolidyna **3** [18] chociaż oddziaływania orbitalne sugerują regioizomer z grupą nitrową w położeniu C-4 [19]. Należy pamiętać, że metoda FMO jest daleko idącym uproszczeniem teorii PMO [44] i nie uwzględnia szeregu czynników wpływających na reaktywność addentów. Duży wpływ na regioselektywność reakcji mają czynniki steryczne [21, 36]. Zdarza się również, że o regioselektywności reakcji decydują oddziaływania elektrostatyczne [37].



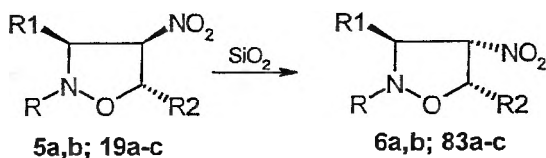
Rys. 1. Oddziaływania FMO w reakcjach C-metylo-*N*-fenylnitronu **4a** z nitroalkenami **2**, **15**, **30**, **52**, **57**, **58**

2. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE NITROIZOKSAZOLIDYN DETERMINOWANE OBECNOŚCIĄ GRUPY NITROWEJ

Chemii izoksazolidyn poświęcono dwie obszerne monografie [3, 45] oraz kilka skromniejszych opracowań literaturowych [5, 6, 8, 46]. Właściwości determinowane obecnością grupy nitrowej zostały jednakże omówione tam w sposób bardzo skrótowy lub zostały w ogóle pominięte. Tymczasem to właśnie obecność podstawnika NO_2 może sprawić, że spektrum możliwych kierunków transformacji izoksa-

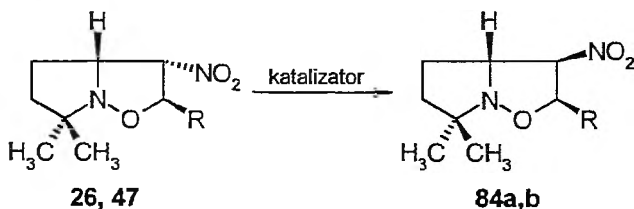
zolidyn znacznie wzrosło, a uzyskane tą drogą produkty znajdują zastosowanie w syntezie wielu interesujących połączeń.

Znamienną cechą nitroizoksazolidyn jest ich skłonność do katalitycznej izomerizacji oraz cyklorewersji. I tak 3,4-*cis*-addukty **5a,b** pod wpływem SiO_2 już w temperaturze pokojowej ilościowo izomerizują do 3,4-*trans*-izoksazolidyn **6a,b** [17–19, 21]. Podobna izomerizacja w przypadku 3,4-*cis*-nitroizoksazolidyn **19a–c** prowadzi do 4,5-*cis*-izoksazolidyny **83a–c** [17].



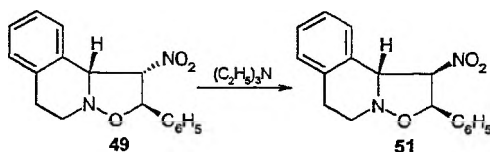
83 a) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_5$, **b)** $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R1} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, **c)** $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R1} = \text{C}_6\text{H}_5$

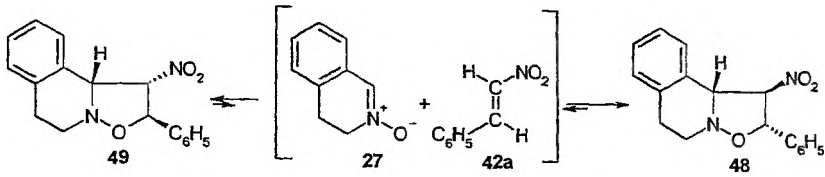
W temperaturze pokojowej cykloaddukt **26** ulega autokatalitycznej izomerizacji w wyniku której po upływie 24 godzin z ilościową wydajnością uzyskano nitroizoksazolidynę **84a**. Analogiczna przemiana z udziałem adduktu **47** wymaga 7 dni i prowadzi do mieszaniny izoksazolidyn **47** i **84b** w stosunku 72:10. Izomerizacja nitroizoksazolidyny **47** katalizowana trietyloaminą przebiega znacznie szybciej. W jej wyniku już po upływie 65 godzin uzyskano równomolową mieszaninę izomerów **47** i **84b** [24].



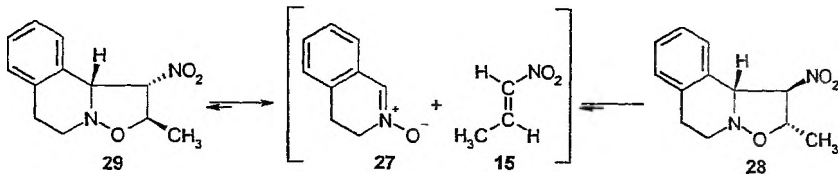
84 a) $\text{R} = \text{CH}_3$, **b)** $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Izomerizacja adduktu **49** katalizowana trietyloaminą prowadzi do izoksazolidyny **51** [24]. Jednocześnie w masie poreakcyjnej pojawia się niewielka ilość izomeru **48** będącego produktem zachodzącej równocześnie reakcji cyklorewersji. Cyklorewersja adduktu **49** ma miejsce również bez udziału trietyloaminy. W stanie równowagi termodynamicznej stosunek izomerów **48** i **49** w mieszaninie wynosi 87:13.

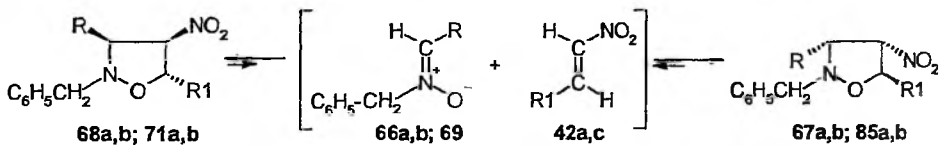




Cyklowerwsji ulega także izoksazolidyna **29**. Długotrwałe ogrzewanie **29** we wrzącym benzenie prowadzi do adduktu **28** z wydajnością 90% [24].

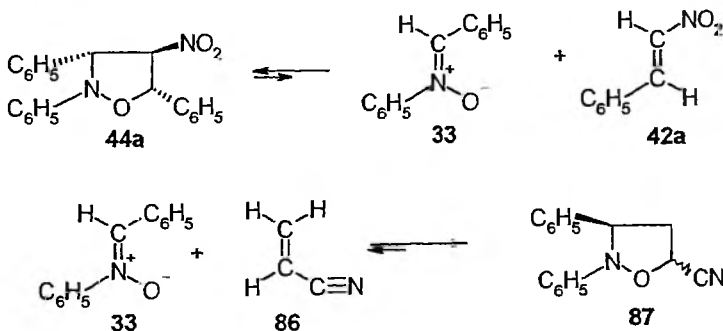


Z kolei cukrowe izoksazolidyny **68a,b** i **71a,b** ulegają reakcji cyklowerwsji w obecności żelu krzemionkowego [38]. Najprawdopodobniej jedna z prochiralnych płaszczyzn cząsteczki nitronu jest bardziej podatna na sorpcję na powierzchni SiO_2 w efekcie czego reakcja wtórnej cykloaddykcji zachodzi z wyraźną preferencją dla enancjomerów **67a,b** i **85a,b**.

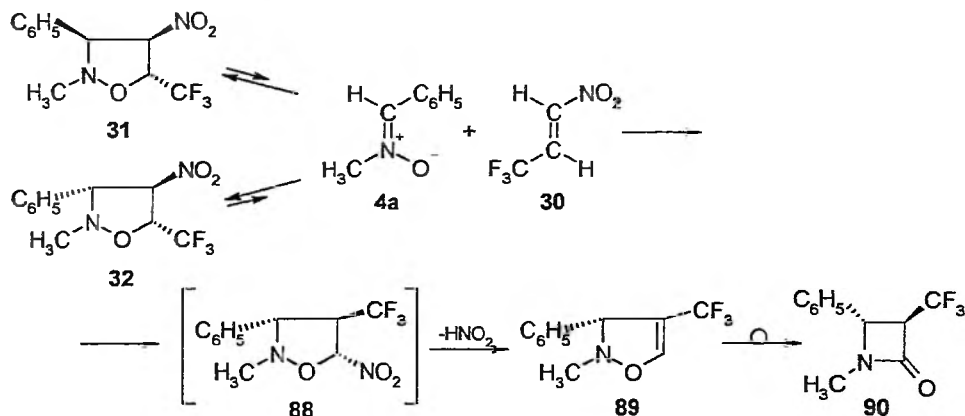


85 a) R = Gal, R1 = C_6H_5 , **b)** R = Gal, R1 = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$

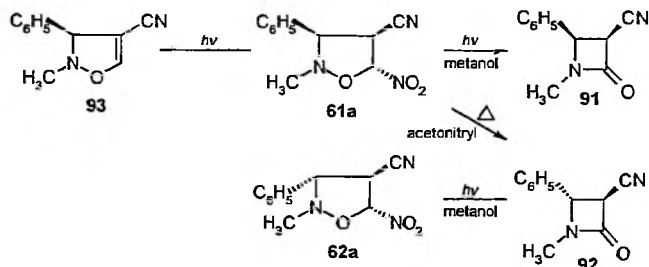
Reakcja cyklowerwsji 2,3,5-trifenyl-4-nitroizoksazolidyny **44a** zachodzi natomiast w obecności nadmiaru akrylonitrylu (**86**) we wrzącym benzenie. W tym przypadku powstający w wyniku procesu retro nitron daje z akrylonitrylem 2,3-difenyl-5-cyjanoizoksazolidynę **87**, której stereoizomerii nie udało się jednoznacznie określić [47].



Jak ustalono w pracy [25], długotrwałe ogrzewanie 3,4-*cis*-nitroizoksazolidyny **31** w temperaturze 80°C prowadzi do 3,4-*trans*-nitroizoksazolidyny **32**. Podniesienie temperatury do 170°C prowadzi z wydajnością 33% do 3,4-*trans*-azetydino-
nu **90**. Prawdopodobnie reakcja przebiega poprzez etap tworzenia 5-nitroizoksazolidyny **88**, która eliminując HNO₂ daje Δ⁴-izoksazolinę **89**. W warunkach reakcji izoksazolina **89** ulega konwersji do β-laktamu **90**.

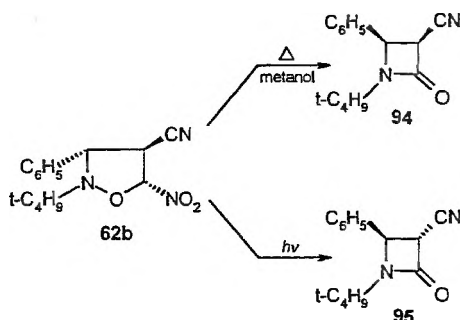


W latach 80. prowadzono szczegółowe badania nad konwersją 2-alkilo-3-fenyl-4-cyano- i 2-alkilo-3-fenyl-4-karbometoksy-5-nitroizoksazolidyn w β-laktamy [48]. Ustalono, że naświetlanie metanolowego roztworu nitroizoksazolidyny **61a** promieniowaniem o długości fali 2537Å prowadzi z 84% wydajnością do 3,4-*cis*-azetydino-
nu **91**. W tych samych warunkach 3,4-*trans*-2-metylo-3-fenyl-4-cyano-5-nitroizoksazolidyna **62a** daje 3,4-*trans*-azetydino-
nu **92** z wydajnością 80%. Ogrzewanie nitroizoksazolidyny **61a** w acetonitrylu także prowadzi do azetydino-
nu **92**. Natomiast naświetlanie izoksazolidyny **61a** promieniowaniem o mniejszej energii (λ > 3100Å) daje z wydajnością 92% do 2-metylo-3-fenyl-4-cyano-Δ⁴-izoksazolinę (**93**). W przypadku fotochemicznych reakcji z udziałem izoksazolidyn **61a** i **62a** pierwotna stereoizomeria substratu zostaje utrwalona w β-laktamie. Dowodzi to, że konwersja cykloadduktów **61a** i **62a** do β-laktamów nie przebiega poprzez etap tworzenia Δ⁴-izoksazolinę **93**, gdyż w takim przypadku w produktach reakcji należałoby oczekiwać mieszaniny izomerów **91** i **92**.

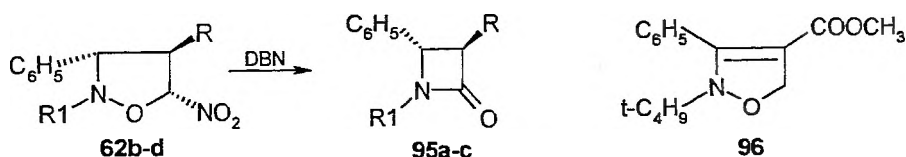


W analogicznych warunkach naświetlanie 3,4-*trans*-2-*tert*-butylo-3-fenyl-4-cyjano-5-nitroizoksazolidyny **62b** prowadzi do azetydinonu **95**, który w warunkach reakcji ulega częściowej izomeryzacji do azetydinonu **94** [48]. W stanie równowagi termodynamicznej izomery **94** i **95** występują w ilościach równomolowych.

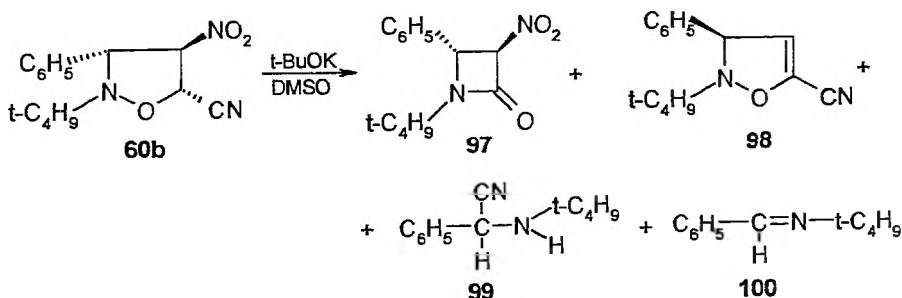
Z kolei ogrzewanie nitroizoksazolidyny **62b** we wrzącym metanolu daje β -laktam **94** [36, 48]. Reakcja przebiega jednakowo łatwo w etanolu, acetonitrylu i acetonie. Nie zachodzi natomiast w benzenie i heksanie.



β -Laktamy można również uzyskać w reakcji 5-nitroizoksazolidyn z DBN (1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-nonen-5). W ten sposób z adduktów **62b** i **62c** otrzymano z wydajnością rzędu 90% β -laktamy **95a,b** [48]. Podobnie DBN reaguje z nitroizoksazolidyną **62d**; w tym jednak przypadku obok β -laktamu **95c** (wydajność 75%) otrzymano z 20% wydajnością 2-*tert*-butylo-3-fenyl-4-karbometoksy- Δ^3 -izoksazolinę (**96**).



95 a) R = CN, R1 = *t*-C₄H₉, **b)** R = COOCH₃, R1 = CH₃, **c)** R = COOCH₃, R1 = *t*-C₄H₉



Z kolei w reakcji 4-nitronitroizoksazolidyny **60b** z *tert*-butanolanem potasu w DMSO obok azetydinonu **97** (11%) uzyskano: Δ^4 -izoksazolinę **98** (8%), α -cyjano-*N-tert*-butylobenzylloaminę (**99**) oraz benzylideno-*tert*-butyloaminę (**100**) [48]. W analogicznych warunkach 2-metylo-3-fenyl-4-nitro-5-cyjano izoksazolidyny **59a** i **60a** dają α -cyjano-*N*-metylobenzylidenoanilinę jako jedyny produkt reakcji.

PODSUMOWANIE

Reakcje [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów z nitronami w ogromnej większości przebiegają regiospecyficznie dając odpowiednie 4-nitroizoksazolidyny. W reakcjach z udziałem *trans*- β -nitrostyrenów preferowane są addukty o *trans*-konfiguracji podstawników w położeniach C-3 i C-4 heterocyklicznego pierścienia. Natomiast w przypadku *trans*- β -alkilnitroetylenów zwykle więcej tworzy się izomerów o konfiguracji 3,4-*cis*.

Regioselektywność analizowanych reakcji można z dobrym skutkiem objaśnić na gruncie teorii FMO oraz HSAB. W nielicznych pracach materiał eksperymentalny konfrontowano z wynikami analizy hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji uzyskując zadawalającą zgodność wyników. Stosunkowo skromny materiał eksperymentalny dotyczy wpływu warunków reakcji na jej kinetykę oraz regio i stereoselektywność [26, 29, 30]. Ale systematyczny wzrost zainteresowania chemików organicznych chemią nitroalkenów, znajdujący odzwierciedlenie w pracach przeglądowych opublikowanych na ten temat w ostatniej dekadzie [np. 2, 49–53], pozwala domniemywać, że materiał eksperymentalny dotyczący cykloaddycji nitroalkenów z nitronami zostanie w najbliższej perspektywie czasowej poszerzony.

