

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2019

(73)

3-4

(861-862)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Praca dotowana ze środków Uniwersytetu Wrocławskiego

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GORECKI,
MIETEK JARONIEC, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JERZY LESZCZYŃSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH,
JANUSZ PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,
MAREK POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

MARCIN DRAĞ, ADAM JEZIERSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

REDAKTOR NACZELNY

ZDZISŁAW LATAJKA

SEKRETARZ REDAKCJI

BEATA ŚWIĄTEK-TRAN

e-mail: beata.swiatek-tran@chem.uni.wroc.pl

DAGMARA JACEWICZ

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

Korespondencję należy kierować pod adresem:
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: czasopisma@ptchem.pl

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2019

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Przygotowanie do druku i druk:
Firma Wydawnicza K2, e-mail: k2@druk-k2.pl



W OSIEMDZIESIĄTĄ ROCZNICĘ URODZIN PROFESORA ALEKSANDRA KOLLA

Aleksander Koll urodził się w Wilnie 3 czerwca 1939 roku. Po wojnie rodzina przeniosła się na „ziemie odzyskane” i zamieszkała w Głogowie. Tutaj ukończył szkołę podstawową i średnią, a w roku 1957 rozpoczął studia na Uniwersytecie Wrocławskim na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii. Studia ukończył w 1962 roku przedkładając pracę magisterską wykonaną pod opieką prof. Lucjana Sobczyka. W tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie. Stopień doktora uzyskał w 1968 roku na podstawie dysertacji zatytułowanej „Struktura i właściwości

związków (pirydyl)₂Y”. Promotorem pracy był profesor Lucjan Sobczyk. Kolejne szczeble kariery naukowej to habilitacja w 1986 roku, stanowisko docenta w 1988 roku, profesora nadzwyczajnego w 1992 roku i tytuł profesora w roku 1996.

W swojej działalności naukowej Profesor Koll interesuje się różnorodnymi aspektami oddziaływań międzycząsteczkowych, a zwłaszcza wiązania wodorowego. Zainteresowanie tą tematyką rozpoczęło się już u początku Jego drogi naukowej. Praca magisterska dotyczyła polarności wiązań wodorowych między fenolami i aminami, praca doktorska poświęcona była korelacjom między strukturą i właściwościami bipirydyli, zaś głównym wątkiem habilitacji była polarność i struktura wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. W swoich badaniach Profesor Koll wykorzystuje zarówno zaawansowane techniki doświadczalne (pomiar momentów dipolowych, badania spektroskopii IR, UV-Vis, NMR) jak i obliczenia teoretyczne. Interesuje się zarówno wiązaniami wodorowymi międzycząsteczkowymi, jak i wewnątrzcząsteczkowymi. Silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe badał na przykład w kompleksach halogeno-wodorów i halogeno-deuterów z akceptorami wodoru/deuteru zawierającymi tlen. Bardzo ciekawe rezultaty przyniosły badania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w zasadach Schiffa i Mannicha prowadzone wspólnie z prof. Sobczykiem, prof. Rospenk, prof. Filarowskim i innymi. Zarówno rezultaty doświadczalne, jak i obliczenia teoretyczne pozwoliły powiązać właściwości i parametry termodynamiczne wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych ze strukturą i konformacyjną cząsteczek. Do ważnych osiągnięć należy udowodnienie, że charakterystyczna zależność polarności wiązania wodorowego od DpK_a dotyczy nie tylko międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, ale i wiązań wewnątrzcząsteczkowych. W swoich badaniach wiele uwagi poświęca efektom sterycznym i rezonansowym, na przykład w układach podstawionych bifenyli.

Profesor Koll prowadzi swoje badania we współpracy z licznym gronem naukowców z Polski i z zagranicy. W czasie stażu odbytego w Kanadzie współpracował z prof. Fyfe'em zajmując się badaniami NMR i kinetycznymi aspektami podstawnienia nukleofilowego. W czasie pobytu w na Uniwersytecie w Leuven (Belgia) nawiązał kontakty naukowe z prof. Huyskenssem, prof. Zeeger-Huylens i dr Hellemansem. Szczególnie żywe kontakty naukowe wiążą profesora Kolla z prof. Wolshannem i prof. Karpfenem z Uniwersytetu Wiedeńskiego, z którymi prowadzi szeroko zakrojone badania teoretyczne i doświadczalne wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Ożywione i owocne kontakty naukowe wiążą Profesora Kolla z Uniwersytetami w St. Petersburgu i Tjumeniu. Współpraca z profesorami, Denisowem, Shchepkinem, Bułaninem, Burejką, Rutkowskim i Melikową zaowocowała cyklem fundamentalnych prac na temat wiązania wodorowego i oddziaływań międzycząsteczkowych, a wśród nich unikalne badania widm oscylacyjnych prowadzone w skroplonych gazach szlachetnych. Dorobek publikacyjny profesora Kolla to ponad 200 oryginalnych prac opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, które cytowane były około 3000 razy, indeks Hirscha wynosi 31.

Bardzo bogata jest działalność dydaktyczna i organizacyjna Profesora Kolla. Do przejścia na emeryturę, w roku 2009 wypromował on 11 doktorów i kilkudziesięciu magistrów. Prowadził wiele wykładów kursowych i monograficznych, jest współautorem podręcznika Eksperymentalna Chemia Fizyczna. W latach 1996–2002 był prodziekanem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, od 1997 do 2009 kierował Zespołem Badawczym Struktury i Oddziaływań Międzycząsteczkowych, przez wiele lat sprawował funkcje kierownika Zespołu Dydaktycznego Chemii Fizycznej. W latach 1998–2003 był przewodniczącym Sekcji Fizykochemii Związków Organicznych Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Wielokrotnie organizował i współorganizował doroczne Szkoły Fizykochemii Organicznej zapoczątkowane przez Profesora Sobczyka, a następnie kontynuowane w ramach Sekcji Fizykochemii Związków Organicznych.

Profesor Koll był wielokrotnie nagradzany i odznaczany, w roku 1966 otrzymał Nagrodę Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Nagrody Ministra w 1969, 1983 i 1990, wielokrotnie otrzymywał nagrody Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego, w roku 2007 otrzymał Medal Zawidzkiego za wybitne osiągnięcia z zakresu chemii fizycznej i nieorganicznej.

Od 2009 roku sprawuje funkcję Rektora Niepublicznej Wyższej Szkoły Medycznej we Wrocławiu. Jest redaktorem czasopisma *Kosmetologia Estetyczna*.

**BLUE-SHIFTED FORMYL C-H STRETCHING
FREQUENCIES IN HYDROGEN-BONDED
AND HALOGEN-BONDED COMPLEXES OF
BENZALDEHYDE, N-BENZYLIDENEAMINE
AND N-BENZYLIDENEMETHYLAMINE**

KRÓTKOFALOWE PRZESUNIĘCIE DRGAŃ
ROZCIĄGAJĄCYCH C-H GRUPY ALDEHYDOWEJ
W KOMPLEKSACH Z WIĄZANIEM WODOROWYM
I HALOGENOWYM W ALDEHYDZIE
BENZOESOWYM, N-BENZYLIDENOAMINIE
I N-BENZYLIDENOMETYLOAMINIE

Peter Wolschann, Alfred Karpfen*

*Institute for Theoretical Chemistry
University of Vienna, Währinger Straße 17
1090 Vienna, Austria
e-mail: alfred.karpfen@univie.ac.at

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract
Introduction
1. Computational Methodology
2. Results and Discussion
 2.1. Structures and stabilization energies
 2.2. Shifts of stretching frequencies
Summary and Conclusions
Acknowledgment
References

Dr. phil. Peter Wolschann, A. o. Univ. Prof. at University of Vienna. Graduated from University of Vienna (Chemistry and Physics) in 1972. Postdoctoral Fellow at the University of Leuven (Belgium). Habilitation in Theoretical Chemistry 1993. A. o. Univ. Prof. at the Institute of Theoretical Chemistry, University of Vienna, Deputy Director of the Institute 2001–2011. Deputy of the representative of the University of Vienna at the ASEA-Uninet 2008–2011. Guest lectures at the Taschkent University, Uzbekistan. Guest professor at the Kasetsart University, at the Chulalongkorn University and the King of Mongkutt University, Thailand. Research interests: hydrogen bonding, molecular modelling (GCPR and Ion channels, cyclodextrin inclusion complexes), Computational Drug Design.



 <https://orcid.org/0000-0001-6104-6596>

Dr. phil. Alfred Karpfen, A. o. Univ. Prof. at University of Vienna, Thesis at Universities of Munich and Vienna. Graduated from University of Vienna (Chemistry and Physics) in 1976. Habilitation in Theoretical Chemistry 1986, A. o. Univ. Prof. 1993. Research interests: quantum chemistry of molecules, clusters and polymers, conjugated polymers, hydrogen bonding, non-additivity of intermolecular interactions, vibrational spectroscopy.



 <https://orcid.org/0000-0002-2744-7430>

ABSTRACT

The structures and vibrational frequencies of a series of complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with simple hydrogen bond donors and with dihalogens have been investigated at the M06-2X/6-311++G(2d,2p) level. It is shown that the well-known blue shift of formyl C-H stretching frequencies encountered upon complex formation is a direct consequence of the internal coupling of the formyl C=O bond with the vicinal C-H degree of freedom of the free aldehyde and of the imine C=N bond with the vicinal C-H bond in the two imine derivatives. These blue shifts occur without directly involving the C H bonds in hydrogen or halogen bonding.

Badano technikami obliczeniowymi na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) strukturę i częstotliwości drgań w seriach kompleksów aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy i *N*-benzylidenometyloaminy z prostymi donorami protonu i ze związkami dihalogenowymi. Pokazano, że dobrze znane krótkofalowe przesunięcie drgania rozciągającego C-H grupy formylowej, obserwowane w wyniku utworzenia kompleksu, jest bezpośrednią konsekwencją wewnętrznego oddziaływania wiązania C=O grupy formylowej z wicynalnym wiązaniem C-H w dwóch pochodnych iminowych. Wspomniane przesunięcie występuje mimo tego, że grupa C-H nie jest bezpośrednio zaangażowana w wiązanie wodorowe lub halogenowe.

Keywords: blue-shifted hydrogen bonding, halogen bond, density functionals, benzaldehyde derivatives

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe typu „blue-shifted”, wiązanie halogenowe, funkcjonały gęstości, pochodne aldehydu benzoowego

INTRODUCTION

Weak hydrogen bonds A-H...X, involving less polar A-H groups, like e.g. C-H, are the object of systematic experimental and intense theoretical studies. Some of these A-H...X hydrogen bonds, in the majority C-H...X contacts, exhibit peculiar properties such as a contraction of the C-H bond, a blue shift of the C-H stretching mode, and a decrease of the infrared intensity [1–8]. These properties contrast with the well-established features of conventional hydrogen bonding. Therefore, C-H...X hydrogen bonds displaying this behavior are often termed as *blue-shifting* hydrogen bonds.

Blue shifts of A-H or C-H stretching frequencies may, however, also occur when the donor groups are not directly involved in hydrogen bonding but are in a vicinal position to a A-Y or C-Y hydrogen bond acceptor, e.g. C=O or C-Hal or related electron-withdrawing groups [9–13]. For these cases the name *blue-shifted* has been coined. Undoubtedly, red-shifting as well as blue-shifting or blue-shifted hydrogen bonding can be rationalized by the conventional theory of intermolecular interaction. Since the latter are mostly encountered in cases of weak or modestly strong intermolecular complexes, the most promising and at the same time also *predictive* explanations for the understanding of blue vs red shifts are based on an analysis of intramolecular properties of the molecule that displays the frequency shifts in the complex rather than on *a posteriori* wave function analysis of the already formed complex. The origin of the blue shift must have intramolecular roots. Attempts in this direction have been to investigate the structural response to external fields [12, 15–17], the sign of the dipole moment derivative, $\partial\mu/\partial r(\text{X-H})$ [2, 16], and more directly connected to the potential energy surface (PES), the coupling between vicinal A-H and Y-A bonds as calculated either with the aid of selected scans of A-H and Y-A bonds [9, 14], or equivalently by conventional normal coordinate analysis [17–21].