PODZIĘKOWANIE

W przygotowaniu pracy wykorzystano fundusze z badań własnych Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej (Projekt C-2/291/BW/01)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.H. Boyer, *Nitroazoles: the C-Nitro Derivates of N- and NO- Five-membered Heterocycles*, VCH, Berlin 1986.
- [2] A. Barański, V.I. Kelarev, *Khim. Geterotsykl. Soed.*, **1990**, 435.
- [3] P. Grunanger, P. Vita-Finzi, [in:] *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 49, part. 1, Wiley, New York 1991.
- [4] P.N. Confalone, E.M. Huie, *Organic Reactions*, 1988, **36**, 46.
- [5] M. Frederickson, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 403.
- [6] I.A. Motoina, L.A. Sviridova, *Khim. Geterotsykl. Soed.*, **1992**, 829.

- [7] J.J. Tuffariello, [in:] *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, vol. 2, A. Padwa (Ed), J. Wiley & Sons, New York 1984.
- [8] L. Fišera, V. Ondrus, J. Kuban, P. Micuch, I. Blanarikova, J. Heterocycl. Chem., 2000, 37, 551.
- [9] D. Seebach, E.W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia*, 1979, 33, 1.
- [10] G. Rosini, R. Balini., *Synthesis*, 1988, 833.
- [11] R. Huisgen [in:] *1-3 Dipolar Cycloaddition Chemistry*, vol. 1, A. Padwa (Ed), J. Wiley & Sons, New York 1984.
- [12] C. Bełzecki, I. Panfil, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 1212.
- [13] A. Vasella, *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 426.
- [14] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Chichester 1976.
- [15] W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York 1991.
- [16] E. Breuer, [in:] *Nitrones, nitronates, and nitroxides*, E. Breuer, H.G. Aurich, A. Nielsen, (Eds); J. Wiley & Sons, Chichester 1989.
- [17] T. Yakura, M. Nakazawa, T. Takino, M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, 40, 2014.
- [18] J. Sims, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 5798.
- [19] K.N. Houk, A. Bimanand, D. Mukherjee, J. Sims, Ch. Yau-Ming, D.C. Kaufman, L.N. Domel smith, *Heterocycles*, 1977, 7, 293.
- [20] F.P. Cossio, I. Morao, H. Jiao, P. von Rague-Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 6737.
- [21] A. Padwa, L. Fisera, K.F. Koehler, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 276.
- [22] M. Burdisso, R. Gandolfi, P. Grünanger, *Tetrahedron*, 1989, 45, 5579.
- [23] A. Barański, R. Jasiński, A. Markowska, [in:] *Abstract of papers of V-th International Conference Theoretical and Experimental Backgrounds of Development of New High Performing Chemical Technologies and Equipment*, Ivanovo (Russia) 2001, p. 118.
- [24] M. Burdisso, A. Ganba, R. Gandolfi, P. Pevarello, *Tetrahedron*, 1987, 43, 1835.
- [25] K. Tanaka, T. Mori, K. Mitsuhashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1993, 66, 263.
- [26] M. Meske, *J. Prakt. Chem.*, 1997, 339, 426.
- [27] A. Barański, *Polish J. Chem.*, 2000, 74, 767.
- [28] M. Joucla, *Tetrahedron*, 1973, 29, 2315.
- [29] A. Barański, *Polish J. Chem.*, 1999, 73, 1711.
- [30] W. Taborski, A. Barański, [in:] *Abstract of papers of VII-th International Conference The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions*, Moscow 1998, p. 367.
- [31] A. Barański, *Khim. Geterotsykl. Soed.*, 2000, 840.
- [32] A. Barański, R. Jasiński, *Khim. Geterotsykl. Soed.*, 2001, 1670.
- [33] A. Barański, M. Olszańska, M. Barańska, *J. Phys. Org. Chem.*, 2000, 13, 489.
- [34] A. Barański, *Khim. & Khim. Tekhnol.*, 1999, 42, 18.
- [35] A. Barański, *J. Phys. Org. Chem.*, 2002, 15, 78.
- [36] A. Padwa, K.F. Koehler, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4974.
- [37] S. Baskaran, C. Baskaran, P.J. Nadkarni, G.K. Trivedi, *Tetrahedron*, 1997, 53, 7057.
- [38] P. Borrachero, F. Cabrera, J. Diane, D. Estrada, M. Gomez-Guillen, J.M. Moreno, J.L. de Paz, S. Perez-Garrido, *Tetrahedron Asym.*, 1999, 10, 77.
- [39] L. Fišera, U.A.R. Al-Timari, P. Ertl, [in:] *Cycloadditions in Carbohydrate Chemistry*, R.M. Giuliano (Ed), ACS Monograph, Washington 1992, p. 152.
- [40] V. Ramamoorthy, C. Meenakshi, S. Muthusubramanian, S. Sivasubramanian, *J. Incl. Phen. and Macrocyclic Chem.*, 2000, 36, 425.
- [41] A. Barański, R. Jasiński, M. Bujak, *Polish J. Chem.*, 2002, 76, 145.
- [42] R. Jasiński, A. Barański, *Czasopismo Techn. PK (Chemia)*, 2001, 1.
- [43] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 2717, 2721.
- [44] E.G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Wiley, New York 1972.

- [45] J. Takeuchi, F. Furusaki, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1977, **21**, 207.
- [46] K.V. Gothelf, K.A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 863.
- [47] A. Barański, [in:] *Abstract of papers of XII-th International Conference Reaktiv-99*, Moscow 1999, p. 222.
- [48] A. Padwa, K.F. Koehler, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 282.
- [49] A. Barański, V.I. Kelarev, *Khim. Prirod. Soed.*, 1992, 291.
- [50] S.C. Denmark, A. Thorarensen, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 137.
- [51] R.A. Karakhanov, V.I. Kelarev, Y.N. Polivin, *Russ. Chem. Rev.*, 1993, **62**, 169.
- [52] V.V. Perekalin, E.S. Lipina, V.M. Berestovtskaya, D.A. Efremov, *Nitroalkenes: Conjugated Nitro-compounds*, Wiley, New York 1994.
- [53] R.S. Varma, G.W. Kabalka, *Heterocycles*, 1986, **24**, 2645.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 września 2001

**ROZDZIAŁ I OZNACZANIE Cr(III) I Cr(VI)
W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH**
SEPARATION AND DETERMINATION OF Cr(III)
AND Cr(VI) IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Jan Kalembkiewicz, Eleonora Soćo

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

Abstract

Skróty nazw metod, technik analitycznych i związków chemicznych

Wstęp

Metody rozdziału Cr(III) i Cr(VI):

Chromatografia (HPLC)

Wymiana jonowa

Sorpcja

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Techniki membranowe

Elektroforeza

Strącanie i współstrącanie

Inne metody

Oznaczanie Cr(VI) i Cr(III) bez wstępnego rozdziału

Metody spektrofotometryczne

Polarografia

Inne metody

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz (ur. 1953), profesor nadzwyczajny Politechniki Rzeszowskiej, absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej (1977), doktor nauk chemicznych (1984 r., Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin), doktor habilitowany nauk chemicznych (1992 r., Uniwersytet Wrocławski), Od 1977 r. pracownik naukowo-dydaktyczny Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej PRz. Główne zainteresowania badawcze: fizykochemia układów ekstrakcyjnych i kompleksowanie metali, chemia popiołów i gleby, analiza śladów i specjacji nieorganicznych w środowisku naturalnym i przemysłowym.

Autor ok. 60 publikacji i doniesień konferencyjnych. Dwukrotny stypendysta rządu francuskiego – staże w Uniwersytecie Sabaudzkim w Chambéry (1984) i E.H.I.C.S. w Strasburgu (1987/88). Professor visiting Uniwersytetu w Limoge (Francja, 1998) i Uniwersytetu w Ołomuńcu (Czechy, 2000 r.). Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Honorowy Członek Ukraińskiego Towarzystwa Chemicznego. Prorektor Politechniki Rzeszowskiej (1996–1999) i Przewodniczący Rzeszowskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego (1996–2000).



Mgr inż. **Eleonora Sočo** w 1999 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Zatrudniona w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej PRz na stanowisku asystenta. Przygotowywana praca doktorska pt. „Badania ekstrakcji sekwencyjnej chromu i chemii chromu w glebie i popiołach przemysłowych”.

ABSTRACT

Learning the biochemical properties of Cr(III) and Cr(VI), especially mutagenic activity of Cr(VI) caused quick development of investigation of Cr speciation in environmental samples. Complex composition of matrix, possible course of the redox reaction of Cr and its low concentration often make difficult application of direct methods of determination of Cr(III) and Cr(VI). The investigation of speciation of Cr by preliminary separation of Cr(III) and Cr(VI) and their preconcentration eliminates a series of analytical problems and creates a possibility of Cr detection with various techniques, also in coupled systems.

The Cr(III) and Cr(VI) in systems HPLC-ICP-AES [7–10], HPLC-ICP-MS [7–9, 11–16], HPLC-AAS [15–18], HPLC-FI-AAS [19–26], HPLC-UV [15, 27–32] were separated, preconcentrated and determined. Independently from HPLC [7–34] also other chromatographic techniques were used [35–38]. Ion-exchange was applied mainly to separation of Cr(III) and Cr(VI) [39–42, 45–48, 51], as well as to separation of Cr(VI) [36, 53–57] or Cr(III) [58] from other ions. To separation of Cr(III) and Cr(VI) there were applied: sorption [62–70], biopolymer coating [72] and bioaccumulation [71]. Separation and preconcentration of Cr(III) and Cr(VI) is possible by applying solvent extraction. To extraction of Cr(III) and Cr(VI) and their separation were applied amines [28, 73–76, 98, 108, 110], ammonium salts [77, 104] and non-ammonium salts [83, 84], amine oxides [58, 78–82, 106], carboxylic and hydroxycarboxylic acids [99–101] and other reagents [58, 85–90, 102, 103, 105, 107]. To separation and preconcentration of Cr(III) and Cr(VI) there are proposed ion-exchange membrane [111–115], electrophoresis [36, 116–118], precipitation and coprecipitation [36, 58, 119–123] and other methods of separation [58, 120, 124, 125].

Determination of Cr(III) and Cr(VI) without preliminary separation is possible in environmental samples, in which at the stage of preparing to analysis or during analysis the redox reactions with participation of Cr do not proceed. For direct determination of Cr(VI) spectrophotometric method (UV) is applied with the use of 1,5-diphenylcarbazide [120, 126–150], methylene blue [151], iodinitrotetrazolium chloride [152, 153], tetrazolium violet [153], 5-Br-PADAP [154], dibenzylthiocarbamate [155], rhodamine 6G [156, 157], nitrotetrazolium blue [158] and neotetrazolium chloride [159], whereas for determination of Cr(III) there were applied: EDTA [160–162], triphenylmethane reagents [163–168], PAR [169–172] and PAN [173]. For direct determination of Cr(VI) or Cr(III) polarography [174, 175] and others methods [66, 122, 176–180] were applied.

**SKRÓTY NAZW METOD, TECHNIK ANALITYCZNYCH
I ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH**

AAS	– atomowa spektrometria absorpcyjna
Bu ₄ NBr	– bromek tetrabutylamonowy
Bu ₄ NOH	– wodorotlenek tetrabutylamonowy
DCTA	– kwas trans-1,2-diaminocykloheksylo-N,N',N'-tetraoctowy
EDTA	– kwas etylenodiaminotetraoctowy (kwas wersenowy)
ETAAS	– atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną
FAAS	– płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna
FAES	– płomieniowa atomowa spektrometria emisyjna
FIA	– analiza wstrzykowo-przepływowa
FI-AAS	– atomowa spektrometria absorpcyjna w analizie wstrzykowo-przepływowej
GFAAS	– atomowa spektrometria absorpcyjna z piecem grafitowym
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa
HPLC-AAS	– układ sprzężony: wysokosprawna chromatografia cieczowa w połączeniu z atomową spektrometrią absorpcyjną
HPLC-FI-AAS	– układ sprzężony: wysokosprawna chromatografia cieczowa w połączeniu z atomową spektrometrią absorpcyjną w analizie wstrzykowo-przepływowej
HPLC-ICP-AES	– układ sprzężony: wysokosprawna chromatografia cieczowa w połączeniu z atomową spektrometrią emisyjną ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej
HPLC-ICP-MS	– układ sprzężony: wysokosprawna chromatografia cieczowa w połączeniu ze spektrometrią mas z jonizacją w płazmie indukcyjnie sprzężonej
HPLC-UV	– układ sprzężony: wysokosprawna chromatografia cieczowa w połączeniu ze spektrofotometrią UV
ICP-AES	– atomowa spektrometria emisyjna z jonizacją w płazmie indukcyjnie sprzężonej
ICP-MS	– spektrometria mas z jonizacją w płazmie indukcyjnie sprzężonej
MIBK	– keton metyloizobutyloowy
TBP	– tributylfosforan
TLC	– chromatografia cienkowarstwowa
TOA	– trioktyloamina
TOPO	– tlenek trioktylofosfiny
UV	– spektrofotometria absorpcyjna w zakresie nadfioletu (UV)
UV-VIS	– spektrofotometria absorpcyjna w zakresie nadfioletu (UV) i widzialnym (VIS)

WSTĘP

Chrom (${}_{24}\text{Cr}$) jest obecny w środowisku naturalnym i stanowi ok. 0,037% skorupy ziemskiej. Występuje na poziomie ultraśladów (10^{-9} – $10^{-7}\%$) w powietrzu, śladów (10^{-6} – $10^{-4}\%$) w wodzie oraz śladów lub mikroilości (10^{-3} – $10^{-1}\%$) w glebie.

Wszystkie naturalne obiekty zawierają Cr jako Cr(III). Żyjące organizmy nie produkują wystarczająco dużo energii, aby utlenić Cr(III) do Cr(VI) i dlatego przyjmuje się, że w przybliżeniu cały Cr(VI) w środowisku jest pochodzenia wtórnego i jest dziełem człowieka. Cr(VI) powstaje w przemysłowym procesie utleniania rud Cr oraz wytwarzania i użytkowania związków Cr(VI), m.in. w przemyśle garbarskim i produkcji barwników oraz ze spalania paliw, drewna i papieru. Antropogeniczny Cr pochodzi z produkcji chromu metalicznego i jego związków i do środowiska jest dostarczany przez przemysł: metalurgiczny, materiałów ogniotrwałych, chemiczny i garbarski [1], zakłady graficzne, zakłady produkujące barwniki mineralne, syntetyczne oraz farby antykorozyjne. Chrom jest obecny w pyłach kominowych, popiołach, cementie, zużytych smarach, olejach, gazach spawalniczych i w wyprawionej skórze oraz w ściekach przemysłowych i komunalnych.

Cr jest pierwiastkiem szczególnym, ponieważ jego związki różnią się wyraźnie swoimi biochemicznymi właściwościami. Pomimo, że liczba utlenienia Cr może zmieniać się od –II do VI [2], biologiczne znaczenie posiadają połączenia Cr na III i VI stopniu utlenienia. Zróżnicowany efekt biologiczny działania Cr na organizmy żywe nie może być zrozumiany bez wiedzy o fizycznych i chemicznych postaciach, w jakich ten pierwiastek występuje [3, 4]. Cr(III) w małych stężeniach jest niezbędny dla prawidłowego metabolizmu glukozy w organizmach żywych wchodząc w skład czynnika określanego mianem „czynnika tolerancji glukozy” [5]. Cr(III) spełnia również istotną funkcję w metabolizmie niektórych białek i lipidów, a zwłaszcza cholesterolu. Cr(III) w dużych dawkach (2,5 mg/kg masy ciała) powoduje wzrost syntezy kwasów tłuszczowych oraz cholesterolu w wątrobie, natomiast mniejsze, fizjologiczne dawki Cr(III) wykazują działanie przeciwmiażdżycowe. Obecnie powszechnie przyjmuje się, że Cr(VI) ma właściwości mutagenne, kancerogenne i teratogenne ponieważ jest zdolny do przejścia przez błonę i wnikięcia do komórki [6]. Redukcja Cr(VI) w obrębie jądra komórkowego oraz powstawanie kompleksów Cr(III) sugeruje, że Cr(III) może być uważany za końcową formę mutageniczną chromu(VI). Badania mutagenności dowiodły, że chrom(VI) jest aktywny genetycznie, natomiast związki chromu(III) są nieaktywne w większości testów z wyłączeniem bezpośredniego oddziaływania Cr(III) na DNA. W dyskusji nad problemami toksykologicznymi ważne jest zróżnicowanie między różnymi stanami utlenienia Cr i jego związków zarówno na etapie przedostawania się ich do środowiska naturalnego, jak i ich oddziaływania na życie biologiczne.

Odróżnienie analityczne Cr(III) od Cr(VI) można osiągnąć dwoma sposobami: a) na drodze ich selektywnego i bezpośredniego oznaczania w danej próbce lub b) na drodze rozdzielenia Cr(III) i Cr(VI) oraz ich niezależnego oznaczania. Ze względu na stan fizykochemiczny i złożony skład próbek środowiskowych, możliwość

przebiegu m.in. reakcji redoks zmieniających obraz rozkładu Cr(III) i Cr(VI) w analizowanym materiale oraz ich niskie stężenia, stosowanie bezpośrednich metod oznaczania Cr(III) i Cr(VI) nie zawsze jest możliwe do badania specjacji chemicznej Cr. Z tego też powodu nastąpił intensywny rozwój badań nad rozdziałem i zateżaniem Cr(III) i Cr(VI) oraz ich oznaczaniem w próbkach środowiskowych.

METODY ROZDZIAŁU Cr(III) I Cr(VI)

CHROMATOGRAFIA

Można szybko i odtwarzalnie rozdzielić, zateżyć i wykryć Cr(III) i Cr(VI) za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) w połączeniu z atomową spektrometrią emisyjną ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej (HPLC-ICP-AES) [7–10], spektrometrią mas z jonizacją w płazmie indukcyjnie sprzężonej (HPLC-ICP-MS) [7–9, 11–16], atomową spektrometrią absorpcyjną (HPLC-AAS [15–18], HPLC-FI-AAS [19–26]), spektrofotometrią (HPLC-UV) [15, 27–32] i innymi technikami [33, 34].

HPLC-ICP-AES. Rozdzielano i zateżano Cr(III) i Cr(VI) na kolumnie C-18 stosując fazę ruchomą z siarczanem(VI) amonu i wodorotlenkiem amonu oraz chelatację Cr(III) EDTA [7]. Cr po rozdziale jego form oznaczano metodą ICP-AES uzyskując granicę wykrywalności 100 μg Cr(III) i 200 μg Cr(VI). Sprzężoną metodę rozdziału i oznaczania Cr(III) i Cr(VI) w układzie HPLC-ICP-AES proponują Krull i wsp. [8]. W zależności od odczynnika kompleksującego (Bu_4NOH , *n*-alkilowy sulfonian sodu) uzyskuje się retencję określonej formy Cr. Do zateżenia i rozdziału Cr(III) i Cr(VI) stosowano także wodorofalan potasu i Bu_4NBr [9]. Ze względu na niskie stężenie Cr (0,1–1 ng/dm^3) w badanych próbkach (gleba, woda morska, woda pitna, surowica krwi, mocz) do bezpośredniego oznaczania Cr po rozdziale jego form stosowano ICP-AES. Do końcowego oznaczania Cr po rozdziale chromatograficznym (HPLC) i zateżeniu jonów Cr(III) i Cr(VI) stosowano również atomową spektrometrię emisyjną z atomizacją płomieniową (FAES) [10].

HPLC-ICP-MS. Rozdział i oznaczanie Cr(III) i Cr(VI) w układach z ICP-MS opisano w pracach [7–9, 11–16]. Badania prowadzono m.in. na kolumnie Cetac ANX1606-Cr uzyskując granice wykrywalności 60 ng Cr(III) i 180 ng Cr(VI) [11]. Znacznie niższe granice wykrywalności – 12 μg uzyskano dla obydwu form Cr stosując jako fazy ruchome fosforan(V) tetrabutylamoniowy w układzie metanol–woda lub azotan(V) tetraetylamoniowy w wodzie (pH 3–4) [15]. Stwierdzono, że efektywność rozdziału Cr(III) i Cr(VI) oraz dokładność oznaczenia w układzie HPLC-ICP-MS zależy od parametrów pracy aparatu ICP-MS oraz zjawisk zaehodzących na granicy faz [16].

HPLC-AAS. Posta i wsp. [17] opisali analizę specjacyjną Cr(III/VI) w wodzie pitnej stosując HPLC-AAS, z jednoczesnym zastąpieniem klasycznego nebulizatora pneumatycznego wysokociśnieniowym nebulizatorem hydraulicznym zwiększa-

jącym czterokrotnie czułość oznaczania Cr. Zastosowanie dodatkowej kolumny do zateżnienia Cr(VI) pozwala na osiągnięcie granicy wykrywalności 0,5 μg Cr(VI), i jedynie 30 μg Cr(III). Metoda ta jest użyteczna również w analizie specjacyjnej Cr(III/VI) w ekstraktach glebowych. Niższe granice wykrywalności – 0,01 ng Cr(III) i 0,24 ng Cr(VI) uzyskali Andrie i wsp. [18], stosując jako fazy stałe (I) LiChrosorb Rp-18, (II) LiChrospher 100 BP-18 i (III) LiChrospher 60 RP-select B oraz kwas 2,6-pirydynodikarboksylowy. Zaproponowano także wydzielenie Cr(VI) w formie kompleksu z dietyloditiokarbaminianem sodu, wymycie nagromadzonego kompleksu bezpośrednio do kapilary autosamplera GFAAS i jego oznaczenie [13, 15].

HPLC-FI-AAS. Zateżnienie, rozdział i oznaczanie Cr(III) i Cr(VI) prowadzono w układach z analizatorem on-line FIA (analiza wstrzykowo-przepływowa) [19–23]. Uzyskano granice oznaczalności obu form Cr – 0,1 μg przy liniowej krzywej wzorcowej do 5 mg [23], 1 μg [22] oraz 16 ng dla Cr(VI) i 18 ng dla Cr [19]. System FI-AAS został określony jako bardziej czuły od równoważnych systemów analitycznych, pozwalający na obniżenie granicy oznaczalności Cr oraz zapewniający lepszą precyzję wyników (1%) [24,25]. Niezależnie od HPLC stosowano także chromatografię podziałową w analizie FIA do zateżnienia i rozdziału Cr(VI) od Cr(III) [26].

HPLC-UV. Badano rozdział i oznaczanie Cr(III) i Cr(VI) wykorzystując tworzenie kompleksów z pirolidynoditiokarbaminianem amonu (APDC) [13, 27] i kwasem *trans*-1,2-diaminocykloheksylo-*N,N,N,N*-tetraoctowym (DCTA) [28]. Formy Cr po ich rozdziale oznaczano spektrofotometrycznie (UV). Osiągnięto granicę wykrywalności 2,4 μg Cr(III) i 2,2 μg Cr(VI) w przypadku zastosowania APDC [27] oraz 8 μg Cr(III) i 35 μg Cr(VI) dla DCTA [28]. Andrie i Broekaert stwierdzili [29], że w układach HPLC-UV i ditiokarbaminianami jony Na^+ , Ca^{2+} , Ag^+ i Cu^{2+} w stężeniach typowych dla wód ściekowych nie mają wpływu na wyniki oznaczeń Cr, w przeciwieństwie do anionów CN^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , $(\text{COO})_2^-$ i EDTA. Granica wykrywalności Cr(III) w tych warunkach wynosi 10^{-1} μg [29]. Do separacji i oznaczania Cr(VI) w układach HPLC-UV stosowano także difenylokarbazyd, używając polietylenu jako sorbenta [30]. Metoda HPLC-UV była zastosowana również do uzyskania jednoczesnego rozdziału niektórych jonów metali przejściowych, m.in. Cr(III), Cu(II) i Fe(III) [31, 32].

HPLC-inne metody oznaczania Cr. Novic i wsp. [33] do analizy Cr(III) i Cr(VI) stosowali układ HPLC-termiczny spektrometr soczewkowy. Wymywanie przedkolumnowe Cr(III) kwasem pirydyno-2,6-dikarboksylowym oraz wymywanie pokolumnowe Cr(VI) difenylokarbazydem było konieczne dla skutecznego rozdzielenia i bezpośredniego oznaczania obydwu form Cr. Uzyskano granicę wykrywalności 30 μg Cr(III) i 0,3 μg Cr(VI). W pracy [34] opisano technikę HPLC z konduktometrycznym wykrywaniem Cr, jako precyzyjną i selektywną metodę rozdziału i analizy Cr(VI) i Cr(III). Oznaczano ilościowo Cr(VI) oraz Cr(III) po utlenieniu do Cr(VI) osiągając granicę wykrywalności 0,1 mg Cr(VI).

Inne układy chromatograficzne. Cr(III) i Cr(VI) rozdzielano przy pomocy chromatografii żelowej na kolumnie szklanej z żelom Sphadex G-15 [35]. Jako

eluent stosowano roztwór NaCl + HCl (pH 2), a następnie NaCl + NaOH (pH 12). Do rozdziału Cr(VI) i Cr(III) stosowano także chromatografię cienkowarstwową (TLC) na tlenku glinu [36] lub pudrze dietyloaminoetylocelulozy [37]. Natomiast chromatografię kapilarną stosowano do rozdziału jonów metali, m.in. Cr(III), Cd(II), Pb(II), Pt(II), Cu(II) i Hg(II) w postaci kompleksów z bis(2-hydroksyetylo)ditiokarbaminianem (HEDTC) [38].

WYMIANA JONOWA

Badania dotyczyły głównie rozdziału Cr(III) i Cr(VI) [39–42, 44–48, 51], a także oddzielania Cr(VI) [36, 53–57] lub Cr(III) [58] od innych jonów metali oraz Cr(VI) od innych anionów [36]. Układy z kationitami stosowano wyłącznie do rozdziału Cr(III) i Cr(VI) lub ich form, natomiast układy z anionitami stosowano zarówno do rozdziału Cr(III) i Cr(VI) jak również do innych typów separacji.

Układy z kationitami. Badano warunki rozdziału różnych form Cr w roztworach fluorkowych [39]. Formy CrF^{2+} , CrF_2^+ i CrF_3 oddzielano przy użyciu mieszaniny HCl/kwas 2,3-diaminopropionowy (DAP), natomiast jony Cr^{3+} oddzielano w postaci kompleksu anionowego z kwasem 2,6-pirydynodikarboksylovym $[\text{Cr}(\text{PDCA})_2]^-$, który oznaczano spektrofotometrycznie. Rozdział i oznaczanie Cr(III) i Cr(VI) z wykorzystaniem wymiany jonowej prowadzono m.in. w wodzie pitnej [40]. W prekolumnie derywatywacyjnej następuje przeprowadzenie Cr(III) w anionowy kompleks $\text{Cr}(\text{PDCA})_2^-$, na kolumnie z kationitem formy $\text{Cr}(\text{PDCA})_2^-$ i CrO_4^{2-} ulegają separacji, następnie w postkolumnie chromiany są przeprowadzane w kompleksy z difenylokarbazydem. Detekcję barwnych pochodnych Cr prowadzono spektrofotometrycznie, uzyskując granicę wykrywalności – 30 μg Cr(III) i 0,3 μg Cr(VI). Do separacji Cr(III) i Cr(VI) na drodze chromatografii jonowymiennej stosowano także kwasy: 1,3-benzenodisulfonowy, 4,5-dihydroksy-1,3-benzenodisulfonowy, 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodisulfonowy oraz 4-formylo-1,3-disulfonowy [41]. Stwierdzono możliwość rozdziału Cr(III) i Cr(VI) z jednoczesnym oznaczaniem spektrofotometrycznym Cr w roztworach końcowych. Jony Cr(III), po selektywnym rozdziale i zateżaniu na mikrokolumnie z żywicą jonowymienną oraz Cr całkowity można także oznaczać za pomocą wtryskowo-przepływowego systemu (FIA) sprzężonego z metodą FAAS [42]. Posta i wsp. [43] przeprowadzili rozdział Cr(VI) na kolumnie RP C-18 o bazie krzemionkowej przy pomocy Bu_4NBr jako odczynnika tworzącego pary jonowe. Układ dwóch kolumn z wymiennicami celulozowymi o odmiennych ładunkach grup funkcyjnych stosowanych do rozdziału Cr(III) i Cr(VI) opisano w pracy [44]. Cr(III) oddzielano i zateżano na kationicie Cellex P, natomiast Cr(VI) na anionicie Cellex T, które po wymyciu z kolumn oznaczano metodą AAS.

Układy z anionitami. Opracowano warunki separacji Cr(III) i Cr(VI) stosując m.in. kolumnę wymiany anionowej Hamilton PRP-X100, ruchomą fazę ftalanu i wykrywanie spektrofotometryczne Cr(VI) z difenylokarbazydem oraz DCTA do

kompleksowania Cr(III) [45]. Uzyskane granice wykrywalności wynoszą odpowiednio 2,5 i 1,8 μg dla Cr(III) i Cr(VI). Specjację różnych form Cr badano w systemie jonowej chromatografii połączonej z ICP-MS [46, 47]. Stosowano kolumnę rozdzielczą z hydrofilowym polimerem opartym na żywicy anionitowej [46] lub anionitem Ion Pac-AG5 [47]. Granice wykrywalności wynosiły $8,1 \cdot 10^{-5}$ mg Cr(III) i $8,8 \cdot 10^{-5}$ mg Cr(VI) [46] oraz 0,1 μg Cr(III) [47]. W pracy [48] opisano natomiast proces separacji Cr(III) i Cr(VI) z zastosowaniem odpowiednio żywicy anionowej oraz żywicy Chelex-100. Nusko i wsp. [49] prowadzili rozdział Cr(III) i Cr(VI) z zastosowaniem anionitu w ketonie metyloizobutylovym, natomiast Cr oznaczano metodą rozcieńczenia izotopowego (IDMS). Do oznaczania Cr(III) i Cr(VI), m.in. w wodach gruntowych i ściekach rafineryjnych po ich uprzednim rozdzielaniu na wymienniczkach jonowych stosowano także GFAAS [50, 51], stwierdzając brak interferencji jonów Na, Fe, Ca i fosforanów. Badano przydatność anionitów Lewatit MP-64, Purolite A-200, A-500 i A-850 oraz Ionac ASB-1P i AFP-329 do odzysku chromu(VI) z wód popłucznych po chromowaniu [52]. Stwierdzono dobrą zdolność wymienną anionitów Lewatit MP-64 oraz Ionac AFP-329 w stosunku do jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i dużą odporność na wysokie stężenia chromu(VI) w roztworze (ok. 100 g/dm^3).

Oddzielanie Cr(VI) od innych metali badano na silnie zasadowych anionitach [50–56]. Wykazano, że w środowisku H_2SO_4 nie można ilościowo oddzielić Cr(VI) od innych metali, natomiast stosując roztwór alkaliczny uzyskuje się jego zatrzymanie w kolumnie [36]. Cr(VI) w tych warunkach eluuje się roztworem Na_2CO_3 lub mieszaniną NaHCO_3 i Na_2CO_3 [36], a także kwaśnym roztworem reduktora [57]. Chromiany i siarczany(VI) można rozdzielić na anionicie silnie zasadowym, na którym ulegają zatrzymaniu [36]. Siarczany eluuje się roztworem NaCl, a chromiany NaOH.

Chrom(III) nie ulega zatrzymaniu na anionitach z roztworów kwaśnych, co umożliwia oddzielenie Cr(III) od wielu innych metali [58]. Opracowano nową i skuteczną metodę separacji Cr(III) na kolumnie C-18 w obecności wodoroftalanu potasu [59, 60] i stwierdzono, że wykazuje on doskonałą selektywność dla Cr(III). Badano również oddzielanie Cr(III) od innych metali za pomocą chromatografii jonowymiennej i jego oznaczanie metodami elektrograficznymi [61].

SORPCJA

Kubrakova i wsp. opisali szybki rozdział i czułą metodę różnicowego oznaczania Cr(III) i Cr(VI) w wodzie rzecznej z wykorzystaniem sorpcji na polimerze Deta-ta, zawierającym grupy aminokarboksyłowe [62]. Możliwe jest wstępne zagęszczenie jonów Cr w warunkach statycznych lub dynamicznych, a także wykorzystanie energii mikrofalowej. Uzyskano ilościową sorpcję Cr(III) przy $\text{pH} = 7$ oraz Cr(VI) przy $\text{pH} = 3$. Oznaczanie Cr metodą ETAAS możliwe jest po desorpcji lub bezpośrednio w sorbencie, granica wykrywalności wynosi 30 ng Cr i charakteryzuje się wy-

soką odtwarzalnością. Do rozdzielania i oznaczenia Cr(VI) i Cr(III) w wodzie rzecznej zastosowano także chlorek trioktylometyloamoniowy (CAPRIQUAT) na żelu krzemionkowym [63]. Optymalne pH dla adsorpcji Cr(VI) i Cr(III) wynosi odpowiednio ok. 6 i 9. Cr(VI) i Cr(III) wymywano podgrzewanym roztworem kwasu chlorowego(VII) i oznaczano metodą GFAAS. Rozdział i zaęzanie Cr(VI) w wyniku sorpcji jego kompleksu z difenylokarbazydem na tlenku glinu pokrytym dodecylosulfonianem sodu opisali Manzoori i Sorouraddin [64, 65]. Zaadsorbowany kompleks Cr(VI) jest wmywany mieszaniną metanolu, acetonu i kwasu solnego, a następnie oznaczany w eluacie spektrofotometrycznie, podczas gdy Cr całkowity jest oznaczany po utlenieniu Cr(III) do Cr(VI) roztworem KMnO_4 . Granice oznaczalności wynoszą 0,04 μg Cr(III) i 0,033 μg Cr(VI). Cr(VI) oddzielano od Cr(III) w próbkach wodnych z jezior i stawów przez adsorpcję z wykorzystaniem żywicy melaminowo-formaldehydowej [66]. Cr(VI) eluowano octanem sodu, Cr(III) utleniało do Cr(VI) H_2O_2 i oznaczano odpowiednio Cr(VI) i Cr metodą FAAS. Cr(VI) adsorbowano także na aktywowanym węglu drzewnym nasyconym węglikiem cyrkonu (ZrC), natomiast Cr(III) współstrącano z $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i powstały osad osadzano na aktywowanym węglu drzewnym [67]. Ilość Cr w aktywowanym węglu drzewnym mierzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluoroscencyjnej z rozpraszaniem energii. Granice wykrywalności obu form Cr były większe od 0,05 ng. Sarbak i Kramer-Wachowiak [68] wykorzystali natomiast odpadowe popioły lotne (pochodzące ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego) jako adsorbenty Cr(III). Nową metodę rozdziału i oznaczania Cr(III) i Cr(VI) w wodzie naturalnej z wykorzystaniem aktywowanego tlenku glinu opisano w pracy [69]. Cr(III) i Cr(VI) adsorbowano odpowiednio na zasadowym lub kwaśnym tlenku oraz wmywano roztworem HNO_3 i NH_4OH . Tian [70] podał metodę wydzielania i oznaczania Cr(VI) w próbkach geologicznych. W silnie kwaśnym środowisku przeprowadzano reakcję Cr(VI) z difenylokarbazydem, powstały kompleks adsorbowano w kolumnie z polietylenem i wmywano metanolem, a następnie oznaczano Cr.