In previous calculations the phenomenon of blue-shifted hydrogen bonding has been investigated in complexes with formaldehyde and with substituted aldehydes [11, 12, 19]. In this work, we chose simple complexes of benzaldehyde, **1**, and of two of its imine derivatives, the Schiff bases *N*-benzylideneamine, **2**, and *N*-benzylidenemethylamine, **3**, (Fig. 1) with the hydrogen bond donors HF and H₂O and with the halogen bond donors Cl₂ and ClF. Intra- and intermolecular hydrogen of phenol to **2** and **3** have been studied experimentally [22]. To the best knowledge of the authors there are neither experimental nor theoretical studies available that discuss the blue-shifted properties of the formyl C-H or nitrogen-analogous N-H bond stretchings in these complexes.

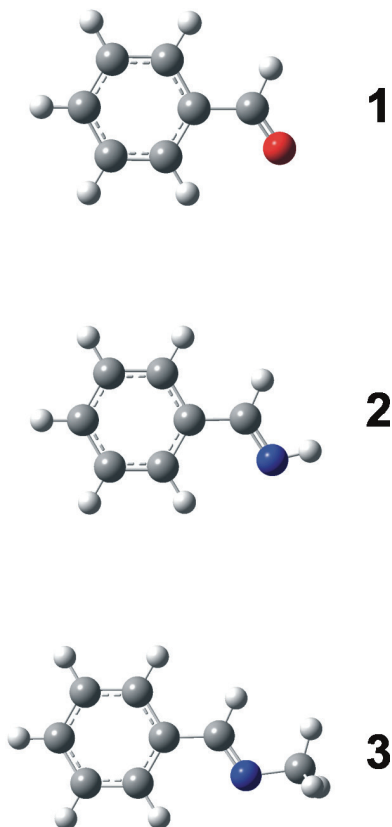


Figure 1. M06-2X/6-311++G(2d,2p) optimized structures of the molecules benzaldehyde, *N*-benzylidenemethylamine and *N*-benzylidenomethylamine

Rysunek 1. Zoptymalizowane na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) struktury molekularne aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy i *N*-benzylidenometyloaminy

1. COMPUTATIONAL METHODOLOGY

All calculations on the isolated molecules and complexes were performed within the M06-2X [23] density functional method using the 6-311++G(2d,2p) as implemented in the *GAUSSIAN 09* suite of programs [24]. This computational level is certainly sufficient for our purposes and should yield reliable results for structures, energies and harmonic vibrational frequencies of the molecules and complexes. Geometry optimizations and frequency calculations were performed without explicit counterpoise corrections (CP) to the basis set superposition error (BSSE). Harmonic force constant analyses in internal coordinates were carried out with the program GAR2PED [25].

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. STRUCTURES AND STABILIZATION ENERGIES

The optimized structures of the isolated molecules benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine, as obtained at the M06-2X/6-311++G(2d,2p) level are shown in Figure 1. From the structural as well as the vibrational spectroscopic point of view the most characteristic property of aldehydes is the long formyl C-H bond. Concomitantly, the formyl C-H stretching frequency is found at substantially lower wavenumbers than e.g. the aromatic C-H stretching frequencies. A second characteristic feature of the formyl group is the strong coupling between C=O and C-H stretching degrees of freedom. It has been shown in a large number of theoretical investigations on aldehydes [11, 12, 18] and on a variety of other molecules [13, 17, 19] that one of the key properties that allows to predict the appearance of blue shifts of C-H, or more generally of A-H stretching frequencies in intermolecular complexes, is the positive sign of the intramolecular coupling constant between C-H and C=O bonds of the formyl group. In Table 1, the off-diagonal harmonic force constants $f(\text{C-H}, \text{C=X})$ and $f(\text{C-C}, \text{C=X})$, ($\text{X}=\text{O}, \text{N}$) for **1**, **2**, and **3** are listed. All are positive. Interestingly, $f(\text{C-C}, \text{C=X})$ is by about a factor of two larger. The largest couplings occur for **1**. An equivalent way to show the mutual interdependence of C-H or C-C distances with the C=O or C=N degrees of freedom can be achieved by scanning C=O or C=N and plotting the optimized C-H and C-C bond lengths. This has been done in Figure 2. The negative slope indicates that $r(\text{C-H})$ shrinks, when $r(\text{C=O})$ or $r(\text{C=N})$ widens. The same applies for $r(\text{C-C})$ with a distinctly steeper slope.

Table 1. Harmonic off-diagonal force constants $f(\text{C-H}, \text{C=X})$ and $f(\text{C-C}, \text{C=X})$ ¹
 Tabela 1. Pozadiagonalne harmoniczne stałe siłowe $f(\text{C-H}, \text{C=X})$ i $f(\text{C-C}, \text{C=X})$ ¹

Compound	$f(\text{C-H}, \text{C=X})^2$	$f(\text{C-C}, \text{C=X})$
Benzaldehyde	0,59	0,99
<i>N</i> -benzylideneamine	0,30	0,74
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	0,33	0,71

¹ X=O,N.

² All values in mdyn Å⁻¹.

When the C=O bond of benzaldehyde acts as acceptor, two different minima have been obtained for the complexes with each of the four donor molecules. For the two derivatives with C=N bonds only one minimum per donor has been localized. The resulting complex structures are displayed in Figure 3.

The shortest intermolecular distances and selected intramolecular bond distance changes are reported in Tables 2 and 3. In all sixteen complexes, we observe an increase of C=O or C=N distances, as expected larger for HF than for H₂O, and

larger for ClF than for Cl₂, a consequence of the stronger hydrogen bond donor properties of HF and the better halogen bond donor properties of ClF.

Table 2. M06-2X/6-311++G(2d,2p) calculated intermolecular bond distances (Å), and intramolecular bond distance changes (mÅ) in hydrogen-bonded complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with hydrogen bond donors H₂O and HF

Tabela 2. Obliczone na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) długości wiązań międzycząsteczkowych (Å) i zmiany długości wiązań wewnątrzcząsteczkowych (mÅ) w kompleksach z wiązaniem wodorynym złożonych z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy lub *N*-benzylidenometyloaminy, i donora wiązania wodowego: H₂O lub HF

Benzaldehyde	r(O...H)	Δr(H-X) ¹	Δr(C-C)	Δr(C-H)	Δr(C=O)
+H ₂ O, 1a	1,93	7,8	-6,7	-1,8	4,9
+H ₂ O, 1b	1,95	8,1	-5,4	-3,0	6,7
+HF, 1c	1,67	21,3	-11,0	-4,0	8,5
+HF, 1d	1,66	22,6	-12,3	-4,0	10,6
<i>N</i> -benzylideneamine	r(N...H)	Δr(H-X)	Δr(C-C)	Δr(C-H)	Δr(C=N)
+H ₂ O, 2a	1,94	13,5	-4,1	-1,2	2,7
+HF, 2b	1,62	42,7	-7,5	-2,6	3,5
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	r(N...H)	Δr(H-X)	Δr(C-C)	Δr(C-H)	Δr(C=N)
+H ₂ O, 3a	1,92	14,5	-2,6	-1,5	2,3
+HF, 3b	1,60	47,8	-6,4	-3,4	3,7

¹ X=O,F.

Table 3. M06-2X/6-311++G(2d,2p) calculated intermolecular bond distances (Å), and intramolecular bond distance changes (mÅ) in halogen-bonded complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with halogen bond donors Cl₂ and ClF

Tabela 3. Obliczone na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) długości wiązań międzycząsteczkowych (Å) i zmiany długości wiązań wewnątrzcząsteczkowych (mÅ) w kompleksach z wiązaniem halogenowym złożonych z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy lub *N*-benzylidenometyloaminy i donora wiązania halogenowego: Cl₂ lub ClF

Benzaldehyde	r(O...Cl)	Δr(Y-Cl) ¹	Δr(C-C)	Δr(C-H)	Δr(C=O)
+Cl ₂ , 1e	2,73	2,02	-4,2	-1,3	3,0
+Cl ₂ , 1f	2,66	2,02	-5,5	-1,2	4,1
+ClF, 1g	2,53	1,65	-7,2	-2,2	5,0
+ClF, 1h	2,47	1,66	-9,0	-2,6	6,9
<i>N</i> -benzylideneamine	r(N...Cl)	Δr(Y-Cl)	Δr(C-C)	Δr(C-H)	Δr(C=N)
+Cl ₂ , 2c	2,66	23,4	-3,7	-0,9	1,1
+ClF, 2d	2,26	64,5	-9,8	-2,3	2,9
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	r(N...Cl)	Δr(Y-Cl)	Δr(C-C)	Δr(C-H)	Δr(C=N)
+Cl ₂ , 3c	2,63	27,9	-2,9	-1,3	1,4
+ClF, 3d	2,20	80,3	-7,7	-3,9	5,2

¹ Y=Cl,F.

We also calculated that $\Delta r(\text{C-C})$ and $\Delta r(\text{C-H})$ are negative, in line with the sign of the coupling force constants in the isolated molecules (Fig. 1) and with the intramolecular scans (Fig. 2). Moreover, the reduction of $r(\text{C-C})$ is distinctly larger than that of $r(\text{C-H})$ in agreement with the relative sizes of the numerical derivatives of $\Delta r(\text{C-C})/\Delta r(\text{C=X})$ and $\Delta r(\text{C-H})/\Delta r(\text{C=X})$.

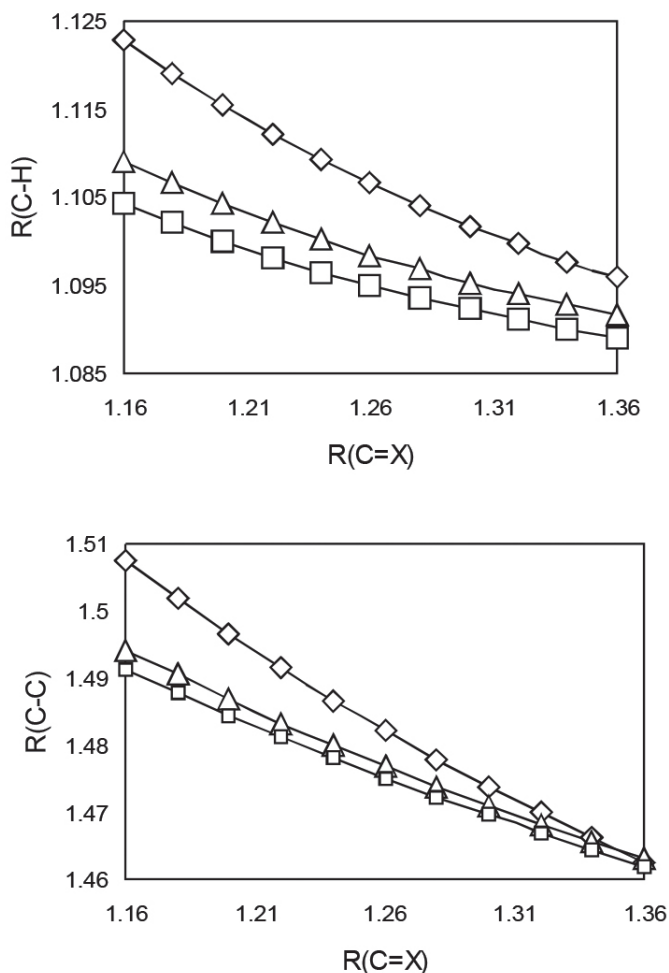


Figure 2. M06-2X/6-311++G(2d,2p) optimized A-H distances and C-C distances as obtained upon scanning the C=O distance in benzaldehyde (\diamond) and the C=N distance in *N*-benzylideneamine (\square) and *N*-benzylidenemethylamine (Δ). All distances in Å