Opracowano optymalne warunki dla wzbogacania i rozdzielania Cr(III) i Cr(VI), wykorzystując bioakumulację algi *Anabaena-1058* [71]. Ustalono, że optymalne zakresy pH absorpcji Cr(III) i Cr(VI) wynoszą odpowiednio 4–5 i 7. Cr(III) i Cr(VI) w roztworach końcowych oznaczono metodą FAAS a interferencję Cu(II), Pb(II), Cd(II) z Cr(VI) można zahamować obecnością kwasu cytrynowego. Do oddzielania Cr(VI) od Cr(III) zastosowano także α -celulozę pokrytą tlenkiem tytanu TiO_2 [72]. Uzyskana biopolimerowa powłoka umożliwia separację Cr(VI) o stężeniu 10–50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ od Cr(III).

EKSTRAKCJA ROZPUSZCZALNIKOWA

Ekstrakcja Cr(VI)

Jony chromu(VI) ekstrahują się do fazy organicznej najczęściej w postaci jono-wo-asocjacyjnych połączeń (pary jonowej) zawierających Cr(VI) w części aniono-

wej. Z tego też powodu w ekstrakcji Cr(VI) stosowano reagenty w formie kationowej lub mogące taki kation wytworzyć w warunkach prowadzenia procesu. Jako reagenty stosowano: aminy [73–76], sole amoniowe [77], tlenki amin [58, 78–82], sole nieamoniowe [83, 84], inne reagenty [58, 85–90]. Wiele stosowanych w ekstrakcji amin lub ich mieszanin występuje w handlu pod nazwami firmowymi (np.: Aliquat 336, Amberlit LA-1 i LA-2) [91–96] i często nazywa się je ciekłymi anionitami [97].

Układy z aminami, solami amoniowymi i tlenkami amin. Badano ekstrakcję Cr(VI) trioktyloaminą (TOA) z roztworów różnych kwasów mineralnych [73, 74] oraz ze środowisk zasadowych (NaOH) w układach z ciekłą membraną [75]. Określono warunki ilościowego wydzielania Cr(VI) oraz stwierdzono, że do fazy organicznej przechodzi w postaci form CrO_3Cl^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oraz HCrO_4^- . Badano również ekstrakcję Cr(VI) z kwaśnych środowisk (HCl, H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3) za pomocą tribenzyloaminy (TBA) [76] oraz soli amoniowych [77]. Ekstrakcję Cr(VI) prowadzono tlenkiem trioktylofosfiny (TOPO) [78–80], tlenkiem trilauryloaminy (TLAO) [81, 82] w różnych rozpuszczalnikach organicznych (benzen, heksan, CHCl_3 , inne). Stwierdzono, że w przypadku ekstrakcji Cr(VI) obecnego w nadtlenochromianie z rozcieńczonego roztworu HCl, H_2SO_4 i HClO_4 za pomocą TOPO, formą ekstrahowaną jest $\text{CrO}_5 \cdot \text{TOPO}$. Metodę tą zastosowano do ilościowego wydzielania i oznaczania Cr(VI) w wodzie kopalnianej i oczyszczonych ściekach z garbarni [78].

Sole nieamoniowe. Badano ekstrakcję Cr(VI) z wykorzystaniem soli tworzących kation: tetrafenylarsoniowy [83] i 1-naftylometylotrifenylofosfoniowy [84]. Stwierdzono ekstrakcję Cr(VI) w formie pary jonowej oraz wpływ rozpuszczalnika polarnego na proces ekstrakcji.

Inne układy. Agarwal i wsp. [85] opracowali nową, selektywną metodę ekstrakcji i oznaczania spektrofotometrycznego mikrogramowych ilości Cr(VI) z *N*-hydroksy-*N,N*-difenylbenzamidem (HOA) i *N*-aryloacetamidem (HL) m.in. w ściekach przemysłowych i pyłe cementowym. Metoda oparta jest na ekstrakcji kompleksu $[\text{CrO}_2 \cdot (\text{OA})_2]_2\text{HL}$ chloroformem z roztworu HCl. Granica oznaczalności wynosi 0,01 μg Cr [85]. Prowadzono także ekstrakcję chromu(VI) 1-fenyl-3-metylo-4-butyrylopirazonem (HBUP) do różnych rozpuszczalników organicznych [86]. Stwierdzono, że zastąpienie chloroformu lub ketonu metylo-izobutylowego mieszaniną butanol–chloroform polepsza proces ekstrakcji. Metodę tą można stosować do separacji Cr(VI) od Fe(III). Takahashi i wsp. badali wydzielanie Cr(VI) do MIBK ze szlamów przemysłowych [87], stosując dietyloditiokarbaminian w środowisku HCl. Badano również ekstrakcję Cr(VI) do ksylenu i nafty [88]. W pracy [89, 90] opisano ekstrakcję Cr(VI) w postaci kompleksu z pyrolidynoditiokarbaminianem amonu (APDC) do MIBK.

Ekstrakcja Cr(III)

Ekstrakcja Cr(III) z roztworów wodnych do fazy organicznej odbywać się może w formie związku kompleksowego lub pary jonowej zawierającej Cr(III) w części

kationowej lub anionowej. Do wydzielania Cr(III) w formie kompleksu stosowano m.in.: 8-hydroksychinolinę i jej pochodne [98], kwasy karboksylowe i hydroksykarboksylowe [99–101] i inne reagenty [102, 103], natomiast w postaci pary jonowej – aminy i ich sole [28, 104] oraz inne reagenty [105].

Ekstrakcja kompleksu. Becorio-Gonzalez i wsp. [98] badali ekstrakcję śladowych ilości Cr(III) z oksyną. Obserwuje się wpływ pH, czasu ekstrakcji, temperatury i rodzaju środowiska na przebieg ekstrakcji, a granice wykrywalności wynoszą 12 ng Cr(III) i 29 ng Cr. Do ekstrakcji Cr(III) stosowano także kwasy: abietynowy [99], antranilowy [100], di(2-etyloheksylo)fosforowy [101] i bis(2,4,4-trimetylofenylo)fosforowy [101] oraz pirogronian benzoilohydrazyny [102]. W pracy [103] opisano ekstrakcję Cr(III) w postaci kompleksu tris(acetyloacetonianu) chromu(III) do MIBK. We wszystkich przypadkach stwierdzono istotny wpływ środowiska wodnego na wydzielanie Cr(III).

Ekstrakcja pary jonowej. Cr(III) w układach z kwasem trans-1,2-diaminocykloheksylo-*N,N,N,N'*-tetraoctowym (DCTA) jest ilościowo ekstrahowany przez Aliquat-336 w CHCl_3 jako fioletowy kompleks w postaci pary jonowej Cr(DCTA) (Aliquat-336) w stosunku 1:1:1 [28, 104]. Ekstrahowano także Cr(III) tlenkiem trioktylofosfiny (TOPO) w postaci $[\text{Cr}(\text{TOPO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}(\text{ClO}_4^-)_3$, stwierdzając wpływ soli (NaClO_4 , NaNO_3 , NaSCN , NaCl , NaBr) oraz anionu CH_3COO^- na przebieg procesu [105].

Rozdział Cr(VI) od Cr(III)

Zaproponowano metodę bezpośredniego rozdzielania i oznaczania Cr(VI) i Cr(III) w wodzie wykorzystując TOPO i Nafion [106]. Po wstępnym rozdzieleniu i zateżeniu analitu, Cr oznaczano met. GFAAS. Granica wykrywalności i liniowy zakres krzywej wzorcowej wynosi odpowiednio 0,37 μg i 0–80 μg dla Cr(VI) oraz 1,03 μg i 0–82 μg dla Cr(III). Stosując wzorcową próbkę z Cr(III) i Cr(VI) uzyskano wydajność 98–100% dla Cr(VI) i 95–98% dla Cr(III) [106]. Ekstrakcję Cr(VI) TBP zastosowano do separacji i oznaczania Cr(VI) i Cr(III) w próbkach wody metodą ICP-AES. Badano optymalne warunki ekstrakcji ilościowej i reekstrakcji Cr(VI), uwzględniając pH roztworu, stosunki fazy wodnej do organicznej, stężenie oraz stosunek objętości octanu amonu do węgla amonu dla reekstrakcji. Zawartość całkowitego Cr oznaczano po utlenieniu Cr(III) do Cr(VI) przy pomocy KMnO_4 w kwaśnym środowisku. Uzyskane granice oznaczalności wynoszą 1,0 μg Cr(VI) i 0,9 μg Cr [107]. Badano również rozdział Cr(III) i Cr(VI) w eluatach glebowych z MgCl_2 oraz $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ za pomocą TOA w różnych rozpuszczalnikach organicznych: toluen, tetrachlorek węgla, chloroform, pentan-1-ol, keton metyloizobutyloowy (MIBK) [108]. Stwierdzono możliwość rozdziału Cr(III) i Cr(VI) oraz ich oznaczania metodą AAS. Cr(VI) i Cr całkowity (po utlenieniu Cr(III) KMnO_4) oznaczano także w wodzie metodą AAS z wykorzystaniem wstępnej ekstrakcji Cr(VI) do ketonu metyloizobutylowego [109]. Stwierdzono, że bezpośred-

nie oznaczanie Cr(VI) w fazie organicznej po jego ekstrakcji eliminuje interferencje i wpływ pH. Możliwość selektywnego wydzielania i oznaczania Cr(VI) w glebie poprzez jego bezpośrednią ekstrakcję z gleby do roztworów TOA w toluenie opisano w pracach [110, 111]. Cr(VI) po jego reekstrakcji do roztworów wodnych oznaczano metodą FAAS.

TECHNIKI MEMBRANOWE

Stosowano filtry membranowe do wstępnego zateżenia Cr(VI) i oddzielania go od interferujących kationów [111, 112]. Cr(VI) oznaczono z difenylkarbazydem metodą spektrofotometryczną UV-VIS. Nową metodę separacji Cr(VI) opierającą się na reakcji pomiędzy Cr(VI), fluorkiem salicylu (SAF) i chlorkiem tetradecylopiirydyny (TDPC) w organicznych rozpuszczalnikach opisali Gao i wsp. [113]. Utworzony kompleks (Cr(VI):SAF:TDPC = 1:2:2) przenoszono na filtr nitrocelulozowy i prowadzono sączenie membranowe. Proponowana metoda może być stosowana do separacji i oznaczania Cr(VI) w próbkach wody różnego pochodzenia. Isozaki i wsp. [114] zastosowali filtrację próżniową na membranie tlenkowej do rozdziału Cr(III) i Cr(VI). Do ciekłej próbki (pH 13) zawierającej $\text{Cr} \leq 100 \mu\text{g}$ dodano syntetycznego $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, mieszano i sączono, a fazę stałą na filtrze rozpuszczono w HCl. Cr oznaczano metodą ICP-AES. Klassan i wsp. opisali nowy potencjometryczny czujnik membranowy Cr(VI) wykonany na bazie polichlorku winylu [115]. W buforze fosforanowym o pH 5, czujnik wykazuje szybką i liniową odpowiedź dla Cr(VI). Czujnik użyto do oznaczenia Cr(VI) oraz Cr(III) po jego utlenieniu do Cr(VI). Średnie odzyski Cr(VI) i Cr(III) na poziomie stężeń $0,5\text{--}50 \text{ mg/dm}^3$ wynosiły kolejno $99,1 \pm 0,4\%$ i $98,1 \pm 0,4\%$. Cr(VI) i Cr(III) oznaczono za pomocą czujnika m.in. w ściekach przemysłu farbiarskiego i galwanicznego, a wyniki są zgodne z danymi otrzymanymi przy zastosowaniu metody spektrofotometrycznej z difenylkarbazydem [115].

ELEKTROFOREZA

Elektroforezę kapilarną stosowano do rozdziału Cr(III) i Cr(VI) przed ich spektrofotometrycznym (UV) oznaczeniem [116–118]. Separację Cr(VI) prowadzono m.in. na kolumnie kapilarnej w buforze fosforanowym o pH 12, a elektroosmotyczny przepływ modyfikowano bromianem acetylotrimetyloamoniowym [117]. Wprowadzenie cytrynianów do buforu wyraźnie poprawia czułość i wydajność metody. Granica wykrywalności Cr(VI) jest na poziomie mg [117]. Yang i wsp. [118] uzyskali natomiast granice wykrywalności $0,04 \text{ mg Cr(III)}$ i $0,05 \text{ mg Cr(VI)}$, zaś liniowe zakresy ich krzywych wzorcowych wynoszą odpowiednio $0,5\text{--}15$ i $0,5\text{--}35 \text{ mg}$. Chrom(III) i CrO_4^{2-} można oddzielić także za pomocą wysokonapięciowej elektroforezy bibułowej stosując roztwór chlorku potasu jako elektrolit [36].

STRĄCANIE I WSPÓLSTRĄCANIE

Chromiany (CrO_4^{2-}) są ilościowo strącane m.in. przez jony Ba^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} i Pb^{2+} . Proces zakłócają zarówno aniony tworzące nierozpuszczalne sole, jak i kationy tworzące nierozpuszczalne chromiany. Ślady Cr(VI) wydzielano wraz z siarczanem(VI) baru lub ołowiu(II) jako nośnikiem [119]. Jedną z metod oczyszczania roztworów zawierających Cr(VI) jest usunięcie zakłócających analizę kationów przez strącanie ich w postaci trudno rozpuszczalnych osadów i pozostawienie chromianów w roztworze analitycznym. W ten sposób można oddzielić m.in. żelazo, nikiel i glin [120]. Śladowe ilości Cr(III) strąca się oddzielnie w postaci wodorotlenku za pomocą NaOH lub amoniaku, stosując jako nośniki $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$ i $\text{Ti}(\text{OH})_4$ [36, 58, 121–123]. Współstrącanie $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w obecności $\text{Ti}(\text{OH})_4$ jako nośnika przy pH 8,0–9,5 zastosowano do oddzielania małych ilości (0,05–0,5 mg) Cr(III) od 0,05–100 mg Cr(VI) [36]. Szczegółowe warunki strącania i współstrącania Cr(III) i Cr(VI) podaje literatura źródłowa [120].

INNE METODY

Destylację Cr [58] prowadzi się ze środowiska HClO_4 , w temp. 200–210°C, przepuszczając przez roztwór analizowany $\text{CO}_2 + \text{HCl}$. Chrom oddziela się w postaci CrO_2Cl_2 . Stosowana metoda pozwala na usuwanie makroilości Cr, można też ją stosować do wydzielania ilości śladowych [120].

Do oddzielania Cr(III) z roztworów przemysłowych i ścieków stosuje się także flotację osadową, cementację oraz metodę *cross-flow* [124, 125]. Powyższe rozwiązania na obecnym etapie badań nie są wykorzystywane na potrzeby analityki.

OZNACZANIE Cr(III) I Cr(VI) BEZ WSTĘPNEGO ROZDZIAŁU

Bezpośrednie oznaczanie Cr(III) lub Cr(VI) w analizowanych próbkach jest możliwe jedynie w tych przypadkach, w których na etapie przygotowania próbek do analizy, lub w trakcie analizy nie zachodzą reakcje utleniania i redukcji z udziałem Cr, wpływające na wyniki analizy.

SPEKTROFOTOMETRIA

Literatura podaje warunki bezpośredniego oznaczania Cr(VI) i Cr(III) bez wstępnego rozdzielenia obu jonów. Wymagania te spełniają metody spektrofotometryczne (UV-VIS). Chrom(VI) oznacza się najczęściej za pomocą 1,5-difenylokarbazydu [120, 126–150], błękitu metylenowego [151], chlorku jodonitrotetrazoliowego

[152,153], fioletu tetrazoliowego [153], 2-(5-bromo-2-pirydyloazo)-5-dietyloaminofenolu (5-Br-PADAP) [154], dibenzyloditiokarbaminianu [155], rodaminy 6G [156,157], błękitu nitrotetrazoliowego [158] i chlorku neotetrazoliowego [159]. Jony Cr(III) tworzą natomiast barwne kompleksy z EDTA [160–162], odczynnikami trifenylometanowymi [163–168], 4-(2-pirydyloazo)rezorcynolem (PAR) [169–172] i 1-(2-pirydyloazo)-2-naftolem (PAN) [173].

POLAROGRAFIA

Polarografia jest stosowana m.in. do oznaczania Cr(VI) i Cr(III) w ekstraktach glebowych [174]. Granica wykrywalności wynosi 0,31 μg Cr(VI) i 0,55 μg Cr(III). Polarografię można stosować także do jednoczesnego oznaczania Cr(VI) i badania specjacji Cr(III) [175]. Korzystając ze znanych procedur izolowania (chromatografia na kolumnie z Sephadexem C-25) podstawowych akwakompleksów chromu(III) uzyskano monomeryczny heksaakwakompleks $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ i wykonano polarogram tej specjacji w roztworze KSCN o pH 3 techniką polarografii różnicowej [175].