Rysunek 2. Zoptymalizowane na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) odległości A-H i C-C uzyskane przy skanowaniu długości wiązania C=O w aldehydzie benzoowym (\diamond) oraz wiązania C=N w *N*-benzylidenoaminie (\square) i *N*-benzylidenometyloaminie (Δ). Wszystkie wartości w Å

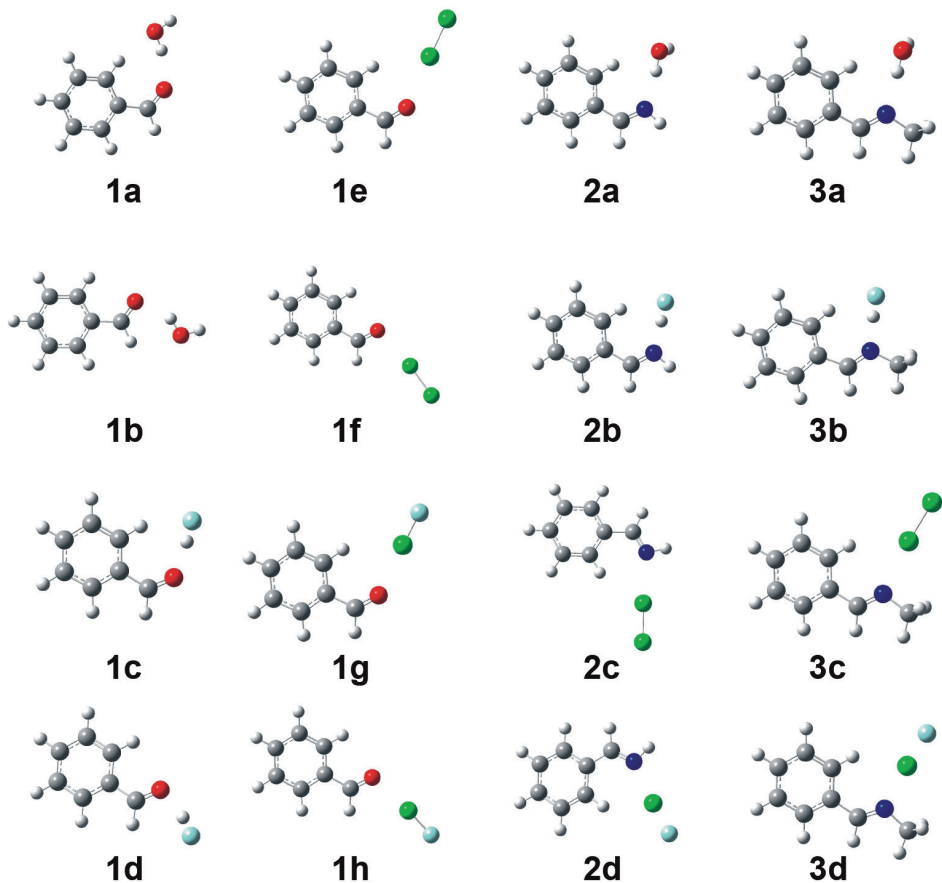


Figure 3. M06-2X/6-311++G(2d,2p) optimized A-H structures of complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with the hydrogen bond donors HF and H₂O and the halogen bond donors Cl₂ and ClF

Rysunek 3. Zoptymalizowane na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) struktury molekularne kompleksów złożonych z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy lub *N*-benzylidenometyloaminy i donora wiązania wodorowego: H₂O lub HF, albo donora wiązania halogenowego: Cl₂ lub ClF

The calculated stabilization energies of the complexes are compiled in Tables 4 and 5. In agreement with comparable hydrogen-bonded dimers, the complexes with HF are substantially more stable than those with H₂O as interaction partner. Similarly, the halogen-bonded complexes with ClF are much stronger than those with Cl₂.

Table 4. M06-2X/6-311++G(2d,2p) calculated bare ΔE , and zero-point energy corrected binding energies, $\Delta E(\text{ZPE})$, in hydrogen-bonded complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with hydrogen bond donors H_2O and HF. All values in kcal mol^{-1}

Tabela 4. Obliczone na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) energie elektronowe, ΔE , oraz energie skorygowane o energię drgań zerowych, $\Delta E(\text{ZPE})$, w kompleksach z wiązaniem wodorowym złożonych z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy lub *N*-benzylidenometyloaminy i donora wiązania wodorowego: H_2O lub HF

Benzaldehyde	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})$
+ H_2O , 1a	-6,6	-5,0
+ H_2O , 1b	-6,5	-4,8
+HF, 1c	-10,5	-8,2
+HF, 1d	-10,3	-8,3
<i>N</i> -benzylideneamine	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})$
+ H_2O , 2a	-7,5	-5,4
+HF, 2b	-14,0	-11,5
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})$
+ H_2O , 3a	-7,4	-5,4
+HF, 3b	-14,2	-11,8

Wszystkie wartości w kcal mol^{-1} .

Table 5. M06-2X/6-311++G(2d,2p) calculated bare ΔE , and zero-point energy corrected binding energies, $\Delta E(\text{ZPE})$, in halogen-bonded complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with halogen bond donors Cl_2 and ClF. All values in kcal mol^{-1}

Tabela 5. Obliczone na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) energie elektronowe, ΔE , oraz energie skorygowane o energię drgań zerowych, $\Delta E(\text{ZPE})$, w kompleksach z wiązaniem halogenowym z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy i *N*-benzylidenometyloaminy lub donora wiązania halogenowego: Cl_2 lub ClF

Benzaldehyde	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})$
+ Cl_2 , 1e	-4,2	-3,6
+ Cl_2 , 1f	-4,8	-4,2
+ClF, 1g	-6,5	-5,7
+ClF, 1h	-7,8	-6,4
<i>N</i> -benzylideneamine	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})$
+ Cl_2 , 2c	-6,0	-5,2
+ClF, 2d	-10,8	-9,5
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})$
+ Cl_2 , 3c	-5,6	-6,0
+ClF, 3d	-12,4	-10,8

Wszystkie wartości w kcal mol^{-1} .

2.2. SHIFTS OF STRETCHING FREQUENCIES

The calculated shifts of the intramolecular stretching modes of hydrogen bond and halogen bond donors and of the C-H, C-C and C=O (C=N) stretching modes of the acceptors are reported in Tables 6 and 7. Turning first to the complexes **1a** to **1d**, we encounter the expected behavior for hydrogen bonding to the carbonyl group of aldehydes: sizable red shifts of the hydrogen bond donor stretches, red shifts of the carbonyl stretching frequencies, and blue shifts of the formyl C-H stretches, the latter are not involved in hydrogen bonding. The C-C stretching frequencies are more difficult to interpret because the C-C degree of freedom cannot be described by a single normal mode but takes part in several energetically far separated normal modes. We have selected the three normal modes with the largest contributions of C-C stretch. Remarkably, all three show a small blue shift.

Table 6. M06-2X/6-311++G(2d,2p) calculated harmonic stretching frequency shifts in hydrogen-bonded complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with hydrogen bond donors H₂O and HF. All values in cm⁻¹

Tabela 6. Obliczone na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) przesunięcia położenia harmonicznych drgań rozciągających w kompleksach z wiązaniem wodorowym złożonych z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy lub *N*-benzylidenometyloaminy i donora wiązania wodorowego: H₂O lub HF. Wszystkie wartości w cm⁻¹

Benzaldehyde	$\Delta\nu(\text{H-X})^1$	$\Delta\nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C=O})$
+H ₂ O, 1a	-103	2, 4, 5	17	-17
+H ₂ O, 1b	-114	6, 6, 2	40	-25
+HF, 1c	-510	2, 6, 5	43	-31
+HF, 1d	-530	12, 2	50	-40
<i>N</i> -benzylideneamine	$\Delta\nu(\text{H-X})$	$\Delta\nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C=N})$
+H ₂ O, 2a	-345	6, 6, 6	16	-3
+HF, 2b	-992	1, 14, 5	34	-1
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	$\Delta\nu(\text{H-X})$	$\Delta\nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C=N})$
+H ₂ O, 3a	-278	2, 1, 5	21	-1
+HF, 3b	-1078	2, 2, 7	36	1

¹ X=O, F.

Table 7. M06-2X/6-311++G(2d,2p) calculated harmonic stretching frequency shifts in halogen-bonded complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with halogen bond donors Cl₂ and ClF. All values in cm⁻¹

Tabela 7. Obliczone na poziomie M06-2X/6-311++G(2d,2p) przesunięcia położenia harmonicznych drgań rozciągających w kompleksach z wiązaniem halogenowym złożonych z aldehydu benzoowego, *N*-benzylidenoaminy lub *N*-benzylidenometyloaminy i donora wiązania halogenowego: Cl₂ lub ClF. Wszystkie wartości w cm⁻¹

Benzaldehyde	$\Delta\nu(\text{Y-Cl})^1$	$\Delta\nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C=O})$
+Cl ₂ , 1e	-9	1, 1, 3	12	-12
+Cl ₂ , 1f	-23	5, 6, 2	10	-17
+ClF, 1g	-39	3, 5, 4	23	-20
+ClF, 1h	-53	9, 9, 2	26	-29
<i>N</i> -benzylideneamine	$\Delta\nu(\text{Y-Cl})$	$\Delta\nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C=N})$
+Cl ₂ , 2c	-32	3, 2, 3	13	-2
+ClF, 2d	-151	11, 11, 5	32	-6
<i>N</i> -benzylidenemethylamine	$\Delta\nu(\text{Y-Cl})$	$\Delta\nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C=N})$
+Cl ₂ , 3c	-56	6, 12, 4	14	-2
+ClF, 3d	-197	5, 1, 3	48	-9

¹ Y=Cl, F.

In the hydrogen bonded complexes **2a**, **2b**, **3a**, and **3b**, the red shifts of the H-X stretching frequencies are much larger than in benzaldehyde complexes, in line with the larger stabilization energies. The C-H and C-C blue shifts are comparable to the benzaldehyde case, the C=N shifts are, however, close to zero.

For the halogen-bonded complexes, **1e** to **1h**, and **2c**, **2d**, **3c**, and **3d**, we calculate the same patterns for the shifts of the stretching frequencies: red shifts of the dihalogens, blue shifts of the C-H and C-C stretching frequencies. In addition, the C=N stretches are now also red-shifted.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

In the present work, we have investigated the structures and harmonic vibrational frequencies of complexes of benzaldehyde, *N*-benzylideneamine and *N*-benzylidenemethylamine with the hydrogen bond donors H₂O and HF, and with the halogen bond donors Cl₂ and ClF. Hydrogen and halogen bonding to the formyl C=O or to the imine C=N lead to widening of these acceptor groups and to contractions of vicinal C-H and C-C bonds. We have shown that knowledge of the intramolecular coupling between these bonds, as gained by appropriate scans of the relevant sections of the intramolecular potential surfaces and/or by conventional normal coordinate analysis of the acceptor molecules, is a useful means to predict and to rationalize the sign and the size of structural distortions in the complexes as well as the frequency shifts encountered in the complexes. In addition to the red shifts of hydrogen and halogen bond donors and of the acceptor groups, blue shifts are cal-

culated not only for the C-H, but also for the C-C stretching frequencies, although these vicinal groups are not directly involved in hydrogen or halogen bonding.

ACKNOWLEDGMENT

The computational results presented have been achieved using the Vienna Scientific Cluster (VSC). The authors are grateful for ample supply of computer time on this installation.

REFERENCES

- [1] Y. Gu, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9411.
- [2] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [3] S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1784.
- [4] A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, 2004, **704**, 3.
- [5] E.S. Kryachko, *Hydrogen Bonding – New Insights*, Springer, Dordrecht 2006.
- [6] J. Joseph, E.D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4620.
- [7] T. Zeegers-Huyskens, *J. Mol. Struct.*, 2008, **887**, 2.
- [8] P. Hobza, K. Müller-Dethlefs, *Non-Covalent Interactions, Theory and Experiment*, RSCPublishing, Cambridge 2010.
- [9] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9724.
- [10] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *Chem. Phys.*, 2005, **310**, 77.
- [11] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8930.
- [12] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8177.
- [13] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5217.
- [14] K.S. Rutkowski, A. Karpfen, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, A. Koll, P. Wolschann, B.J. Van der Veken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1551.
- [15] A. Masunov, J.J. Dannenberg, R.H. Contreras, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4737.
- [16] K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 4695.
- [17] W. Qian, S. Krimm, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 6628.
- [18] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **431**, 428.
- [19] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **489**, 39.
- [20] A. Karpfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 14194
- [21] P. Jantimapornkij, P. Jundee, N. Uttamapinant, S. Pianwanit, A. Karpfen, *Comp. Theor. Chem.*, 2012, **999**, 231
- [22] A. Filarowski, A.Koll, *Vibr. Spectrosc.*, 1998, **17**, 123
- [23] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215
- [24] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli,

J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009

[25] J.M.L. Martin, C. van Alsenoy, GAR2PED program, University of Antwerp, Antwerpen 1995

Praca wpłynęła do Redakcji 7 lutego 2019 roku

**MOBILNOŚĆ PROTONU W MOSTKACH
WODOROWYCH WYBRANYCH
POCHODNYCH ZASAD MANNICHA**

**PROTON MOBILITY IN SELECTED HYDROGEN
BRIDGES OF MANNICH BASE DERIVATIVES**

Aneta Jezierska, Jarosław J. Panek

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: aneta.jezierska@chem.uni.wroc.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Zastosowanie metody dynamiki Cara-Parrinello (CPMD) i dynamiki molekularnej w formalizmie całek po trajektoriach (PIMD) w badaniach wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w wybranych pochodnych zasad Mannicha
2. Potencjał średniej siły (pmf)

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Aneta Jezierska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, gdzie obecnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta. Jej zainteresowania naukowe w czasie studiów doktoranckich skupiały się wokół zagadnień związanych z zastosowaniem metod modelowania molekularnego do przewidywania aktywności biologicznej małych molekuł. Pracę doktorską wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Aleksandra Kolla, obroniła z wyróżnieniem, a następnie podjęła staże naukowe w ośrodkach zagranicznych. Obecnie, jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół badań zarówno nad małymi układami z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi, jak i makroukładami o znaczeniu biologicznym, a także technikami sztucznej inteligencji. W swoich badaniach naukowych stosuje zaawansowane metody nowoczesnej chemii obliczeniowej, zwłaszcza metody dynamiki molekularnej.



 <https://orcid.org/0000-0001-6601-9124>

Dr hab. Jarosław J. Panek jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i jest tam zatrudniony jako adiunkt w Zakładzie Chemii Teoretycznej. W swej pracy doktorskiej (promotor: prof. dr hab. Zdzisław Latajka) zajmował się oddziaływaniem atomów glinu i galu z małymi cząsteczkami nieorganicznymi. Po odbyciu stażu naukowego w National Institute of Chemistry (Ljubljana, Słowenia) obecnie zajmuje się badaniem składowych energii oddziaływania oraz dynamiką układów makromolekularnych. W swojej rozprawie habilitacyjnej opisał strukturotwórczą rolę oddziaływań międzycząsteczkowych na przykładach szerokiego spektrum układów – od prostych dimerów typu amoniak – HCl po kompleksy białko – ligand.



 <https://orcid.org/0000-0002-2952-9739>

ABSTRACT

The bridged proton dynamics has been an object of theoretical investigations in selected aromatic Mannich base-type compounds. Here, we would like to summarize results obtained on the basis of Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD) and path integral molecular dynamics (PIMD) methods. The simulations were performed in the gas phase (for isolated molecule), in the crystalline phase (based on experimentally measured crystal structures) and in solution (where CCl_4 was used as a solvent). Therefore, the environmental influence on the bridged proton dynamics was taken into account during our studies. We mainly focused on time-evolution of metric parameters (interatomic distances) of intramolecular hydrogen bonds analyzing the CPMD and PIMD trajectories. Another aspect of our studies was devoted to the reproduction of spectroscopic parameters based on the CPMD trajectories. Our attention was paid to computations of infrared spectra (IR) using atomic velocity and dipole moments obtained during the CPMD simulations. In addition, the “snapshot-envelope” method was applied to enhance the spectroscopic studies. The review article will close with the discussion of 1D and 2D potential of mean force (pmf) computed for selected Mannich bases. The computationally obtained results were verified using experimental data available.

Keywords: CPMD, PIMD, potential of mean force, intramolecular hydrogen bond, Mannich base derivatives

Słowa kluczowe: CPMD, PIMD, potencjał siły średniej, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, pochodne zasad Mannicha

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

WWW	- wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (ang. <i>intramolecular hydrogen bond</i>)
RAHB	- wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem (ang. <i>Resonance Assisted Hydrogen Bond</i>)
CPMD	- dynamika molekularna Cara-Parrinello (ang. <i>Car-Parrinello molecular dynamics</i>)
PIMD	- dynamika molekularna w formalizmie całek po trajektoriach (ang. <i>Path Integral Molecular Dynamics</i>)
pmf	- potencjał siły średniej (ang. <i>potential of mean force</i>)
1D	- jednowymiarowy (ang. <i>one-dimensional</i>)
2D	- dwuwymiarowy (ang. <i>two-dimensional</i>)

WPROWADZENIE

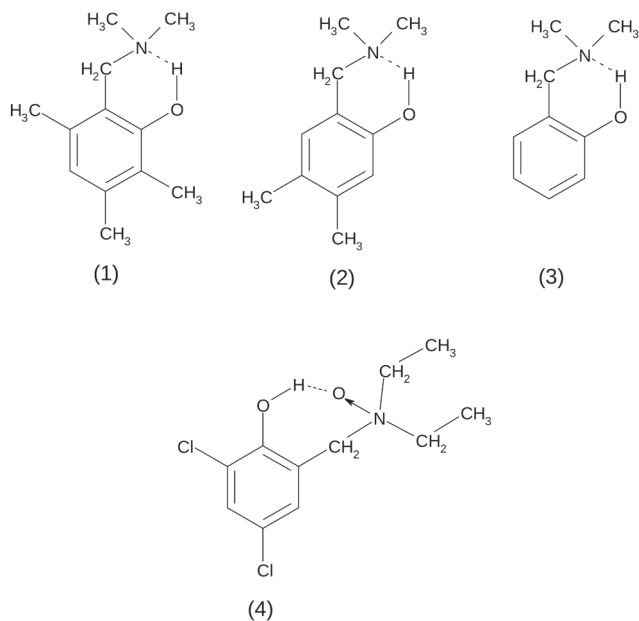
Dynamika protonu w mostku wodorowym w wybranych, aromatycznych zasadach Mannicha stała się obiektem naszych badań teoretycznych na przestrzeni kilku lat. Zasady Mannicha, podobnie jak zasady Schiffa, są uznawane za modelowe układy w badaniach nad wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (WWW) [1–4]. Obecność takiego wiązania daje możliwość wewnętrznej reorganizacji w molekule (np. obecność zjawiska przeniesienia protonu), a co z tym jest związane wpływa na jej właściwości fizyko-chemiczne. Dodatkowo, tworzy się tzw. pierścień *quasi*-aromatyczny, którego obecność powoduje dodatkową stabilizację konformacyjną molekuly i reorganizację struktury elektronowej. Właściwości fizyko-chemiczne mostków wodorowych są modulowane poprzez efekty steryczne i/lub indukcyjne [5] wywołane wprowadzeniem podstawników w „sąsiedztwo” grupy iminowej, bądź też do pierścienia fenylogo. Nie bez znaczenia jest też sprzężenie π -elektronowe, pojawiające się wraz z obecnością pierścienia aromatycznego w molekule [6, 7]. Efekt ten może w sprzyjających warunkach prowadzić do znacznej modyfikacji charakteru WWW, co określane jest mianem wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem (RAHB). W obecnym artykule chcielibyśmy podsumować rezultaty badań teoretycznych, wykonanych dla wybranych zasad Mannicha, w oparciu o metodę dynamiki molekularnej Cara-Parrinello (CPMD) [8], a także dynamikę molekularną w formalizmie całek po trajektoriach (PIMD) [9–11]. Symulacje były prowadzone w fazie gazowej (dla pojedynczej molekuly), w fazie krystalicznej (w oparciu o zmierzone eksperymentalnie struktury krystaliczne) i w rozpuszczalniku (w niepolarnym CCl_4). A zatem wpływ otoczenia na dynamikę mostka wodorowego został w badaniach kwantowo-chemicznych uwzględniony w szerokim zakresie. Zastosowanie w badaniach metod dynamiki molekularnej *ab initio* (CPMD i PIMD), pozwoliło na prześledzenie zmian parametrów metrycznych WWW w zależności od czasu symulacji. Innym istotnym aspektem badań była reprodukcja parametrów spektroskopowych (zwłaszcza widma podczerwieni (IR)) w oparciu o analizy trajektorii otrzymanych z symulacji metodą CPMD. W tym celu zastosowane zostały trzy podejścia metodologiczne:

- I. Otrzymanie widm mocy z prędkości atomowych
- II. Otrzymanie widm IR z trajektorii momentów dipolowych
- III. Zastosowanie metody „*snapshot-envelope*” [12], która umożliwiła skwantowanie drgania O-H.

Artykuł zakończymy dyskusją rezultatów otrzymanych 1D- i 2D-potencjałów siły średniej (pmf) wyznaczonych dla wybranych zasad Mannicha. Rezultaty symulacji komputerowych zostały porównane z danymi eksperymentalnymi.

1. ZASTOSOWANIE METODY DYNAMIKI CARA-PARRINELLO (CPMD) I DYNAMIKI MOLEKULARNEJ W FORMALIZMIE CAŁEK PO TRAJEKTORIACH (PIMD) W BADANIACH WEWNĄTRZCZĄSTECzkOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH W WYBRANYCH POCHODNYCH ZASAD MANNICHA

Omawiane pochodne aromatycznych zasad Mannicha posiadają WWW, które zostały sklasyfikowane jako silne, bądź też średniej mocy [13–17] i wykazujące dużą anharmoniczność. Warto zauważyć, że – w odróżnieniu od zasad Schiffa – pojedyncze wiązanie C-N ogranicza wpływ pierścienia aromatycznego na atom akceptora. Na Rysunku 1 zostały przedstawione struktury molekularne pochodnych aromatycznych zasad Mannicha, dla których wykonano badania teoretyczne z zastosowaniem metod dynamiki *ab initio*.

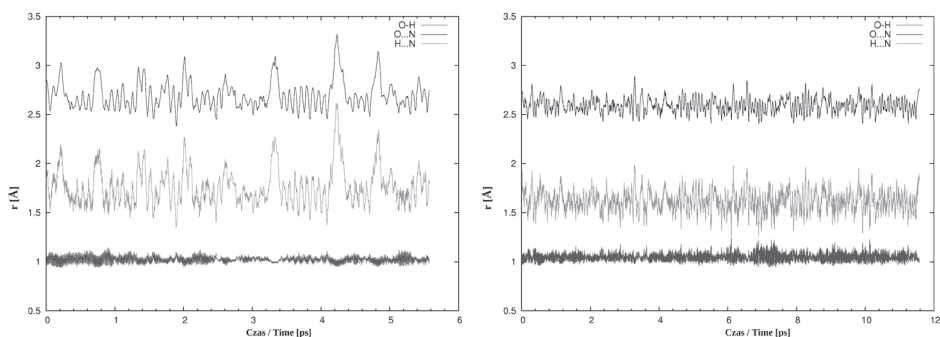


Rysunek 1. Struktury molekularne omawianych pochodnych aromatycznych zasad Mannicha. Linia przerywaną zaznaczono obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego

Figure 1. Molecular structures of discussed aromatic derivatives of Mannich bases. Dotted line indicates the presence of an intramolecular hydrogen bond

Pochodna zasady Mannicha, 3,5,6-trimetylo-2-(*N,N*-dimetylo-aminometylo) fenol (1) posiada WWW średniej mocy, które jest jednak silniejsze porównując z innymi zasadami Mannicha. Efekt ten przypisuje się efektom sterycznym wprowadzonym przez obecność grup CH_3 w bliskim sąsiedztwie atomu tlenu (donora) [13]. Na Rysunku 2 została przedstawiona w sposób graficzny ewolucja parametrów metrycznych mostka wodorowego w funkcji czasu [6]. Symulacje CPMD były pro-

wadzone w fazie gazowej (pojedyncza molekula), jak również w fazie krystalicznej (uwzględnione więc zostały efekty towarzyszące obecności otoczenia, a zwłaszcza sąsiadujących molekuł w komórce krystalicznej).