INNE METODY

W pracy [176] Kabasakalis opisuje metodę opartą na pomiarze fluorescencji jonowego kompleksu asocjacyjnego fioletu krystalicznego z anionem jodochromianowym(VI). Stężenie chromu(III) wyznacza się z różnicy po uprzednim oznaczeniu Cr całkowitego jedną ze znanych metod [66,122]. Granica wykrywalności Cr(VI) w wodzie wynosi 0,94 μg . Cr(III) i Cr(VI) można również oznaczać bezpośrednio w wodzie metodą voltamperometrii [177–179]. Metoda jest oparta na wydzieleniu z buforu amonowego zawierającego Cr(VI) chromu metalicznego, jego utlenieniu do Cr(III) a następnie redukcji do Cr(II) [177] lub redukcji Cr(VI) do Cr(III) i utworzonemu adsorbującemu się na powierzchni elektrody rtęciowej kompleksu Cr(III) z kwasem dietylenotriaminopentaoctowym [178]. Pik redukcji tego kompleksu jest podstawą do oznaczania Cr(VI). Chrom(III) jest oznaczany z różnicy, po oznaczeniu Cr w próbce naświetlanej uprzednio promieniami UV. Granica wykrywalności Cr(VI) i Cr w wodzie morskiej i rzecznej wynosi ok. 50 ng. W pracy [180] opisano oznaczanie Cr(III) poprzez pomiar chemiluminescencji wywołanej reakcją utleniania luminolu katalizowaną jonami Cr(III). Chrom(VI) był oznaczany pośrednio, po uprzednim zredukowaniu do Cr(III). Zakres liniowości tej metody zawierał się w szerokim przedziale stężeń Cr od 0,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 60 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

PODSUMOWANIE

Próbki środowiskowe charakteryzują się najczęściej złożonym składem matrycy i zróżnicowaną zawartością analitu w zależności od typu próbki. Badania specjacji chemicznej Cr, najczęściej z uwzględnieniem Cr(III) i Cr(VI) prowadzone są wg różnych schematów postępowania analitycznego. Wstępny rozdział Cr(III) i Cr(VI) zabezpiecza stabilizację tych form i eliminuje błędy analityczne związane z ich przemianami redoks, stwarza możliwości zażęzania i stosowania różnorodnych technik detekcji Cr, m.in. ICP-AES, ICP-MS, AAS, UV-VIS, techniki elektrochemiczne. Do rozdziału Cr(III) i Cr(VI) przed ich końcowym oznaczeniem proponuje się HPLC, wymianę jonową, sorpcję, ekstrakcję rozpuszczalnikową, membrany, strącanie i współstrącanie, elektroforezę i inne metody.

W układach *off-line* powszechną, najprostszą w wykonaniu i skuteczną metodą rozdziału i zażęzania Cr(III) i Cr(VI) jest wymiana jonowa oraz ekstrakcja rozpuszczalnikowa, natomiast z technik detekcji Cr metoda spektrofotometryczna UV-VIS oraz AAS, tak w wersji z atomizacją w płomieniu (FAAS) jak i w piecu grafitowym (GFAAS). Możliwość znacznego zażęzania Cr(III) lub Cr(VI) w próbkach środowiskowych z jednoczesnym ich rozdziałem, możliwość eliminacji organicznych interferentów w metodzie AAS oraz dopracowane warunki oznaczeń spektrofotometrycznych Cr znacznie uwyplukają zalety tych metod. Natomiast w układach sprzężonych typu chromatografia cieczowa (HPLC) należy do głównych metod rozdzielania Cr(III) i Cr(VI). Klasycznymi układami sprzężenia są wówczas HPLC-AAS, HPLC-ICP-AES oraz coraz bardziej popularny układ HPLC-ICP-MS. Porównanie technik sprzężonych w zakresie czułości detekcji oraz granicy oznaczalności Cr wskazuje, że klasyczna technika HPLC-AAS (FAAS, GFAAS) posiada niedostatki w stosunku do technik HPLC-ICP-AES i HPLC-ICP-MS. Układ HPLC-FAAS nie zawsze daje oczekiwane rezultaty, co jest powodem trudności z doprowadzeniem fazy ruchomej do nebulizatora oraz częstymi interferencjami rozpuszczalników organicznych z analitem. Układ sprzężony HPLC-GFAAS charakteryzujący się dobrymi granicami oznaczalności Cr, cechują najczęściej zakłócenia procesu elucji z pracą detektora. Techniki HPLC-ICP-AES i HPLC-ICP-MS zyskują przewagę w tym zakresie nad układem HPLC-AAS.

Cr(III) i Cr(VI), szczególnie w próbkach o ubogiej matrycy można także oznaczać w sposób bezpośredni, m.in. metodami spektrofotometrycznymi i elektrochemicznymi. W bezpośredniej analizie specjacyjnej Cr(III, VI), z uwagi na bardzo niską granicę oznaczalności Cr(VI) polecana jest metoda woltamperometryczna. W rutynowych analizach bezpośrednich Cr(VI) dominującą pozycję zajmuje w dalszym ciągu metoda spektrofotometryczna UV-VIS z difenyllokarbazydem.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Waławska, Z. Kowalski, *Prace Nauk. Politechniki. Szczecińskiej, Inst. Technol. Nieorg.*, 1998, 547, 122.
- [2] I. Bojanowska, *Ekologia i Technika*, 2000, 8, 15.
- [3] R. Świetlik, J.R. Dojlido, *Specjacja chromu w środowisku wodnym*, [w:] *Problemy analityczne badań osadów dennych*, red. J. Siepak, UAM Poznań, 2001, s. 51.
- [4] S. Lippard, J. Berg, *Podstawy chemii bionieorganicznej*, PWN, 1998.
- [5] G. Gałuszka, M. Cieślak-Golonka, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 379.
- [6] A.G. Levis, V. Binachi, *Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds*, [in:] *Biological and environmental aspects of chromium*, ed. S. Langard, New York, Elsevier Science Publishers, 1982, p. 171.
- [7] F.A. Byrdy, L.K. Olson, N.P. Vela, *J. Chromatogr., A* 1995, 712, 311.
- [8] I.S. Krull, D. Bushee, R.N. Savage, R.G. Schleicher, S.B. Smith, Jr., *Anal. Lett.*, 1982, 15, 267.
- [9] J. Posta, A. Gaspar, R. Toth, *Magyar Kem. Foly.*, 1996, 102, 535; *Chem. Abstr.* 1997, 126, 112493q.
- [10] J. Posta, A. Gaspar, R. Toth, L. Ombodi, *Microchem. J.*, 1996, 54, 195.
- [11] M.J. Powell, D.W. Boomer, D.R. Wiederin, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 2474.
- [12] G.K. Zoorob, J.A. Caruso, *J. Chromatogr., A* 1997, 773, 157.
- [13] C.M. Andrie, N. Jakubowski, J.A.C. Broekaert, *Spectrochim. Acta, Part B* 1997, 52B, 189.
- [14] M.K. Donais, R. Henry, T. Rettberg, *Talanta*, 1999, 49, 1045.
- [15] J. Lintschinger, B. Kalcher, W. Goessler, *Fresenius Anal. Chem.*, 1995, 351, 604.
- [16] M.J. Tomlinson, J.A. Caruso, *Anal. Chim. Acta*, 1996, 322, 1.
- [17] J. Posta, H. Berndt, S. Luo, G. Szaldach, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 2590.
- [18] C.M. Andrie, J.A.C. Broekaert, *Fachbereich Chem.*, 1994, 1, 26; *Chem. Abstr.* 1995, 122, 254858d.
- [19] A.M. Naghmush, K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 288, 247.
- [20] J. Prokisch, B. Kovacs, Z. Gyori, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1995, 26, 2051.
- [21] J. Prokisch, S.A. Katz, B. Kovacs, Z. Gyori, *J. Chromatography*, 1997, 774, 363.
- [22] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 3101.
- [23] C.M. Andrie, J.A.C. Broekaert, *Nach. Chem. Tech. Lab.*, 1994, 42, 1142.
- [24] L. Girard, J. Hubert, *Talanta*, 1996, 43, 1965.
- [25] R. Świetlik, J. Dojlido, *Metody analizy specjacyjnej chromu w próbkach wody*, [w:] *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, red. J. Siepak, Poznań 1998, s. 19.
- [26] M.F. Grigoreva, Yu. G. Murzina, A.V. Kalyamin, *J. Anal. Chem.*, 1996, 51, 953.
- [27] C.M. Andrie, J.A.C. Broekaert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, 346, 653.
- [28] A. Padaruskas, G. Schwedt, *Talanta*, 1995, 42, 693.
- [29] C.M. Andrie, J.A.C. Broekaert, *Materiały pokonferencyjne, Chromium in the environment*, Radom, 1994, p. 33.
- [30] S. Tian, G. Schwedt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, 447.
- [31] M.L. Marina, P. Andres, J.C. Diez-Masa, *Chromatographia*, 1993, 35, 621.
- [32] R. Singh, K.S. Pancan, O.V. Singh, *Indian J. Chem.*, 1997, 36A, 339.
- [33] M. Novic, V. Hudnik, M. Franko, *J. Chromatogr., A*, 1995, 706, 121.
- [34] A.V. Padaruskas, L.G. Kazlauskienė, *Talanta*, 1993, 40, 827.
- [35] G. Kura, T. Hashiguchi, T. Tarutani, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1983, 316, 716.
- [36] W.J. Williams, *Oznaczenie anionów*, PWN, Warszawa, 1995.
- [37] A. Cenan, C. Marutoiu, V. Slavescu, *Rom. Rev. Chim.*, 1998, 48, 154.
- [38] E.F. Hilder, M. Macka, D.P. Bogdan, *Anal. Comun.*, 1997, 34, 63.
- [39] C. Ehrling, U. Schmidt, H. Liebschier, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, 870.
- [40] P. Mac Carthy, R.W. Klusman, S.W. Cowliny, J.A. Rice, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 244.

- [41] M.C. Mehra, M. Kandil, *Analysis*, 1996, **24**, 17.
- [42] R.M. Cespon-Romero, M.C. Yebra-Biurrun, M. P. Bermejo-Barrera, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **327**, 37.
- [43] J. Posta, A. Gaspar, R. Toth, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 719.
- [44] A.M. Nagmush, K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **288**, 247.
- [45] E. Pobozy, E. Wojasińska, M. Trojanowicz, *Pol. J. Chromatogr.*, A, 1996, **736**, 141.
- [46] Y. Inoue, T. Sakai, H. Kumagai, *J. Chromatogr.*, A, 1995, **706**, 127.
- [47] C. Baranowski, N. Jakubowski, J.A.C. Broekaert, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1155.
- [48] P.A. Sule, J.D. Ingle Jr., *Anal. Chim. Acta*, 1996, **326**, 85.
- [49] R. Nusko, K.G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **357**, 1050.
- [50] D. Oktavec, J. Lehotay, E. Hornackova, *At. Spectrosc.*, 1995, **16**, 92.
- [51] Y. Zhou, G. Shao, S. Mu, *Huanjing Huaxue*, 1996, **15**, 446; *Chem. Abstr.*, 1997, **126**, 36660z.
- [52] T. Stefanowicz, S. Napieralska-Zagozda, M. Osińska, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 2000, **26**, 55.
- [53] J.S. Fritz, J.P. Sickafoose, *Talanta*, 1972, **19**, 1573.
- [54] A.M. Mulokozi, *Analyst*, 1972, **97**, 820.
- [55] A.M. Mulokozi, *Talanta*, 1973, **20**, 1341.
- [56] J. Wang, K. Ashley, E.R. Kennedy, C. Neumeister, *Analyst*, 1997, **122**, 1307.
- [57] J.F. Pankov, G.E. Janauer, *Anal. Chim. Acta*, 1974, **69**, 97.
- [58] K. Beyermann, *Z. Anal. Chem.*, 1962, **190**, 4.
- [59] A. Gaspar, J. Posta, R. Toth, *Magyar Kem. Foly.*, 1997, **103**, 321; *Chem. Abstr.*, 1997, **127**, 228897z.
- [60] A. Gaspar, J. Posta, R. Toth, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 1067.
- [61] X. Zhang, X. Jiang, M. Liu, *Fenxi Shiyanshi*, 1996, **15**, 29; *Chem. Abstr.*, 1997, **126**, 220032x.
- [62] I. Kubrakova, T. Kudinova, A. Formanovsky, *Analyst*, 1994, **119**, 2477.
- [63] K. Hilman, T. Goto, *Bunseki Kagaku*, 1995, **44**, 921; *Chem. Abstr.*, 1995, **123**, 357763u.
- [64] J.L. Manzoori, M.H. Sorouraddin, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **29**, 2007.
- [65] J. Manzoori, M. H. Sorouraddin, F. Shemirani, *Talanta*, 1995, **42**, 1151.
- [66] B. Demirata, I. Tor, H. Filik, H. Afsar, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **356**, 375.
- [67] S. Peraeniemi, M. Markku, *Finland. Anal. Chim. Acta*, 1995, **315**, 365.
- [68] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Ochrona powietrza i problemy odpadów*, 1998, Nr 1, s. 5.
- [69] Q. Kong, Q. Wu, L. Lin, *Fenxi Ceshi Xuebao*, 1996, **15**, 74; *Chem. Abstr.*, 1997, **126**, 220048g.
- [70] S. Tian, *Fenxi Shiyanshi*, 1996, **15**, 33; *Chem. Abstr.*, 1997, **126**, 232807s.
- [71] J. He, *Fenxi Huaxue*, 1995, **23**, 1047; *Chem. Abstr.*, 1995, **123**, 248656r.
- [72] S. Da, R.D. Lindomar, C.R.M. Peixoto, *Brazil. Sep. Sci. Technol.*, 1996, **31**, 1045.
- [73] Y.H. Huang, *Hydrometallurgy*, 1992, **28**, 297.
- [74] S.W. Kim, D.M. Kim, Y.S. Kim, H.B. Lim, *Anal. Sci. Technol.*, 1994, **7**, 387.
- [75] H.S. Lee, Y. D. Yoo, S. K. Ihm, *Hwahak Konghak*, 1983, **21**, 119; *Chem. Abstr.*, 1984, **100**, 10425q.
- [76] E.M. Donaldson, *Talanta*, 1980, **27**, 779.
- [77] S.A. Barakat, D.T. Burns, M. Harriot, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **272**, 135.
- [78] I. Mohanty, J. Muralidhar, V. Chakravorty, *Indian J. Chem.*, 1995, **34A**, 412.
- [79] M.V.N. Murty, V.M. Rao, M.N. Sastri, *Proc. Nucl. Chem. Radiochem. Symp.*, 1980, p. 253; *Chem. Abstr.*, 1982, **96**, 92632r.
- [80] T.C. Huang, C.C. Huang, D.H. Chen, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1997, **15**, 837.
- [81] M.V.N. Murty, V.M. Rao, M.N. Sastri, *J. Indian Chem. Soc.*, 1982, **59**, 1343; *Chem. Abstr.*, 1983, **99**, 94527w.
- [82] M.V.N. Murty, V.M. Rao, M.N. Sastri, *Proc. Nucl. Chem. Radiochem. Symp.*, 1983, p. 433, *Chem. Abstr.*, 1984, **101**, 178544x.
- [83] N.K. Baishya, G. Barnah, *J. Indian Chem. Soc.*, 1982, **59**, 389.