Rysunek 2. Ewolucja w czasie parametrów metrycznych mostka wodorowego w 3,5,6-trimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (**1**). Lewy panel – rezultaty symulacji w fazie gazowej; prawy panel - rezultaty symulacji w fazie krystalicznej

Figure 2. Time-evolution of metric parameters of atoms involved in the hydrogen bond formation in 3,5,6-trimethyl-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-phenol (**1**). Left panel – results of the gas phase simulations; right panel – results of the crystalline phase simulations

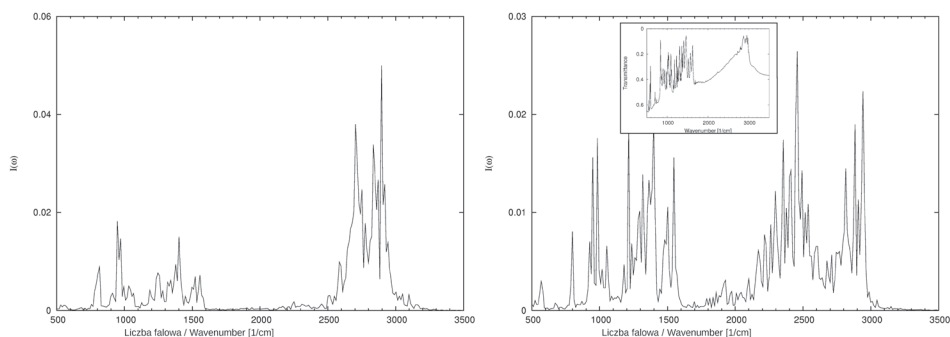
W czasie trwania symulacji nie obserwujemy zjawiska przeniesienia protonu. Rezultaty symulacji wykonanych w fazie gazowej wskazują na małe zmiany długości wiązania O-H w czasie trwania symulacji. Natomiast odległości międzyatomowe O...N i H...N charakteryzowały się znacznymi fluktuacjami. Średnia wartość odległości O...N wyniosła 2,684 Å. Analiza trajektorii otrzymanych dla symulacji w fazie krystalicznej wykazała większą mobilność protonu w mostku wodorowym. Odległości O-H i H...N niejednokrotnie miały zbliżone wartości (atom wodoru był współdzielony przez atomy donora i akceptora, czyli był zlokalizowany pośrodku mostka wodorowego). Zaobserwowano (prawy panel na Rysunku 2) również, że odległość pomiędzy atomami O...N nie zmienia się znacząco, natomiast odległość H...N zmienia się znacznie silniej, niż w czasie symulacji w fazie gazowej. Obliczona średnia odległość O...N wynosi 2,600 Å i nie różni się znacząco od danych uzyskanych eksperymentalnie tj. 2,628 Å [13]. Przyjrzyjmy się teraz spektralnej analizie eksperymentalnej [13] i uzyskanej z symulacji CPMD. Wartości drgania O-H zasady Mannicha (**1**) eksperymentalne i obliczone zostały zestawione w Tabeli 1. Wartości eksperymentalne obejmują wyniki otrzymane w CCl₄, jak również w fazie krystalicznej. Rezultaty symulacji otrzymanych dla fazy gazowej zostały porównane z częstościami drgania O-H otrzymanymi w CCl₄, gdyż jest to rozpuszczalnik o małej polarności (cząsteczka CCl₄ z uwagi na symetrię nie ma momentu dipolowego, lecz wyższe momenty elektryczne) i możemy go potraktować, jako realistyczne przybliżenie rezultatów pomiarów widm w fazie gazowej.

Tabela 1. Zestawienie eksperymentalnych i obliczonych (CPMD) wartości drgania O-H (w cm^{-1}) w 3,5,6-trimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (**1**)
 Table 1. Comparison of experimental and computed (CPMD) values of the O-H stretching (in cm^{-1}) in 3,5,6-trimethyl-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-phenol

Drganie O-H wartości eksperymentalne	Faza gazowa	Faza krystaliczna
		$2200 \pm 3400^a \text{ cm}^{-1}$
CPMD (wartości z widm mocy z prędkości atomowych)	$2350 \pm 3250 \text{ cm}^{-1}$	$1900 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$
CPMD (wartości z widm momentów dipolowych)	$2200 \pm 3250 \text{ cm}^{-1}$	$1800 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$

^a Dane eksperymentalne wzięte z Ref. [13]

Parametry techniczne symulacji CPMD zostały dobrane w taki sposób, aby możliwe było otrzymanie trajektorii z momentów dipolowych, a także z prędkości atomowych. Na Rysunku 3 zostały przedstawione widma otrzymane jako rezultat analiz trajektorii momentów dipolowych. Obliczone widma z trajektorii momentów dipolowych pozwalają na poprawny opis intensywności drgań i liczb falowych, natomiast niemożliwa jest dekompozycja widma na poszczególne składowe.

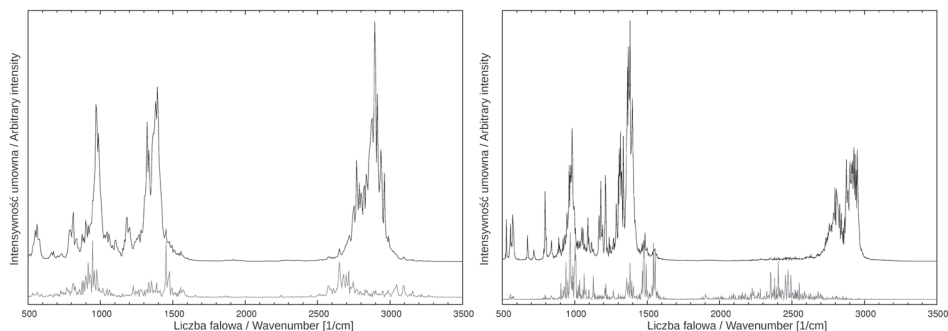


Rysunek 3. Widma IR otrzymane z trajektorii momentów dipolowych dla 3,5,6-trimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (**1**). Lewy panel – wyniki symulacji w fazie gazowej; prawy panel – wyniki symulacji w fazie krystalicznej. Doświadczalne widmo IR – wstawka w prawym panelu

Figure 3. Predicted IR spectra obtained from the dipole moments trajectories of 3,5,6-trimethyl-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-phenol (**1**). Left panel – gas phase simulations result; right panel – crystal-line phase simulations result. The experimental IR spectrum is presented in the inset

Jak widać na Rysunku 3 (lewy panel), widmo otrzymane dla (**1**) jako rezultat symulacji w fazie gazowej, charakteryzuje się silnymi intensywnościami drgania O-H. Zakres drgań O-H obejmuje drgania od 2200 cm^{-1} do 3250 cm^{-1} . Eksperymentalny zakres drgania O-H obejmuje przedział od 2200 cm^{-1} do 3400 cm^{-1} [13]. A zatem otrzymany model obliczeniowy wykazuje dobrą ilościową zgodność z danymi doświadczalnymi. W prawym panelu Rysunku 3 zostały zamieszczone rezultaty symulacji i pomiarów IR w fazie krystalicznej [6]. Jak widzimy intensywności drgania O-H również są wyraźnie widoczne na obu widmach. W przypadku widma obliczonego, widoczny jest zakres drgań od $1800 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ z maksimum

przy częstotliwości 2450 cm^{-1} . Drugim rodzajem analizy spektralnej w oparciu o symulacje CPMD, jest otrzymanie widm IR z prędkości atomowych (widm mocy). Na Rysunku 4 zostały przedstawione widma mocy otrzymane dla (1), jako rezultat symulacji w fazie gazowej i krystalicznej. Widma te odtwarzają położenie pasm widma oscylacyjnego, ale nie intensywności drgań. Zaletą tego typu analiz jest możliwość dekompozycji otrzymanych obliczonych widm. Jak widzimy na Rysunku 4 znajduje się widmo otrzymane dla cząsteczki 3,5,6-trimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (1), a także widmo otrzymane tylko dla ruchów protonu uczestniczącego w WWW – to ostatnie jest zdominowane przez wkład rozciągający O-H, ale wykazuje cechy modulowania przez ruchy atomów ciężkich.



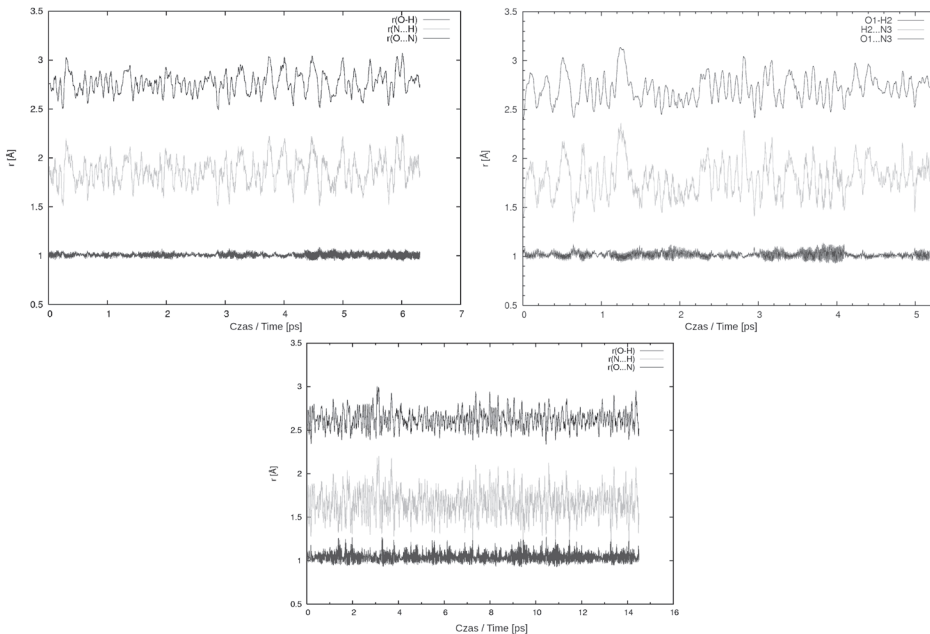
Rysunek 4. Widma mocy z prędkości atomowych 3,5,6-trimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (1). Lewy panel – rezultat symulacji w fazie gazowej; prawy panel – rezultat symulacji w fazie krystalicznej. Kolor ciemnoszary – wszystkie atomy; kolor jasnoszary – wkład protonu mostka wodorowego

Figure 4. Atomic velocity power spectra of 3,5,6-trimethyl-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-phenol (1). Left panel – gas phase simulations result; right panel – crystalline phase simulations result. Dark grey – all atoms, Light grey – bridged proton contribution

Na widmie mocy otrzymanym jako rezultat symulacji w fazie gazowej (Rys. 4, lewy panel), wyróżnić możemy trzy obszary drgań „protonu mostkowego”: $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ i $2350\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$. Ostatni zakres koresponduje z zakresem drgań grupy O-H i maksimum intensywności drgań jest w zakresie $2650\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$. Na widmie mocy otrzymanym jako rezultat symulacji w fazie krystalicznej (Rys. 4, prawy panel) możemy wyróżnić dwa obszary absorpcji drgania „protonu mostkowego”: $800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, $1900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Rezultaty symulacji CPMD (w dwóch stanach skupienia) w postaci widm mocy z prędkości atomowych i momentów dipolowych pokazały, że zakres drgań O-H jest zależny od otoczenia chemicznego. Warto przypomnieć, że otrzymany opis spektralny jest opisem klasycznym – dynamika CPMD traktuje bowiem jądra atomowe jako cząstki klasyczne.

Pochodna zasady Mannicha, 4,5-dimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenol (2), od związku (1) różni brakiem podstawienia pierścienia aromatycznego w pozycji *orto* względem grupy hydroksylowej. Symulacje CPMD dla tego związku zostały wykonane w trzech stanach skupienia: gazowym, ciekłym i stałym [18, 19].

WWW obecne w związku (2) zostało sklasyfikowane jako średniej mocy [13]. Nie zaobserwowano zjawiska przeniesienia protonu w czasie trwania symulacji. Na Rysunku 5 zostały przedstawione rezultaty analizy zmian parametrów metrycznych mostka wodorowego w funkcji czasu. W fazie gazowej i roztworze proton w czasie trwania symulacji znajduje się po stronie atomu donora. Długość wiązania O-H nie ulega znacznym zmianom w czasie trwania symulacji. Widzimy jednak, że odległości międzyatomowe pomiędzy donorem (atom tlenu) a akceptorem (atom azotu), a także w wiązaniu wodorowym H...N, zmieniają się znacznie mocniej.

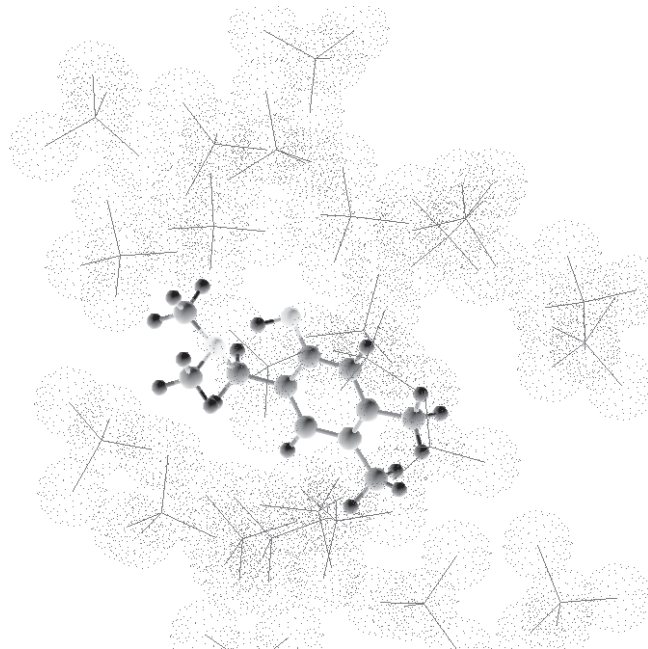


Rysunek 5. Ewolucja w czasie parametrów metrycznych mostka wodorowego w 4,5-dimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (2). Lewy górny panel – rezultaty symulacji w fazie gazowej; prawy górny panel – rezultaty symulacji w roztworze CCl_4 ; środkowy dolny panel – rezultaty symulacji w fazie krystalicznej

Figure 5. Time-evolution of metric parameters of atoms involved in the hydrogen bond formation in 4,5-dimethyl-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-phenol (2). Left upper panel – results of the gas phase simulations; right upper panel – results of the liquid-phase simulations; middle lower panel - results of the crystalline phase simulations

W fazie krystalicznej zaobserwowano, że proton w czasie trwania symulacji znajdował się w środku mostka wodorowego (tzw. „proton sharing event”). Inna dynamika mostka wodorowego związana jest z obecnością molekuł w komórce krystalicznej (komórka krystaliczna zawiera 4 molekuły), a także efektami elektrostatycznymi [18]. Duża mobilność protonu w mostku wodorowym, związana jest ze skróceniem odległości O...N. Widzimy również, że potencjał O-H silnie zależy od odległości O...N. Otrzymane średnie odległości międzyatomowe wynoszą 2,626 Å dla O...N, 1,048 Å dla O-H i 1,662 Å dla H...N. Obliczenia w fazie krystalicznej,

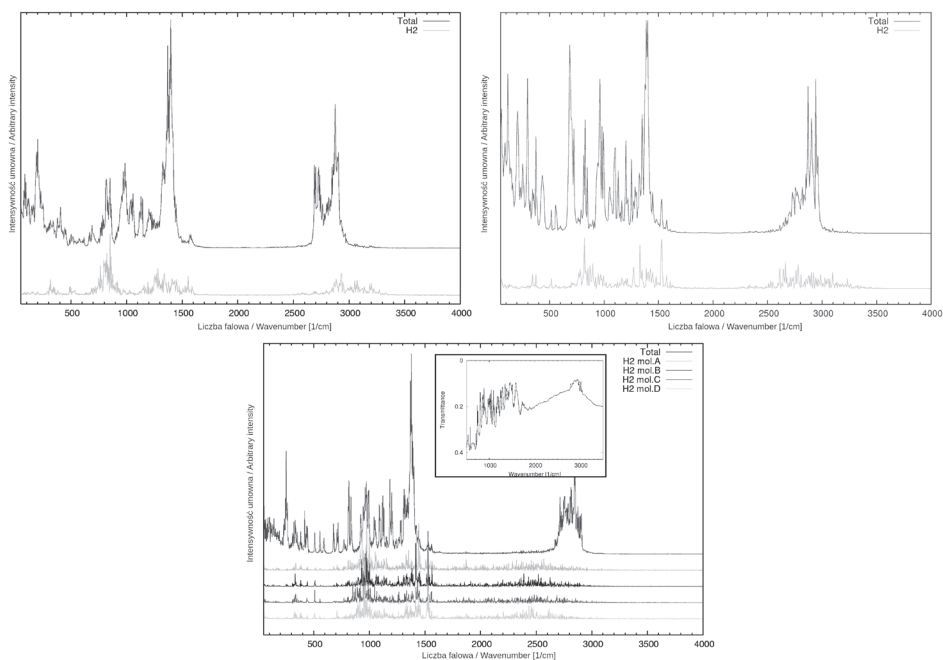
zwłaszcza odtworzenie odległości O...N, która różni się od wartości zmierzonej rentgenograficznie tylko o 0,02 Å (wartość eksperymentalna to: 2,645 Å [13]), pokazuje, że symulacje CPMD są w stanie odtworzyć poprawnie dynamikę mostka wodowego, w układach posiadających wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodoro-
wego, w układach posiadających wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodoro-
wego, w układach posiadających wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodoro-
wego. Na Rysunku 6 został przedstawiony model zastosowany do obliczeń w roztworze. Jest to tzw. dyskretny model rozpuszczalnikowy. W sąsiedztwie związku (2) widoczne są cząsteczki rozpuszczalnika – CCl₄. Szczegóły techniczne symulacji znalazły się w Ref. [18, 19]. Rezultaty CPMD otrzymane dla związku (2) zostały również częściowo przedstawione w Ref. [20].



Rysunek 6. Model do obliczeń CPMD w roztworze – pojedyncza molekula 4,5-dimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (2) w niepolarnym rozpuszczalniku (CCl₄)

Figure 6. CPMD simulations model in solution – single molecule of 4,5-dimethyl-2-(*N,N*-dimethylamino-methyl)-phenol (2) in nonpolar solvent (CCl₄)

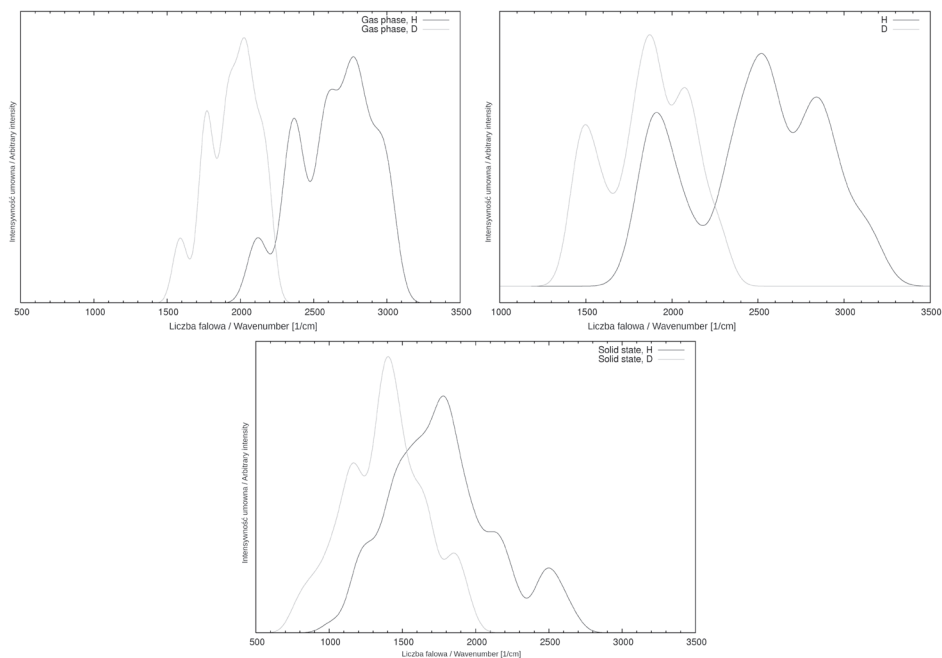
Analiza spektralna (symulacje widm IR) została wykonana w oparciu o tzw. widma mocy z prędkości atomowych. Rezultaty wykonanych analiz zostały przedstawione na Rysunku 7.



Rysunek 7. Widma mocy z prędkości atomowych 4,5-dimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (**2**). Lewy górny panel – wyniki symulacji w fazie gazowej; prawy górny panel – wyniki symulacji w roztworze; środkowy dolny panel – wyniki symulacji w fazie krystalicznej. Doświadczalne widmo IR – wstawka w dolnym panelu

Figure 7. Atomic velocity power spectra of 4,5-dimethyl-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-phenol (**2**). Left upper panel – results of the gas phase simulations; right upper panel – results of the simulations in solution; middle lower panel - results of the crystalline phase simulations. The experimental IR spectrum is presented in the inset

Otrzymane widma wskazują, że zakres drgań grupy O-H jest zależny od otoczenia chemicznego. Rezultaty symulacji w fazie gazowej wskazały istnienie szerokiego pasma drgań O-H w zakresie $2500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. W roztworze obserwujemy poszerzenie pasma drgań O-H. Zakres absorpcji wynosi $2300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. Najintensywniejszą absorpcję obserwujemy w zakresie drgań od 2600 cm^{-1} do 2800 cm^{-1} . W fazie krystalicznej zakres drgań grupy O-H obejmuje obszar absorpcji od 1700 cm^{-1} do 2900 cm^{-1} . Zmierzony eksperymentalnie obszar drgań grupy O-H obejmuje zakres $2200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ [13]. W celu dokładniejszego opisu zakresu drgań grupy O-H dokonano kwantyzacji w oparciu o metodę „*snapshot-envelope*” [12]. Na Rysunku 8 przedstawiono rezultaty wykonanych symulacji w różnych stanach skupienia, a także dla protonu i deuteru.