- [84] D.T. Burns, S. Kheawpintong, *Anal. Chim. Acta*, 1985, **177**, 253.
- [85] C. Agarwal, K.S. Patel, R.K. Miskra, *Anal. Chem.*, 1989, **36**, 95.
- [86] B.A. Uzoukwu, C.I. Ukegbu, *Indian J. Chem.*, 1997, **36A**, 351.
- [87] N. Takahashi, Y. Ogawa, M. Bunseki Kagaku, 1982, **31**, 91; *Chem. Abstr.*, 1982, **97**, 222341d.
- [88] T.L. Thiem, J.D. Watson, *Microchem. J.*, 1997, **57**, 245.
- [89] D. Barałkiewicz, J. Siepak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1999, **44**, 879.
- [90] J. Siepak, M. Kabaciński, D. Barałkiewicz, *Polish J. Environ. Stud.*, 1996, **5**, 41.
- [91] A. Alonso, A. Irabien, M. Ortiz, *Sep. Sci. Technol.*, 1996, **31**, 271.
- [92] I. Ortiz, B. Galan, A. Irabien, *Indust. Engineer. Chem. Research*, 1996, **35**, 1369.
- [93] S.L. Lo, S.F. Shiue, *Water Research*, 1998, **32**, 174.
- [94] A. Alonso, B. Galan, A. Irabien, I. Ortiz, *Sep. Sci. Technol.*, 1997, **32**, 1543.
- [95] Y. Sze, C. Lam, *Environ. Technol.*, 1997, **18**, 987.
- [96] W. Sirinawin, S. Westerlund, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **356**, 35.
- [97] J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna*, t. 2., PWN, Warszawa, 1978.
- [98] E. Becorio-Gonzalez, P. Bermejo-Barrera, A. Bermejo-Barrera, C. Barciela-Alonso, J. Barciela-Garcia, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 649.
- [99] S. Jimenez Gomez, L.M. Lopez Valdivia, C. Gonzales Iglesias, M.I. Rico Selas, *An. Quim. Ser. B.*, 1989, **85**, 145; *Chem. Abstr.*, 1990, **112**, 126439z.
- [100] J. Kalembkiewicz, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, Nr 169, *Chemia*, z. 15, s. 17, 1998.
- [101] B.D. Pandey, G. Cote, D. Bauer, *Hydrometallurgy*, 1996, **40**, 343.
- [102] S.N. Sukharev, S. Yu. Chundag, *Khim. Tekhnol. Vody*, 1998, **19**, 14.
- [103] T. Sekine, M. Yamada, Y. Ohta, J. Trace Micro. Techniq., 1998, **16**, 11.
- [104] G.M. Kinikar, S. S. Dara, *Talanta*, 1974, **50**, 1208.
- [105] M. Yamada, S. Kusakabe, J. Prekopova, T. Sekine, *Anal. Sci.*, 1996, **12**, 405.
- [106] B. Deng, X. Luo, Fenxi Shiyanshi, 1994, **13**, 4; *Chem. Abstr.* 1995, **123**, 159637f.
- [107] J.L. Manzoori, F. Shemirani, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 881.
- [108] J. Kalembkiewicz, S. Kopacz, E. Sočo, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2001, **46**, 369.
- [109] R. Barbera, R. Farre, M.J. Lagarda, *AQEIC Bol. Tec.*, 1993, **44**, 74; *Chem. Abstr.*, 1993, **119**, 256151e.
- [110] Y.I. Korenman, S. Kopacz, J. Kalembkiewicz, L. Filar, B. Papciak, *J. Anal. Chem.*, 2000, **55**, 25.
- [111] V. Ososkov, B. Kebbekus, D. Chesbro, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 1829.
- [112] L. Li, Ch. Wu, H. Zheng, Y. Li, Fenxi Huaxue, 1995, **23**, 242; *Chem. Abstr.*, 1995, **122**, 298482f.
- [113] P. Gao, X. Gu, T. Zhou, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **332**, 307.
- [114] O. Isozaki, T. Narukawa, T. Okutani, Bunseki Kagaku, 1995, **44**, 111; *Chem. Abstr.*, 1995, **122**, 329294c.
- [115] S.S.M. Hassan, M.N. Abbas, G.A.E. Moustafa, *Talanta*, 1996, **43**, 797.
- [116] O.P. Semenova, A.R. Timerbaev, R. Gagstadter, G.K. Bonn, *J. High Resolut Chromatogr.*, 1996, **19**, 177.
- [117] L. Jia, H.Z. Zhang, *J. Lig. Chromatogr. Relat. Technol.*, 1996, **19**, 565.
- [118] Y. Yang, J. Kang, J. Li, Fenxi Huaxue, 1997, **25**, 738; *Chem. Abstr.*, 1997, **127**, 126234p.
- [119] H. Yamazaki, *Anal. Chim. Acta*, 1980, **113**, 131.
- [120] Z. Marczenko, M. Balcerzak, *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN. Warszawa, 1998, p. 149.
- [121] M. Kabaciński, D. Barałkiewicz, Jerzy Siepak, *Aspekty analityczne oznaczania Cr(III) obok Cr(VI) w próbkach wód naturalnych*, [w:] *Analiza specyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, red. J. Siepak, Poznań 1998, s. 39.
- [122] V.M. Rao, M.N. Sastri, *Talanta*, 1980, **27**, 771.
- [123] J. Yao, Q. Hu, W. Xie, Guangpu Xu Yu Guangpu Fenxi, 1994, **14**, 69; *Chem. Abstr.*, 1995, **122**, 75752t.

- [124] U. Okoń, M. Świtońska-Oskędra, W. Mysiak, L. Rusznica, Materiały pokonferencyjne, *Chromium in the environment*, Radom, 1994, p. 82.
- [125] A. Mróz, Materiały pokonferencyjne, *Chromium in the environment*, Radom, 1994, p. 91.
- [126] *Standard Test Method for Chromium in Water*, In *1995 Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1995.
- [127] 3500-Cr D. *Colorimetric Method in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edition., American Public Health Association, Washington D.C., 1995.
- [128] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edn., American Public Health Association, Washington D. C., 1992.
- [129] H. Marchart, *Anal. Chim. Acta*, 1964, **30**, 11.
- [130] R.J. Vitale, G. Mussolino, J.C. Petura, *J. Environ. Qual.*, 1994, **23**, 1249.
- [131] N. Wang, T. Ihori, K. Baba, *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi*, 1995, **66**, 663; *Chem. Abstr.*, 1996, **124**, 85638r.
- [132] J.W. Grate, R.H. Taylor, *Field Anal. Chem. Technol.*, 1996, **1**, 38.
- [133] L. Chuecas, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, 1966, **35**, 240.
- [134] H. Yamazaki, *Anal. Chim. Acta*, 1980, **113**, 131.
- [135] K. Yoshimura, S. Ohashi, *Talanta*, 1978, **25**, 103.
- [136] J.L. Manzoori, M.H. Sorouraddin, F. Shemiran, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 2007.
- [137] V. Ososkov, B. Kebbekus, D. Chesbro, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 1829.
- [138] S.B. Savvin, O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.V. Rudakov, A.V. Mikhailova, *J. Anal. Chem.*, 1996, **51**, 286.
- [139] S. Osaki, T. Osaki, Y. Takashima, *Talanta*, 1983, **30**, 683.
- [140] G. Solano, S.A. Katz, J. Holzbecher, A. Chatt, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994, **179**, 173.
- [141] R. Milacic, *Analyst*, 1992, **117**, 125.
- [142] P. Barraix, *Analisis*, 1989, **17**, 87.
- [143] L. Kersting, M. Adelman, D. Beruer, *Staub-Reinhalt. Luft.*, 1994, **54**, 409; *Chem. Abstr.*, 1995, **122**, 195110d.
- [144] J.M. Boiano, M.E. Wallace, W.K. Sieber, J.H. Groff, J. Wang, K. Ashley, *J. Environ. Monit.*, 2000, **2**, 329.
- [145] K. Wrobel, K. Wrobel, P.L. Lopez de Alba, L. Lopez-Martinez, *Talanta*, 1997, **44**, 2129.
- [146] Y.Y. Luo, S. Nakano, D.A. Holman, J. Ruzicka, G.D. Christian, *Talanta*, 1997, **44**, 1563.
- [147] J. W. Grate, R.H. Taylor, *Field Anal. Chem. Technol.*, 1996, **1**, 39.
- [148] M. Sikovec, F.G. Cruz, M. Franko, S.A. Katz, *Spectro. Lett.*, 1996, **29**, 465.
- [149] S. Hoshi, K. Konuma, K. Sugawara, M. Uto, K. Akatsuka, *Talanta*, 1998, **47**, 659.
- [150] F.J. Andrade, M.B. Tudino, O. E. Troccoli, *Analyst*, 1996, **121**, 613.
- [151] M. Kamburova, *Talanta*, 1993, **40**, 713.
- [152] M. Kamburova, *Talanta*, 1993, **40**, 725.
- [153] M. Kamburova, *Talanta*, 1993, **40**, 707.
- [154] G.V. Rathaiah, M.C. Eshwar, *Analyst*, 1986, **111**, 61.
- [155] J.H. Shofstahl, L. Keck, J.K. Hardy, *Mikrochim. Acta*, 1989, **2**, 67.
- [156] V. Maheswari, N. Balasubramanian, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1996, **41**, 569.
- [157] N. Jie, Q. Zhang, J. Yang, X. Huang, *Talanta*, 1998, **46**, 215.
- [158] M. Kamburova, *Mikrochimica Acta*, 1998, **128**, 177.
- [159] M. Kamburova, *Anal. Lett.*, 1997, **30**, 305.
- [160] K. Ohls, G. Riemer, *Z. Anal. Chem.*, 1984, **317**, 774.
- [161] H. Bennet, K. Marshall, *Analyst*, 1963, **88**, 877.
- [162] U. Patnaik, J. Muralidhar, *Talanta*, 1995, **42**, 553.
- [163] M. Jarosz, I. Biernat, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1988, **33**, 685.

- [164] Q. Wenbin, P. Binyen, Huaxue Xuebao, 1984, **42**, 27, Chem. Abstr., 1984, **100**, 114193d.
- [165] J. Kobyłecka, W. Zielińska, Chem. Anal. (Warsaw), 1986, **31**, 535.
- [166] D. Xia, Fen His Hua Hsueh, 1981, **9**, 196, Chem. Abstr., 1981, **95**, 143461y.
- [167] R.P. Pantaler, I.V. Pulyaeva, Zh. Anal. Khim., 1985, **50**, 1634.
- [168] G.Z. Fang, J.K. Liu, Talanta, 1992, **39**, 1579.
- [169] V.M. Ivanov, G.B. Golubitski, L. I. Gen'ii, Zh. Anal. Khim., 1985, **40**, 36.
- [170] T. Yotsuyanagi, Y. Takeda, R. Yamashita, K. Aomura, Anal. Chim. Acta, 1973, **67**, 297.
- [171] Y. Anjaneyulu, M.R. Reddy, C.S. Kavipurapu, Analyst, 1986, **111**, 1167.
- [172] W.B. Ferng, G.A. Parker, Z. Anal. Chem., 1980, **304**, 382.
- [173] B. Subrahmanyam, M.C. Eswar, Bull. Soc. Chem. Japan, 1976, **49**, 347.
- [174] L.M. Flores-Velez, M. E. Gutierrez-Ruiz, O. Reyes-Salas, Inter. J. Environ. Anal. Chem., 1995, **61**, 177.
- [175] A. Molik, R. Świetlik, A. Watson, Materiały pokonferencyjne, *Chromium in the environment*. Radom, 1994, p. 228.
- [176] V. Kabasakalis, Anal. Lett., 1993, **26**, 2269.
- [177] M. Korolczuk, M. Grabarczyk, Chem. Anal. (Warsaw), 1998, **43**, 257.
- [178] M. Boussemart, C.M.G. Van Der Berg, M. Ghaddaf, Anal. Chim. Acta, 1992, **262**, 103.
- [179] Golimowski, P. Valenta, H.W. Nürnberg, Fresenius Z. Anal. Chem., 1985, **322**, 315.
- [180] R. Escobar, Q. Lin, A. Guiraum, F.F. De La Rosa, Inter. J. Environ. Anal. Chem., 1995, **61**, 169.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 grudnia 2001

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE
XLII. PORTRET LITERACKI JÓZEFA JERZEGO BOGUSKIEGO

Ignacy Z. Siemion

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



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 22 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 7 książek, 250 prac oryginalnych i ponad 80 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Józef Jerzy Boguski (1853–1933) był najwybitniejszym chemikiem polskim, wśród działających w Warszawie na przełomie XIX i XX wieków. W historii chemii zapisał się na trwałe jako pionier badań kinetycznych. „Rozpoczynając – pisał w jednej ze swych publikacji – prace nad szybkością reakcji, określiłem tę ostatnią jako pierwszą pochodną względem czasu (t) funkcji, wyrażającej ilości nowopowstającego ciała w ciągu czasu t . Określenie to przyjęli następnie van't Hoff, Kajander i Berthelot, ten ostatni niezależnie od prac moich” [1]. Badania te rozpoczął Boguski w 1876 roku. Może zdziwić, że w cytowanej wypowiedzi nie ma nazwiska Ludwika Wilhelmy'ego. Ale pionierska praca tego ostatniego, ogłoszona w czasopiśmie fizycznym, nie była wtedy znana chemikom i przypomniano ją dopiero w roku 1885. Badania Boguskiego rozwijały się więc niezależnie od dokonania Wilhelmy'ego. Polskie Towarzystwo Chemiczne uczciło 50-lecie wystąpienia Boguskiego w sprawach kinetyki chemicznej specjalnym tomem prac poświęconych uczonemu. W Polsce Niepodległej był też Boguski profesorem honorowym Politechniki Warszawskiej.

Boguski był blisko spokrewniony z rodziną Skłodowskich. Był ciotecznym bratem Marii Skłodowskiej i wywarł znaczny wpływ na jej intelektualny rozwój. Żył i pracował w Warszawie. Przebywając w kręgu twórczej inteligencji Warszawy przyjaźnił się z Bolesławem Prusem. Świadek tych czasów, Ludwik Krzywicki, wymienia jako najbliższych znajomych pisarza: Ignacego Matuszewskiego, Juliana Ochorowicza, matematyka Gosiewskiego i fizyka Boguskiego [2]. Na stronicach swojej wielkiej powieści *Lalki*, sportretował pisarz w postaci młodego wynalazcy, Ochockiego, nie – jak się dość powszechnie uważa – Ochorowicza, lecz Boguskiego właśnie. To prawda, że fikcyjna literacka postać Ochockiego ma też pewne cechy Ochorowicza, który był przecież przyjacielem młodości pisarza. Powieściowy Ochocki ma np. na imię Julian, tak jak Ochorowicz. Ale już nazwisko Ochockiego to jakby skrzyżowanie nazwisk Ochorowicza i Boguskiego. Inne zaś okoliczności wyraźnie wskazują na Boguskiego jako prawzór sylwetki Ochockiego.

Akcja *Lalki* rozpoczyna się z początkiem roku 1878. Ochorowicza nie było wtedy w Warszawie. Jeszcze w roku 1876 wyjechał do Lwowa, gdzie był docentem psychologii uniwersytetu a począwszy od roku 1881 przebywał w Paryżu. Prus stracił przyjaciela z oczu na cały szereg lat. Nie pojawia się on wcale w „Kronikach” Prusa pisanych w latach 1874–1882. Dopiero w roku 1883, wspominając dawny projekt Ochorowicza założenia fabryki zabawek zwykłych i naukowych pisze Prus: „Dziś ten sam Ochorowicz wyjechał do Paryża, tam podobno za sporą sumę sprzedał swój „niepraktyczny” wynalazek dotyczący mikrofonów” [3]. Warto zapamiętać to stwierdzenie pisarza. Trzeba wyjechać do Paryża, by znaleźć zrozumienie dla swego wynalazku – takie przekonanie nie jeden raz wyrażane jest w *Lalce*. Rok później wspominał pisarz inny pomysł Ochorowicza – pomysł maszyn samoszyjących [4]. Później donosił o sukcesach Ochorowicza w Paryżu [5] a zwłaszcza o uznaniu, z jakim się spotkał jego „termomikrofon” na wystawie elektrycznej w marcu 1885 roku [6].

Ten „wynałaczy” nurt prac Ochorowicza w jakiejś mierze pasowałby do postaci Ochockiego. Ale inne nurty? Prus wspomina przecież m.in., jak to redakcja „Biblioteki Warszawskiej” nie zechciała kiedyś (w 1869 roku) drukować rozprawy Ochorowicza „O metodzie badań psychologicznych” [7]. Wspomina napaści na przyjaciela, gdy ten próbował leczyć ludzi hipnozą [8]. Wreszcie, donosi (w roku 1887) o przyjeździe Ochorowicza do Warszawy. „Miasto nasze – pisze – od chwili przyjazdu dra Ochorowicza stało się stolicą magnetyzmu, magnetyzerów i magnetyzowanych” [9].

Wynałazczość – owszem, ale czy hipnoza, magnetyzm, telepatia, czy też w ogóle – zawodowe zainteresowania psychologią – to zainteresowania Ochockiego z *Lalki*? Czołowy bohater powieści Prusa, Wokulski, poznaje Ochockiego w domu Księcia. Jest czerwiec 1878 roku (zapamiętajmy tę datę). We dwóch idą na spacer do Łazienek. W trakcie rozmowy, którą prowadzą, dowiadujemy się, że Ochocki to wielki oryginał o rysach Napoleona Pierwszego, przesłoniętych obłokiem marzycielstwa. Jest elegancki, ale elegancją niedbałą i zdradzającą opiekę kogoś bliskiego. Żywiołowy i naturalny w zachowaniu, szczery w wypowiedziach, bardzo roztargniony, umie pięknie patrzeć i słuchać („a raczej nie słuchać”). Przez matkę, z domu Łęcką, spokrewniony z arystokracją. Ukończył studia na wydziale przyrodniczym uniwersytetu i mechanicznym politechniki. Zajmuje się fizyka, chemia i technologią (dokładnie jak Boguski). Wynałazca: ulepszył mikroskop, wynalazł nowe ogniwo i nową lampę elektryczną. Pracuje we własnym prywatnym laboratorium. Interesuje się również astronomią, a jego wielkim marzeniem są maszyny latające. Kobiety, jego zdaniem, są przeszkodą w pracy badawczej. Jest przekonany o umysłowej wyższości mężczyzn i o braku odpowiedzialności u kobiet. „Ma rację Ochocki – medytuje potem Wokulski – kobieta jest podłym zwierzęciem: bawi się tym, czego nawet nie może zrozumieć” [10].

Inna rzecz, że antyfeminizm Ochockiego jest rodzajem pozy. Z dalszych partii książki wynika, że lubi on właściwie towarzystwo kobiet, ba, wierzy w miłość idealną, tyle, że boi się zaangażowania uczuciowego, bo to przeszkodziło by badaniom.