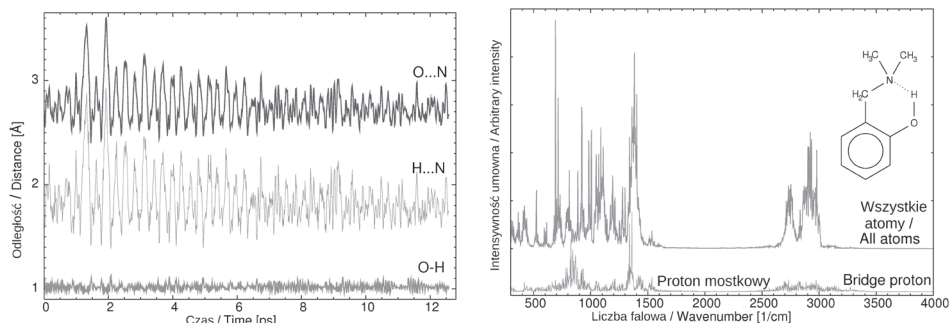
Rysunek 8. Obwiednia pasma drgania rozciągające O-H mostka wodorowego według metody „snapshot-envelope” w 4,5-dimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (**2**). Lewy górny panel – rezultaty symulacji w fazie gazowej; prawy górny panel – rezultaty symulacji w roztworze; środkowy dolny panel – rezultaty symulacji w fazie krystalicznej

Figure 8. Simulated hydrogen bridge O-H stretching envelope of 4,5-dimethyl-2-(*N,N*-dimethylamino)methyl-phenol (**2**). Left upper panel – results of the gas phase simulations; right upper panel – results of the liquid-phase simulations; middle lower panel - results of the crystalline phase simulations

Co zatem uwzględnienie efektów kwantowych zmieniło w opisie spektralnym omawianej zasady Mannicha? Rezultaty otrzymane dla fazy gazowej wskazały obszar absorpcji O-H od 1900–3200 cm^{-1} . Pasma O-H przesunięte jest nie tylko w stronę wyższych częstości, ale jest ono węższe [18]. W roztworze CCl_4 widoczny jest wpływ rozpuszczalnika na szerokość pasma. Jest ono szersze i obejmuje (porównując z fazą gazową) zakres drgań od 1600 cm^{-1} do 3400 cm^{-1} [19]. W fazie krystalicznej zostało otrzymane szerokie pasmo drgań O-H w zakresie 800–2900 cm^{-1} . Wykonane symulacje CPMD wykazały, że najsilniej na właściwości fizyko-chemiczne omawianej zasady Mannicha wpływa obecność środowiska polarnego, natomiast wpływ sił dyspersyjnych wydaje się być znikomy.

Pochodna zasady Mannicha, dla której chcemy omówić rezultaty symulacji CPMD i PIMD – *o*-dimetyloaminometylofenol (**3**), posiada najprostszą budowę chemiczną w porównaniu do pozostałych molekuł omawianych w niniejszej pracy. Pierścień fenyłowy nie posiada podstawników, a zatem efekty steryczne mające wpływ na siłę wiązania wodorowego pochodzą wyłącznie od grupy aminowej. Symulacje CPMD i PIMD były prowadzone w fazie gazowej. Na Rysunku 9 w spo-

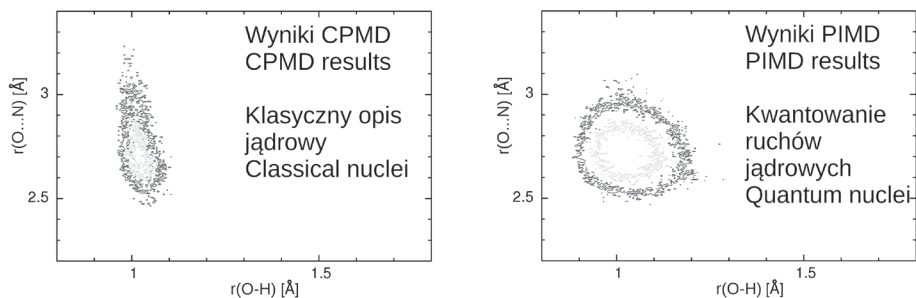
sób graficzny zilustrowano rezultaty analiz trajektorii CPMD [21] Rezultaty analizy parametrów metrycznych odległości międzyatomowych w mostku wodorowym (lewy panel, Rys. 9) wykazały, że w czasie trwania symulacji proton zlokalizowany jest po stronie atomu donora. Nie zaobserwowano znaczących zmian w długości wiązania O-H (średnia długość tego wiązania jest równa 1,018 Å). Większą zmienność odległości międzyatomowych w czasie trwania 12 ps symulacji odnotowano dla odległości donor-akceptor (średnia wartość tej odległości wynosi 2,769 Å) i H...N (średnia wartość jest równa 1,857 Å). Analiza spektralna została wykonana w oparciu o widma mocy (prawy panel, Rys. 9).



Rysunek 9. Lewy panel - ewolucja w czasie parametrów metrycznych mostka wodorowego w *o*-dimetyloaminometylofenolu (3). Prawy panel - widma mocy z prędkości atomowych. Rezultaty symulacji CPMD w fazie gazowej

Figure 9. Left panel – time-evolution of metric parameters of hydrogen bridge in *o*-dimethylaminomethylphenol (3). Right panel – atomic velocity power spectra. CPMD results for the gas phase simulations

Obliczony zakres absorpcji grupy O-H znajduje się w przedziale od 2550 cm^{-1} do 3300 cm^{-1} i koresponduje z danymi eksperymentalnymi. Z pomiarów IR wynika, że drgania grupy O-H wskazują na obszar od 2600 cm^{-1} do 3450 cm^{-1} [14]. Obliczone widma CPMD są przesunięte w stronę niższych częstotliwości, co ma związek ze specyfiką metody CPMD [8]. W celu dokładniejszego opisu WVV w omawianej zasadzie Mannicha, zostały wykonane symulacje w oparciu o dynamikę kwantową – metoda PIMD.

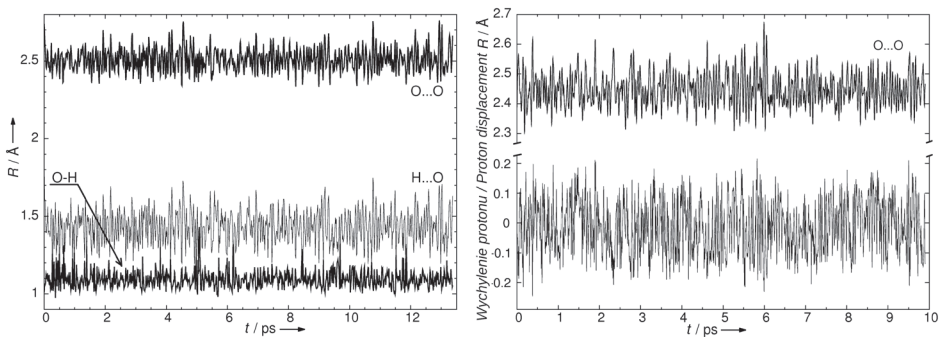


Rysunek 10. Porównanie położenia protonu w mostku wodorowym w fazie gazowej dla związku (3). Lewy panel – rezultaty CPMD, prawy panel – rezultaty PIMD

Figure 10. Comparison of the proton position in the hydrogen bridge of (3) in the gas phase. Left panel – CPMD results, right panel – PIMD results

Otrzymane rezultaty zostały przedstawione w postaci 2D histogramów (Rys. 10). Jak widzimy, skwantowanie ruchów jąder atomowych w czasie symulacji wpłynęło na opis parametrów metrycznych mostka wodorowego. Na histogramach zostały przedstawione zależności zmiany odległości międzyatomowych pomiędzy atomami ciężkimi tworzącymi mostek wodorowy $O\cdots N$ i długością wiązania O-H. Skróceniu uległa odległość międzyatomowa $O\cdots N$, która w czasie symulacji CPMD fluktuowała pomiędzy 2,50–3,05 Å. W przypadku rezultatów z metody PIMD, odległość ta jest w zakresie 2,50–3,00 Å. Jak wynika z histogramu, odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku wiązania O-H. Analiza trajektorii symulacji PIMD wskazała na zakres od 0,90 Å do 1,20 Å, a rezultaty symulacji CPMD 0,98–1,10 Å. Podsumowując, wprowadzenie efektów kwantowych wskazało na większą delokalizację protonu w mostku wodorowym.

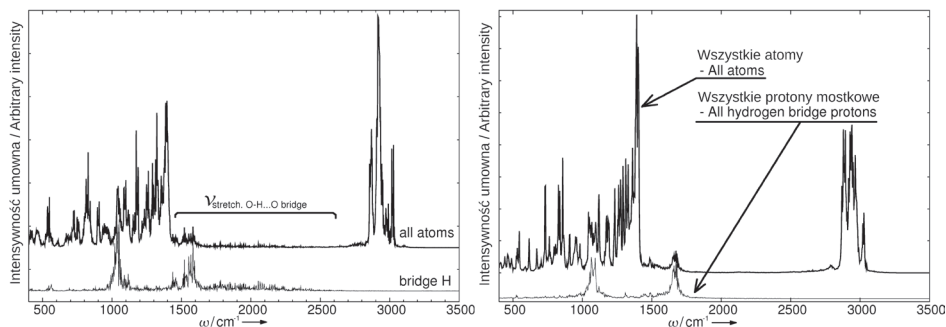
Ostatnim z omawianych, ale bardzo interesującym związkiem, jest *N*-tlenek zasady Mannicha 2-(*N*-dietyloamino-*N*-oksymetylo)-4,6-dichlorofenol (4). Symulacje CPMD dla tego związku zostały wykonane w fazie gazowej i w fazie krystalicznej [22]. Eksperymentalne badania strukturalne i spektroskopowe wykazały, że związek ten posiada bardzo krótkie i silne WWW [15, 17]. Odległości $O\cdots O$, wyznaczone neutronograficznie, wynoszą odpowiednio 2,400 Å i 2,423 Å [16]. Zastosowanie modelu dynamicznego CPMD pozwoliło na dokładną analizę dynamicznej natury protonu w mostku wodorowym. Silna delokalizacja mostkowego protonu posłużyła za inspirację do dalszych badań strukturalnych i spektroskopowych [22].



Rysunek 11. Ewolucja w czasie parametrów metrycznych mostka wodorowego w 2-(*N*-dietyloamino-*N*-oksymetylo)-4,6-dichlorofenolu (4). Lewy panel – rezultaty symulacji w fazie gazowej; prawy panel – rezultaty symulacji w fazie krystalicznej

Figure 11. Time-evolution of metric parameters of atoms involved in the hydrogen bond formation in 2-(*N*-diethylamino-*N*-oxymethyl)-4,6-dichlorophenol. Left panel – results of the gas phase simulations; right panel – results of the crystalline phase simulations

Na Rysunku 11 zostały przedstawione rezultaty ewolucji parametrów metrycznych w funkcji czasu mostka wodorowego. Średnia odległość O...O, otrzymana jako rezultat obliczeń CPMD w fazie gazowej wynosi 2,510 Å, natomiast średnie odległości O-H i H...O wynoszą odpowiednio 1,095 Å i 1,431 Å. Obliczona średnia wartość odległości O...O jest znacznie większa, niż zmierzona neutronograficznie [16]. Analiza trajektorii CPMD wskazała, że proton zlokalizowany jest po stronie donora w czasie trwania symulacji, jednak w trakcie zaobserwowano nieliczne zdarzenia, w których proton znajdował się pośrodku mostka wodorowego, a nawet przenosił się na stronę akceptora (lewy panel, Rysunek 11). Rezultaty symulacji CPMD w fazie krystalicznej wykazały, że proton w mostku wodorowym jest silnie zdelokalizowany i stale porusza się pomiędzy atomami donora (atom O) i akceptora (atom O). Z danych eksperymentalnych [16] wynika, że proton w krótszym mostku wodorowym jest zlokalizowany po stronie donora. W oparciu o wyniki symulacji CPMD (model dynamiczny) widzimy, że proton przesunięty w stronę atomu akceptora. Otrzymane z obliczeń CPMD w fazie krystalicznej, średnie odległości międzyatomowe O...O wynoszą odpowiednio 2,446 Å i 2,451 Å [22]. Na Rysunku 12 zostały przedstawione rezultaty analizy spektralnej – obliczone widma mocy z prędkości atomowych.