Jeśli poświęcamy tu tyle miejsca charakterystyce Ochockiego z *Lalki*, to dlatego, że mogą się w niej kryć realne cechy charakteru, a nawet wyglądu Boguskiego właśnie. Zobaczmy jeszcze, że teza taka ma wszelkie szanse na prawdziwość.

Wokulski spotyka powtórnie Ochockiego latem, w domu Prezesowej. Ochocki łowi tam ryby, ryzykownie powozi brekiem, flirtuje. Ale równocześnie prowadzi obserwacje meteorologiczne a Prezesowej wyjaśnia „pewne punkta transformizmu” (chodzi tu naturalnie o teorię Darwina). Poznajemy też pewne strony światopoglądu Ochockiego. Cechuje go sceptycyzm w sprawach religii. „Pismo Święte – mówi przebywający w domu Prezesowej baron Dalski – uczy: „Co związane na ziemi, będzie związane i w niebie. Pan może nie wierzy w to, jak i Ochocki”. Ochocki jest demokratą, ale przecież wierzy w „rasę”. „Mój kuzyn Ochocki – klaruje Wokulskiemu panna Izabela – jest przyrodnikiem i demokratą, jak pan, a mimo to wierzy w dobre i złe rasy, tak samo jak książę”. Inna rzecz, że Ochocki zdradza wielki

krytycyzm wobec arystokracji, uważając, że to hołota, potrzebująca dopływu świeżej krwi.

Zwróćmy wreszcie uwagę na jeszcze jedną stronę działalności powieściowego Ochockiego. Jest on gorliwym propagatorem wiedzy przyrodniczej i rzecznikiem powołania do życia krajowych laboratoriów badawczych, jako absolutnie niezbędnej bazy cywilizacyjnego postępu kraju. „Ja nieraz – opowiada Ochocki Wokulskiemu – napomykałem Dalskiemu, że warto by założyć w Warszawie gabinet doświadczalny do technologii chemicznej i mechanicznej. Bo pojmujesz pan, u nas nie ma wynalazków przede wszystkim dlatego, że nie ma gdzie ich robić” [11]. Jak czytamy w dalszych partiach powieści, baron istotnie postanowił finansowo wesprzeć powstanie takiej pracowni. Ale Ochocki mimo to przemyśliwuje o wyjeździe z Warszawy, miasta „karierowiczów, między którymi istotny badacz uchodzi za gbura albo wariata” [12].

Owóż, większość cech Ochockiego świetnie pasuje do realnej postaci Boguskiego. Jako przewodnika użyjemy tu doskonałego szkicu, jaki Boguskiemu poświęcił Jan Zawidzki [13]. Boguski urodził się w Warszawie w roku 1853, był więc w roku 1878 (kiedy rozpoczyna się akcja powieści Prusa) człowiekiem jeszcze młodym. Pisarz kilkakrotnie mówi, zaś o swoim bohaterze, że jest on „młody”, czy „młodzieńczy”. Zaś w roku 1878 powrócił Boguski z dłuższego pobytu za granicą i jego powrót do stolicy kraju mógł łatwo na trwałe skojarzyć się pisarzowi z tą datą. Boguski wyrastał w Warszawie, w domu rodzicielskim. W czasie nauki szkolnej opiekował się nim, jako domowy korepetytor, Julian Grabowski, wtedy student uniwersytetu, później wybitny nasz chemik-organik. Kiedy po roku 1863 ojciec uczonego został zesłany do Szadryńska, kilka lat mieszkał on u swych ciotek, Michałowskiej i Skłodowskiej. Bliskie stosunki Bolesława Prusa z rodziną Skłodowskich są dobrze znane. Dziadek Marii Skłodowskiej, Józef Skłodowski był niegdyś, jako dyrektor gimnazjum w Lublinie, wychowawcą przyszłego pisarza. Jej ojciec, Władysław, był w Warszawie gimnazjalnym nauczycielem fizyki i chemii. Matka, Bronisława z Boguskich, kierowała zaś jedną z najlepszych warszawskich pensji dla dziewcząt. Takie było przez dłuższy czas najbliższe otoczenie Józefa Jerzego.

Warto przy tej okazji wspomnieć, że dziadek, Józef Skłodowski, mieszkał jako emeryt w Zawieprzycach w Lubelskiem. Jego brat, Ksawery, dzierżawił tam majątek ziemski. Wiadomo, że w czasie wakacji bywała tam Maria Skłodowska. Kilka starych budynków, stojących wśród resztek rozległego parku, zachowało się tam do dziś w niezłym stanie, Stoją na wysokiej skarpie, u zakola dołem płynącego Wieprza. Tuż obok ruin zamku (czy to czasami nie jest zamek z *Lalki*?). W niedalekich Kijanach zachował się zaś rodzinny grobowiec Skłodowskich. Jedna ze stron grobowego obelisku poświęcona jest dziadkowi Ksaweremu. Jest ona ozdobiona medalionem ze spiżu, do którego został domieszany „bardzo rzadki metal, aluminium, otrzymany przez Edmunda Skłodowskiego w słynnym laboratorium Akademii Sorbońskiej” [14]. Syn Ksawerego, Edmund, studiował w Paryżu nauki fizykochemiczne. Istotnie, patyna na powierzchni medalionu ma bardzo nietypowy czarno-zie-

lonkawy kolor a samą powierzchnię cechuje niezwykła dla spizu gładkość. Ten medalion to w jakimś sensie zabytek technologiczny. Sfotografowaliśmy go w czasie niedawnej wizyty w Kijanach. Rezultat tej amatorskiej pracy przedstawia zamieszczona tu rycina.



Bohater naszego szkicu ukończył szkołę średnią w Warszawie w roku 1871. Potem studiował matematykę i nauki przyrodnicze na Uniwersytecie Warszawskim, od niedawna zrusyfikowanym. Wraz z Bronisławem Znatowiczem przetłumaczył wówczas na język polski podręcznik chemii organicznej Karola Schorlemmera. Jako już kandydat nauk przyrodniczych uzyskał, przy poparciu warszawskiego profesora chemii, A.N. Popowa, asystenturę w petersburskim laboratorium Dymitra Mendelejewa. W Petersburgu przebywał Boguski od końca roku 1875 do wiosny 1878. Nie mogąc, wobec zakazu zatrudniania Polaków, uzyskać posady na uniwersytecie, został nauczycielem przedmiotów ścisłych w szkołach średnich. Dopiero w roku 1895 uzyskał możliwość pracy w półwyższej szkole Wawelberga i Rotwanda, a jeszcze później i to dzięki protekcji samego Mendelejewa, w nowokreowanej warszawskiej szkole politechnicznej. Mimo wielkiego obciążenia pracą nauczycielską, znajdował czas na pisanie dziesiątków artykułów popularnonaukowych. Ogłaszał

je na łamach „Przyrody i Przemysłu”, „Wiadomości Farmaceutycznych”, „Zdrowia”, „Wszechświata” i „Światła”. Współpracował też z prasą codzienną, zwłaszcza z „Kurierem Warszawskim”. gdzie przez wiele lat publikował swoje „Kroniki” Bolesław Prus. Boguski pisywał do „Kuriera” o rodzimym dorobku naukowo-badawczym, ale także np. o malarstwie. Znajomość problematyki wyniósł Boguski z domu rodzinnego; jego ojciec uczęszczał przed powstaniem do Szkoły Sztuk Pięknych w Warszawie i przyjaźnił się z licznym gronem malarzy. Ogrom pracy poświęcił też Boguski działalności przekładowej. Przetłumaczył na język polski cały szereg dzieł fizycznych, ale także poświęconych historii nauki i dziejom cywilizacji. Szansa własnej pracy badawczej otwarła się przed nim dopiero w 1887 roku, kiedy powołano do życia przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa pracownię fizyczną. Boguski został kierownikiem tej pracowni. Prus, charakteryzując w *Lalce, nota bene* ustami Ochockiego, los ówczesnych uczonych polskich, „znam – pisał – prawdziwie uczonych, nawet ludzi z geniuszem, którzy nagle zatrzymani w swym rozwoju wzięli się do dawania lekcji albo pisania artykułów popularnych, których nikt nie czyta, a choćby czytał, nie rozumie” [15]. Zdać się może, że pisarz myślał wtedy dokładnie o Boguskim.

Prawdziwą obsesją Boguskiego była sprawa krajowych laboratoriów badawczych. „Korzystał – pisze pamiętający te sprawy Zawadzki – z każdej przyjaznej sposobności by pisywać szeregi artykułów agitacyjno-dziennikarskich, dowodzących aż do znudzenia konieczności zakładania pracowni naukowych” [16]. Do tej palącej, jego zdaniem, potrzeby, nawiązywał Boguski w odczytach, których miał nie mało. Pod koniec 1879 roku grono intelektualistów Warszawy zainicjowało cykl odczytów na rzecz czytelnicy, istniejących przy Towarzystwie Dobroczynności. W cyklu tym Boguski mówił (było to 29 stycznia 1880 roku) o historii badań naukowych w Polsce. „Że Kortum, Stern, Skrodzki i Kitajewski – czytamy w tekście odczytu – nie rozwinęli się tak, by ich można porównać z zagranicznymi pracownikami, to przypisać należy nie brakowi ich zdolności i chęci do pracy, lecz brakowi instytucji i pracowni naukowych i tej ciężkiej walce, jaką zmuszeni byli staczać, by urządzić najprostsze doświadczenie...” [17].

W kwietniu 1885 roku oceniał Boguski w „Kurierze Warszawskim” polski dorobek naukowy za rok 1884 [18]. „Nauki przyrodnicze – pisał – wymagają pracowni, tak jak nauki historyczne archiwów (...) Chemii rolnej nie może napisać ten, kto kilkunastu lat życia nie strawił w laboratorium, ani fizyki nie napisze nikt z książki (...) Dopóki więc w kraju nie będziemy mieli własnych pracowni naukowych, założonych bez żadnych celów merkantalnych, dopóty wszelkie starania o podniesienie rozwoju nauk przyrodniczych muszą pozostać zupełnie bezpłodnymi” [19]. To znów jakby słowa powieściowego Ochockiego.

W swoich artykułach popularyzujących naukę prezentował Boguski bardzo szerokie spektrum swoich zainteresowań. Oto np. lista takich jego artykułów z roku 1878: „Nauka o gazach wobec najnowszych badań”, „Telefon”, „Mikrofon”, „Ruch gwiazd stałych”, „Skroplenie gazów uważanych dotychczas za trwałe”, „Służba meteorologiczna w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej”. Przecież dokładnie

taką samą listę można by przypisać, biorąc pod uwagę charakter jego zainteresowań, Ochockiemu z *Lalki*.

W „Kronikach” Prusa, pracowicie pisanych przez szereg lat, znaleźć można liczne wzmianki o Boguskim. Co więcej, jego postać pojawia się na łamach „Kronik” właśnie w roku 1878, tzn. w czasie, gdy Boguski wrócił z Petersburga do Warszawy. Prus informował więc np., że pan Boguski, „były asystent przy katedrze chemii w uniwersytecie petersburskim”, chciał zbadać pod względem chemicznym powietrze klas szkolnych. „Zwierzchnicy paru szkół rządowych z chęcią przyjęli ofiarę p. B., lecz zwierzchnik prywatnej szkoły męskiej, w której p. B. był nauczycielem, nie tylko nie pozwolił, lecz po dość ożywionej rozmowie uwolnił apostoła świeżego powietrza od pełnionych obowiązków” [20]. W „Kronikach” z roku 1882 pisał Prus m.in. o odczytach popularnonaukowych, organizowanych w Resursie Obywatelskiej. Boguski mówił tam „O rozłożeniu białego światła na barwę” [21]. W grudniu 1884 roku polecał Prus czytelnikom dzieło S.P. Thompsona pt. „Elektryczność i magnetyzm”, w przekładzie Boguskiego [22]. Rok później pisał o afroncie, jaki spotkał Boguskiego w Lublinie, Zgłosił tam Boguski chęć wygłoszenia cyklu odczytów z fizyki na rzecz tamtejszego Towarzystwa Dobroczynności. Lublinianie nie podjęli jednak tej inicjatywy [23]. Dokładniej omówił też pisarz w swoich „Kronikach” artykuł Boguskiego pt. „nasz dorobek naukowy w roku 1884”. „Szanowny autor – czytamy tam – ubolewa (...) że nasi więcej pracują dla Europy, aniżeli dla kraju, że liczba prac uczonych z roku na rok zmniejsza się u nas, że nie posiadamy dzieł klasycznych nawet w dziedzinie rolnictwa, które jest fundamentem naszego dobrobytu i przemysłu, który ma być naszą przyszłością” [24]. Inna rzecz, że pisarz nie w pełni zgadzał się z wywodami Boguskiego, gdyż uważał, że nauka w Polsce nie tyle upada, co dopiero się rodzi, słabo wspierana przez nową plutokrację i neglizowana przez „śmietankę towarzystwa”.

Później, w 1890 roku, pisał Prus o inicjatywie porad dla młodzieży. Miały one dotyczyć kierunków kształcenia zawodowego. Czynną pomoc dla tej inicjatywy zgłosili chemicy: Milicer, Boguski i Leppert [25]. W tekście z roku 1892 odsyłał pisarz „adeptów magii i okultyzmu” do Boguskiego właśnie, aby u niego zapoznali się „z duchem piorunu, tęczy i odgłosów” [26]. Referował też działalność pracowni fizycznej i chemicznej, istniejących przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa (kierowali nimi Boguski i Milicer). Podnosił inicjatywę kierowników tych pracowni – zorganizowania w Warszawie kursu z fizyki i chemii dla cukrowników [27]. W lutym 1893 roku analizował anonimowy artykuł pt. „Z teki impresjonisty”, jaki ukazał się w 45 i 46 numerach „Kuriera Warszawskiego”. „Ten tajemniczy nieznajomy – pisał o autorze artykułu Prus – ma realny umysł, a daj Boże, żeby przybył w jego osobie nowy krytyk” [28]. Prus prawdopodobnie wiedział, że autorem tekstu był Boguski. Bo w jednym z dalszych numerów gazety ukazał się kolejny artykuł pod tym samym tytułem, tym razem sygnowany przez Boguskiego.

Dodajmy, że w 1903 roku zapraszał Boguski Prusa na wakacje do Suchedniowa [29], a w roku 1908 obydwaj kandydowali do władz warszawskiego towarzystwa „Higiena Praktyczna” [30].

Można wykazać, że stały kontakt Prusa z Boguskim odbił się rzeczywiście na treściach *Lalki*. W jednym z listów Leopolda Meyeta do Orzeszkowej czytamy, że według panującej opinii „Boguski, fizyk, wpłynął na antysemitcki kierunek *Lalki* [31]. Faktem jest też, że Boguski osobiście tłumaczył się Orzeszkowej ze swego antysemityzmu. W Warszawie, w roku 1878, doszło między nimi do istotnego nieporozumienia na tym właśnie tle. „Nie przez wyrozumowanie – tłumaczył się później uczony pisarce – nie przez tę lub ową doktrynę, ale po prostu przez krew, przez nerwy, nie lubiłem Żydów: już wówczas nie byłem kontent z niekulturalnego uczucia i zwalczałem je jak mogłem” [31]. Czy w tym wyznaniu nie odnajdziemy łatwo opinii o Ochockim, jaką Wokulskiemu komunikuje Izabela Łęcka? Że Ochocki, przyrodnik i demokrat, wierzy w dobre i złe rasy?

Zgódźmy się, że jeśli wpływ Boguskiego na treści *Lalki* miał być w kwestii żydowskiej tak duży, jak chce Meyet, to tym większy mógł on być w sprawach dotyczących nauki i badań naukowych. A to przecież jeden z ważniejszych problemów powieści. Tak Ochockiego, jak Wokulskiego oraz zwiariowanego paryskiego uczonego Geista, pasjonuje problem podróży napowietrznych. Geist pracuje nad wynalezieniem metalu lżejszego od powietrza i w tym celu poszukuje możliwości wytworzenia połączeń metali z wodorem. Pomysł taki mógł się u pisarza zrodzić na tle ówczesnych prac nad lekkim i nadającym się obróbki metalem – glinem. Metal ten wytworzył w większych ilościach w latach 50. XIX wieku francuski uczony, A. Sainte-Claire Deville. Na Wystawie Światowej w Paryżu, w roku 1855, wystawiono dużą bryłę tego „srebra z gliny”. Metal był drogi i pewnie dlatego użyto go do wybicia pamiątkowych medali z wystawy. Przez szereg lat szukano taniego sposobu produkcji metalicznego glinu. W roku 1877 ksiądz Adam Jakubowski zapisał dość znaczną sumę temu, kto by rozwiązał ten problem. O tym zapisie czytamy w jednej z „Kronik” Prusa [32], kronice z roku 1887, a więc z roku, kiedy Prus pracował nad *Lalką*. Przy tej okazji wbudował pisarz w tekst kroniki cały popularnonaukowy artykuł o glinie. Jakże to świetnie koresponduje z problemem lekkiego metalu w *Lalce*! Wspomniana tu „Kronikę” napisał Prus w lipcu 1887 roku, a miesiące sierpień–wrzesień tegoż roku były okresem najbardziej intensywnej pracy pisarza nad powieścią.

Mówiliśmy już, że rodzony wuj Boguskiego, Edmund Skłodowski, też pracował w Paryżu nad uzyskaniem glinu. Próby także podjął i sam Boguski. Opracował on metodę elektrolitycznego otrzymywania brązu aluminiowego (stopu glinu i miedzi). Próbkę brązu wystawił na wystawie wynalazków w Londynie, w roku 1884, i udało mu się nawet korzystnie sprzedać patent na swoją metodę. Sprawę tę musiał niewątpliwie znać i Prus, kilka lat później zabierający się do pisania *Lalki*.

Prus w swojej powieści upatrywał rozwiązanie problemu lekkiego metalu w połączeniu metalu z wodorem. Współczesna technologia w jakiejś mierze spełniła propozycję pisarza, wytwarzając superlekkie tworzywa aluminiowe. Do stopionego glinu dodaje się wodorku cyrkonu lub tytanu. Wydzielający się gazowy wodór wysyca metal, nadając mu strukturę porowatą i pozostaje zasklepiony w porach metalu. Produkt taki jest trzy razy lżejszy od wody, ma małe przewodnictwo termiczne

i nie przewodzi dźwięków. Równocześnie można go krajać i spawać. Czyż nie mógłby to być jeden z metali Geista?

Wydaje mi się, że nie można wykluczać doradczej roli Boguskiego podczas koncyptowania przez Prusa całej problematyki badawczej *Lalki*. Skoro wpływ Boguskiego zaznaczył się na sposobie przedstawienia w powieści kwestii społecznych, to tym bardziej mógł on dotyczyć pomysłów pisarza w sprawie lekkiego metalu.

I jeszcze kilka słów o postaci Geista. Ma on w powieści mało cech postaci realnej. Nawet jego wygląd zewnętrzny został przez pisarza z grubsza tylko zarysowany. Mały, szczupły i o żółkłej twarzy starzec. Kiedyś był cenionym chemikiem; w czasie, gdy poznaje go Wokulski jest już tylko ignorowany przez środowisko naukowe, które uważa go za fantastę. Żyje obsesją lotów napowietrznych. Tej obsesji poświęca wszystkie swoje i nie swoje środki, sam żyjąc niemal w nędzy. Aby zdobyć potrzebne fundusze sprzedaje na ten cel własne wynalazki, jak np. wynaleziony przez siebie materiał wybuchowy. Intensywnie poszukuje sponsorów i zastawia swoje sieci i na Wokulskiego.

Pisarz wyposażył Geista we własną, jak się wydaje, obsesję. Podróże napowietrzne, udane i nieudane próby balonowe, doświadczenia z balonami sterowanymi, warszawskie próby lotów balonowych, to sprawy wypełniające niejedną stronicę „Kronik”. Ale postać Geista mogła być w jakiejś mierze inspirowana rozmowami z Boguskim o jego stażu petersburskim. Bo takie rozmowy musieli przecież odbywać bliscy przyjaciele. Boguski zjawił się petersburskiej pracowni Mendelejewa pod koniec 1875 roku. Zespół skupiony wokół uczonego zajmował się wtedy badaniem ściśliwości gazów. Boguski zajął się sprawdzaniem ściśłości prawa Boyle’a – Mariotta dla czystego powietrza, wodoru i podtlenku azotu. Cechował też barometry aneroidowe, przeznaczone do projektowanych przez Mendelejewa badań górnych warstw atmosfery. Mendelejew ogłosił w tym czasie serię publikacji, poświęconych udoskonaleniu barometrów. Jedna z nich ukazała się w postaci książkowej [33] a dochód z jej sprzedaży przeznaczył uczony na budowę aerostatu. Bo Mendelejew był także opanowany obsesją lotów napowietrznych! W roku 1875 naszkicował projekt aerostatu sterowanego. Rozważał też możliwość budowy aerostatu z hermetyczną gondolą. Wszystkie swoje dochody przeznaczał na cele powietrznej żeglugi. W latach 1875–1876 był np. członkiem uniwersyteckiej komisji do badań nad spirytyzmem, Była to w owym czasie prawdziwa plaga społeczna. Szeroko rozpowszechnionej manii spirytystycznej uległ np. A.M. Butlerow. Mendelejew miał do tych spraw stosunek głęboko krytyczny, czemu dał wyraz w książce pt. *Materiały dla sążdienija o spiritizmie*. I znowuż, cały przewidywany dochód z tej książki przeznaczył na budowę aerostatu. „Zdecydowawszy się – pisał – badać górne warstwy atmosfery, nie wstydzę się myśli o tak niezwykłym sposobie, za który się biorę, aby zdobyć środki niezbędne dla tych badań” [34]. A w 1878 roku wybierał się uczony w podróż za granicę, aby tam zebrać informacje o aerostatach sterowanych i materiały do książki o aktualnym stanie aeronautyki [35].

Te zbieżności, jakie się rysują pomiędzy fikcyjną postacią Geista a postacią Mendelejewa zastanawiają. Sugerują one, że w postaci Geista może się kryć jakiś

refleks relacji Boguskiego o tym rosyjskim uczonym, Jest to tym prawdopodobniejsze, że Prusowi dobrze była znana sprawa roli Mendelejewa w chemicznych badaniach wody warszawskiej. Pisałem o tym w jednej z poprzednich Notatek.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J.J. Boguski, *O szybkości reakcji chemicznych*; [w:] *Ognisko*. Książka wydana dla uczczenia 25-letniej pracy T.T. Jeża, Warszawa 1882, s. 353.
- [2] L. Krzywicki, *Wspomnienia*, T. 2, Czytelnik, Warszawa 1958, s. 600
- [3] B. Prus, *Kroniki*, T. VI, PIW, Warszawa 1957, s. 16.
- [4] Jak wyżej, T. VII, Warszawa 1958, s. 227.
- [5] J.w., T. VI, s. 36.
- [6] J.w., T. VIII, Warszawa 1959, s. 79; T. IX, Warszawa 1960, s. 90.
- [7] J.w., T. VI, s. 270–271.
- [8] J.w., T. IX, s. 197.
- [9] J.w., T. X, s. 216.
- [10] B. Prus, *Lalka*, PIW, Warszawa 1985, T. 1, s. 231.
- [11] J.w., T. 3, PIW, Warszawa 1977, s. 255.
- [12] J.w., s. 257.
- [13] J. Zawidzki, *Prof. Józef Jerzy Boguski*, [w:] *Szkice biograficzne*, PWN, Warszawa 1959, s. 68–116.
- [14] Cytuję za książką: J. Hurwic, *Twórcy nauki o promieniotwórczości*, PWN, Warszawa 1988, s. 47–48.
- [15] B. Prus, *Lalka*, T. 3, s. 257.
- [16] J. Zawidzki, dz. cyt., s. 87.
- [17] J.J. Boguski, *Z dziejów nauki*, [w:] *Przyroda i przemysł 1880*, Nr 38, s. 449.
- [18] J.J. Boguski, *Nasz dorobek naukowy w roku 1884*, Kurier Warszawski, 1885, Nr 115 i 116b.
- [19] Cytuję wg przypisów do *Kronik*; *Kroniki*, T. VIII, s. 380–381.
- [20] B. Prus, *Kroniki*, T. III, PIW, Warszawa 1954, s. 202.
- [21] J.w., T. V, Warszawa 1955, s. 259 i 499.
- [22] J.w., T. VII, s. 290.
- [23] J.w., T. VIII, s. 100–101.
- [24] J.w., s. 112–113.
- [25] J.w., T. XII, Warszawa 1962, s. 219–220.
- [26] J.w., T. XIII, Warszawa 1963, s. 186.
- [27] J.w., s. 221.
- [28] J.w., s. 259.
- [29] K. Tokarzówna, S. Fita, *Bolesław Prus, 1847–1912. Kalendarz życia i twórczości*, PIW, Warszawa 1969, s. 599.
- [30] J.w., s. 659.
- [31] E. Orzeszkowa, *Listy zebrane*, T. IX, Ossolineum, Wrocław 1981, s. 413.
- [32] B. Prus, *Kroniki*, T. X, s. 176–180.
- [33] D.I. Mendelejew, *O barometrycznym niwelowaniu*, Inż. Żurn., 1876, 91–171 i 269–351.
- [34] Wszystkie szczegóły o pracach Mendelejewa nad problemami aeronautyki zaczerpnąłem z książki: Dmitrij Iwanowicz Mendelejew. *Bibliograficzny ukazatel trudow po ekonomike, moriechodstwu, wozduchoplawaniju i awtobiograficznym materialam*, Izd. Nauka, Leningrad 1974.

KRONIKA ŻAŁOBNA

Prof. dr hab. Wiesław Sobótka (1930–2002)

26 lutego tego roku zmarł nagle nasz kolega, współpracownik i przyjaciel Wiesław Sobótka, emerytowany profesor Instytutu Przemysłu Organicznego w Warszawie.

Prof. Sobótka urodził się 8 stycznia 1930 r. w Żyrardowie, gdzie w roku 1948 uzyskał świadectwo dojrzałości. W latach 1948–1954 studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 1952 roku uzyskał stopień inżyniera chemika w zakresie technologii środków lekarskich a następnie w 1954 roku, dyplom magistra inżyniera chemii. Od 1953 roku był pracownikiem naukowym w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie. W roku 1961 zakończył rozprawę doktorską pod kierunkiem prof. Urbańskiego, uzyskując tytuł doktora nauk chemicznych. W roku 1968 uzyskał stopień doktora habilitowanego, a w 1979 został mianowany profesorem nadzwyczajnym.

Odbyte staże naukowe w latach 1961–1962 w Wielkiej Brytanii na University of London i Wye oraz w latach 1964–65 w USA, w Louisiana State University w Nowym Orleanie, miały wpływ na dalszy rozwój naukowy prof. Sobótki.

Przedmiotem jego badań i zainteresowania naukowego były związki izoprenoidowe szczególnie biologicznie czynne substancje takie jak hormony juvenilne i feromony owadów, jak również pestycydy, herbicydy, hormony peptydowe owadów, bioracjonalne metody kontroli populacji owadów i aspekty związane z semiochemią.

Był autorem i współautorem ponad 100 oryginalnych publikacji oraz około 150 pozycji na które składają się monografie, referaty, komunikaty, liczne patenty i seria artykułów popularnonaukowych z zakresu chemii organicznej, bioorganicznej ekologii i semiochemii. W latach 1972–1981 był promotorem siedmiu prac doktorskich. Pracując w Instytucie Chemii Organicznej PAN (w latach 1953–1991) od 1972 roku pełnił funkcję zastępcy dyrektora Instytutu do spraw naukowych, a od 1973 reprezentował

Polskę w Centrum Koordynacyjnym RWPG w temacie „Otrzymywanie nowych, biologicznie aktywnych związków i metody ich badania – środki ochrony roślin III generacji”. Od 1976 r. był sekretarzem naukowym problemu międzyresortowego dotyczącego syntezy i właściwości chemicznych i biologicznych związków organicznych, kierując jednocześnie zespołem naukowym w Instytucie Chemii Organicznej PAN zajmującym się poszukiwaniem insektycydów III generacji. W 1979 r. został członkiem Rady Naukowej Instytutu Przemysłu Organicznego w Warszawie, a w 1990 Rady Naukowej Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu. Od 1984 r. pełnił funkcję koordynatora krajowego tematu RWPG „Badanie środków wpływających na ważne procesy życiowe owadów”. Był sekretarzem Komitetu Narodowego ds. Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej /MUPAC/ na okres kadencji 1984–1986, a w latach 1985–1986 zastępcą Sekretarza Wydziału III PAN. Członek Rady Naukowej Zakładu Amin Biogennych PAN w kadencji Prezydium PAN 1987–1989. Był wieloletnim członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Od 1991 roku zatrudniony w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie pełnił funkcję kierownika samodzielnej Pracowni Badań Poszukiwawczych. Z końcem 2000 roku przeszedł na emeryturę.

Za swoje zasługi otrzymał liczne odznaczenia i wyróżnienia, jak: Medal 30-lecia PRL (1974), Brązowy Medal za Zasługi dla Obronności Kraju (1976), Medal XXV-lecia PAN (1984), Złoty Krzyż Zasługi (1984), Medal 40-lecia PRL (1984) oraz – w roku 1985 – Nagrodę Sekretarza Wydziału Nauk Medycznych PAN za cykl prac nad nowymi mimetykami hormonów juvenilnych u owadów .

Prof. Wiesław Sobótka był erudytą, człowiekiem o wysokiej kulturze osobistej, entuzjastą nauki niestrudzenie propagującym badania naukowe. Był członkiem komitetów organizacyjnych krajowych i międzynarodowych sympozjów i konferencji naukowych z zakresu chemii i ekologii. Utrzymywał liczne kontakty naukowe z wybitnymi chemikami i biologami na całym świecie. Przez ostatnie 20 lat wraz z piszącą te słowa oraz kolegami z Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu, Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu oraz Zakładu Farmakologii Śląskiej Akademii Medycznej w Zabrzu, działał aktywnie w nieformalnym, interdyscyplinarnym zespole naukowym, którego przedmiotem były badania nad neurohormonami peptydowymi owadów oraz środkami kontrolującymi populację stawonogów. Wspierał nas swoją wiedzą i doświadczeniem. Cieszyły go nasze i wspólne sukcesy naukowe oraz uzyskiwane przez nas jego młodszych kolegów, stopnie naukowe. Pozostanie w naszej pamięci jako człowiek życzliwy, ciepły i pozbawiony zawiści. Szkoda, że tak nagle odszedł z naszego grona w chwili kiedy miał jeszcze wiele planów naukowych.

Danuta Konopińska

INFORMACJE

XII POZNAŃSKIE KONWERSATORIUM ANALITYCZNE

Poznań, 8-9 maja 2003 r.

„Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania
śladowych ilości pierwiastków”

Szkoła Naukowa, 7 maja 2003

Organizatorami spotkania są: Zakład Chemii Analitycznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej; Komisja Nieorganicznej Analizy Śladowej oraz Komisja Analitycznej Spektrometrii Atomowej Komitetu Chemii Analitycznej PAN.

Konwersatorium poświęcone będzie analizie śladowej, metodom przygotowania próbek analitycznych, technikom absorbcyjnej, emisyjnej i fluorescencyjnej spektrometrii atomowej oraz sprawdzaniu (walidacji) metod analitycznych. Przed Konwersatorium, w dniu 7 maja 2003 roku, planowana jest jednodniowa Szkoła Naukowa.

Przewiduje się również prezentacje aparatury, urządzeń, odczynników, literatury fachowej i materiałów pomocniczych związanych tematycznie z programem naukowym Konwersatorium.

W ramach Konwersatorium i Szkoły Naukowej planowana jest wystawa aparatury, sprzętu, odczynników i literatury fachowej.

Adres biura Konwersatorium i Szkoły Naukowej:

Prof. dr hab. Henryk Matusiewicz

Politechnika Poznańska

Zakład Chemii Analitycznej

ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

tel. (061) 665 23 12; 665 23 03

faks (061) 665 25 71

e-mail: Henryk.Matusiewicz@put.poznan.pl

Maria.Kaminska@put.poznan.pl

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. Szczepiek, 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 żoź-żelach*, cena 18 zł

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

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

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

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

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

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły 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 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 obszernie 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. Przesłanie 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 użytym 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 nadtętek.

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2003 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 2003 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 5711602202-000000027202458

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

Bogdan BURCZYK: Zielona chemia: zadania, cele, przykłady osiągnięć	709
Krzysztof ŁYCZKO: Chemia gazów szlachetnych	771
Wojciech KROSCZYŃSKI, Bożena MORZYCKA, Jacek W. MORZYCKI: Nie kończąca się historia witaminy D	793
Jan ZAWADIAK, Mirosław DANCH: Nadtlenki polimeryczne – otrzymanie, właściwości, zastosowania	811
Andrzej BARAŃSKI, Radomir JASIŃSKI: Reakcje [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów z nitronami	829
Jan KALEMBKIEWICZ, Eleonora Soćo: Rozdział i oznaczanie Cr(III) i Cr(VI) w próbkach środowiskowych	855
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMON: Notatki chaotyczne. XLII. Portret literacki Józefa Jerzego Bogusławskiego	877
Kronika żałobna	889
Informacje	891

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Krzysztof WINKLER, Monika Wysocka: Sonoelektrochemia, wpływ ultradźwięków na przebieg procesów elektrodowych oraz ich praktyczne wykorzystanie w elektrochemii
- Angelika MRASS, Edward BALD: Miniaturyzacja w wysokosprawnej elektroforezie kapilarniej
- Hieronim MACIEJEWSKI: Sililenowe kompleksy metali przejściowych
- Anna TOMASZKIEWICZ-POTEPA, Magdalena PIĘKOŚ: Alkohol betulinowy i jego pochodne
- Tadeusz A. PRZYLIBSKI: Radon w środowisku wód podziemnych i górnej części litosfery
- Alfred BŁASZCZYK, Jan JASICZAK: Szybkie i ekonomiczne metody ekstrakcji pestycydów z produktów żywnościowych
- Andrzej BUREWICZ, Hanna GULIŃSKA, Piotr JAGODZIŃSKI, Małgorzata MIRANOWICZ, Nikodem MIRANOWICZ, Robert WOLSKI, Małgorzata ZIELIŃSKA: Akademicki podręcznik multimedialny *Dydaktyka ochrony środowiska*

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMON: Notatki chaotyczne. XLIII. Ciągi wspomnień

Kronika

Nowe wydawnictwa