Rysunek 12. Widma mocy z prędkości atomowych 2-(*N*-dietylamino-*N*-oksymetylo)-4,6-dichlorofenolu (4). Lewy panel – rezultaty symulacji w fazie gazowej; prawy panel – rezultaty symulacji w fazie krystalicznej

Figure 12. Atomic velocity power spectra of 2-(*N*-diethylamino-*N*-oxymethyl)-4,6-dichlorophenol (4). Left panel – results of the gas phase simulations; right panel – results of the crystalline phase simulations

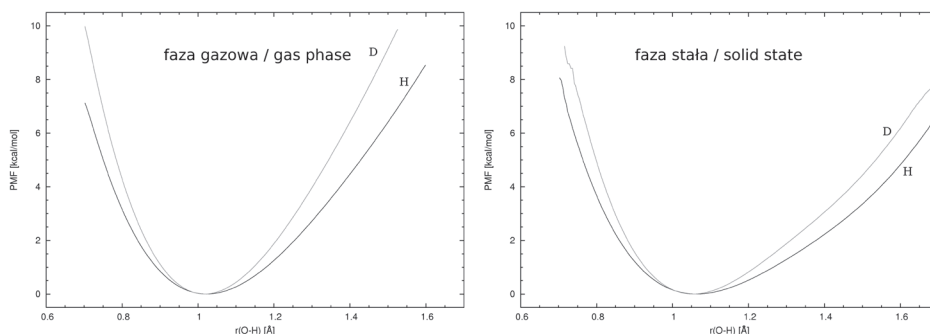
Na widmie mocy, otrzymanym z symulacji w fazie gazowej (lewy panel, Rys. 12), widoczne jest szerokie pasmo drgań O-H...O w zakresie od 1500 do 2700 cm^{-1} . Szeroki zakres absorpcji drgania O-H wskazuje, że jest ono silnie sprzężone z pozostałymi drganiami wewnątrz molekuly. Rezultaty analiz spektralnych w fazie krystalicznej (prawy panel, Rys. 12), również pokazały szeroki zakres absorpcji drgań pasma O-H w zakresie 500–1800 cm^{-1} , co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi [17]. Wyniki obliczeń CPMD wskazują na silną delokalizację protonu w mostku wodorowym, zwłaszcza w fazie krystalicznej, co jest w zgodzie ze spektroskopowymi danymi eksperymentalnymi, które wskazują na umiejscowienie protonu w środku mostka wodorowego (tzw. „*proton shared hydrogen bond*”). Rozważania o dynamice mostka wodorowego w omawianym *N*-tlenku zasady Mannicha, zostały również częściowo przedstawione w Ref. [20].

2. POTENCJAŁ ŚREDNIEJ SIŁY (PMF)

Przedstawione w poprzednim rozdziale przebiegi odległości związanych z WWW podkreślają dynamiczny charakter tego oddziaływania. Parametry energetyczne – np. chwilowy potencjał odczuwany przez proton mostkowy – są silnie modulowane przez otoczenie, zwłaszcza przez odległość donor-akceptor. Zmiany w obrębie układu aromatycznego mają mniejszy chwilowy wpływ na potencjał ruchu protonu, ponieważ pojedyncze wiązanie C-N szkieletu zasady Mannicha ogranicza efekt rezonansowy (RAHB). Jednak podstawniki modyfikujące inne poza WWW fragmenty cząsteczki, w tym układ aromatyczny, także zmieniają równowagową strukturę molekularną, a zatem w sposób pośredni modyfikują całościowe zachowanie się WWWW. Nie jest możliwe oddanie tych efektów za pomocą pojedynczej krzywej energii potencjalnej dla ruchu protonu przy równowagowej strukturze cząsteczki. Jednak zastosowanie schematów dynamiki molekularnej, w naszym

przypadku CPMD, umożliwia odtworzenie przebiegu energii swobodnej wzdłuż wybranej współrzędnej. Taka zależność nosi nazwę potencjału średniej siły (pmf), co ma podkreślać statystyczną naturę tej wielkości, pochodzącej z próbkowania przestrzeni fazowej. Dzięki temu uwzględniony jest wpływ różnych konfiguracji otoczenia, zwłaszcza – dla badań w roztworze – zmiennej, dynamicznej otoczki solwatacyjnej.

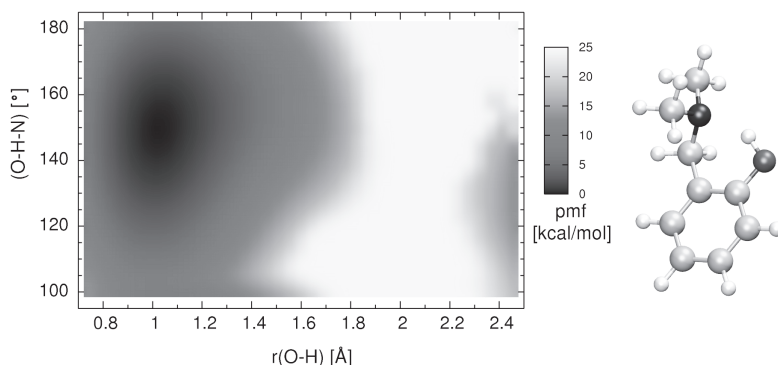
W pracy [18] wykorzystaliśmy metodę „*snapshot-envelope*” nie tylko do odtworzenia obwiedni pasm rozciągających WWW O-H (O-D) dla 4,5-dimetylo-2-(*N,N*-dimetyloaminometylo)-fenolu (**2**), ale też do wyznaczenia rozkładu gęstości prawdopodobieństwa położenia protonu / deuteronu. Uśrednienie serii takich rozkładów dało możliwość wyznaczenia przebiegu 1D pmf dla (**2**) i są one przedstawione na Rysunku 13. Jak widać, WWW w związku (**2**) ma wyraźnie zaznaczoną anharmoniczność, szczególnie w fazie stałej, dla której widoczne jest też nieznaczne przesunięcie położenia minimum pmf w kierunku wyższych długości O-H (O-D). Zwiększona masa deuteronu, a zatem bardziej skupiona postać oscylacyjnych funkcji falowych, prowadzi do widocznej różnicy między przebiegiem pmf dla protonu i deuteronu. Jednak, zgodnie z wcześniejszym opisem parametrów strukturalnych, WWW w (**2**) nie wykazuje skłonności do trwałego przeniesienia protonu na stronę akceptora.



Rysunek 13. Przebieg potencjału średniej siły (pmf) dla ruchu protonu / deuteronu w mostku wodorowym związku (**2**).

Figure 13. Potential of mean force for proton / deuterium motion in the hydrogen bridge of compound (**2**)

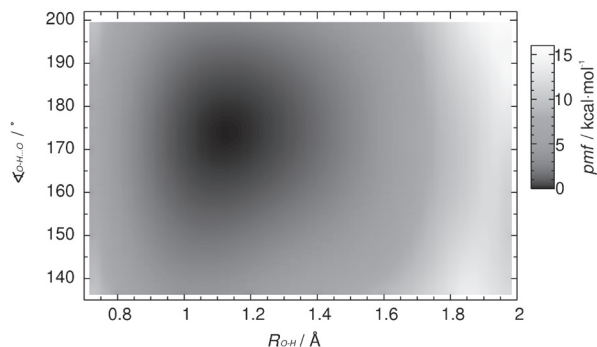
Ciekawym rozwinięciem metodologicznym było, dokonane przez nas w pracy [21], rozszerzenie tego jednowymiarowego podejścia na przypadek dwuwymiarowy. Jako zmienne zbiorowe do opisu mostka wodorowego prostej zasady Manicha, *o*-dimetyloaminometylofenolu (**3**), użyto długości O-H oraz kąta O-H...N. Dzięki temu, jak pokazuje Rysunek 14, uwidoczniono znaczną kątową labilność protonu. Nawet jeśli zakres swobodnych ruchów protonu obejmuje głównie odległości donor-proton do 1,2–1,3 Å, to za to w obszarze kątów jest to od 120° do 170°. Szkielet kowalencyjny cząsteczki uniemożliwia preferencję dla położenia liniowego, ale widoczne jest lekkie rozszerzenie się obszaru swobodnego ruchu protonu ku gorze rysunku (ku większym kątom O-H...N).



Rysunek 14. Mapa 2D pmf dla ruchu protonu w WWW *o*-dimetyloaminometylofenolu (3)

Figure 14. A 2D pmf map for the proton motion in the hydrogen bridge of *o*-dimethylaminomethylphenol (3)

Analogiczne mapy 2D pmf uzyskaliśmy dla *N*-tlenka zasady Mannicha, 2-(*N*-dietyloamino-*N*-oksymetylo)-4,6-dichlorofenolu (4). W tym przypadku, jak pokazano w rozdziale 2, jest to wiązanie bardzo labilne, krótkie, z częstymi przeskokami protonu na stronę atomu akceptora. Jest to dobrze widoczne na mapie pmf, pokazanej na Rysunku 15. Przy długości mostka O...O wynoszącej ok. 2,5 Å, odległości donor-proton sięgające 1,3 Å to już przeniesienie protonu na stronę atomu akceptorowego. Także pozycja minimum (ok. 1,15 Å) jest znacznie przesunięta ku środkowi mostka. Te dane oznaczają, że WWW ma charakter studni potencjału z pojedynczym minimum zlokalizowanym blisko środka mostka. Nie występuje przeniesienie protonu od minimum przy atomie donora do drugiego minimum przy atomie akceptora. WWW związku (4) jest też znacznie bardziej liniowe niż dla opisaney powyżej zasady Mannicha (3), a proton często znajduje się wewnątrz quasi-pierścienia (domkniętego przez linię atom donora – atom akceptora); takie przypadki odpowiadają na Rysunku 15 umownym wartościom kąta O-H...O powyżej 180°.



Rysunek 15. Mapa 2D pmf dla ruchu protonu w WWW 2-(*N*-dietyloamino-*N*-oksymetylo)-4,6-dichlorofenolu (4) – wyniki symulacji CPMD w fazie gazowej

Figure 15. A 2D pmf map for the proton motion in the hydrogen bridge of 2-(*N*-diethylamino-*N*-oxymethyl)-4,6-dichlorophenol (4) – results of CPMD run in the gas phase

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki obliczeń metodami dynamiki molekularnej *ab initio* pokazują, że dynamika WWW pochodnych zasad Mannicha jest bardzo zróżnicowana. W *o*-hydroksypochoodnych (1), (2) i (3) przeważnie obserwuje się pozostawanie protonu przy atomie donora, lecz z silnie anharmonicznym potencjałem umożliwiającym przenikanie w obszar atomu akceptora. Wyraźnie widoczny jest też wpływ środowiska, zwłaszcza krystalicznego. Natomiast dla *N*-tlenka zasady Mannicha (4) WWW jest opisane potencjałem silnie przesuniętym ku centrum mostka i z bardzo szerokim minimum, zwłaszcza w fazie stałej. Dzięki temu w fazie gazowej częste są przeskoki protonu ku atomowi akceptora, zaś w kryształach równowagowe położenie protonu znajduje się pośrodku mostka (uwspólnianie protonu). Te wyniki, zgodne z danymi doświadczalnymi, pokazują potencjał dynamiki CPMD, schematu PIMD oraz analiz trajektorii dynamiki, przy badaniu mikroskopowej natury właściwości fizyko-chemicznych pochodnych zasad Mannicha.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować centrom obliczeniowym: Wrocławskiemu Centrum Sיעiowo-Superkomputerowemu (WCSS), Akademickiemu Centrum Komputerowemu CYFRONET w Krakowie, Centrum Informatycznemu Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (TASK) oraz Interdyscyplinarnemu Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego i Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciovemu (PCSS), za czas obliczeniowy, a także archiwizację danych i wszelką pomoc w trakcie wykonywanych obliczeń.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Filarowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 686.
- [2] A. Filarowski, A. Koll, L. Sobczyk, *Curr. Org. Chem.*, 2009, **13**, 172.
- [3] L. Sobczyk, D.M. Chudoba, T.M. Tolstoy, A. Filarowski, *Molecules*, 2016, **21**, 1657.
- [4] A. Koll, P. Wolschann, *Monats. Chem.*, 1999, **130**, 983.
- [5] A. Filarowski, A. Kochel, K. Cieřlik, A. Koll, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 986.
- [6] A. Jezierska, J. J. Panek, A. Filarowski, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 818.
- [7] A. Koll, V. Parasuk, W. Parasuk, A. Karpfen, P. Wolschann, *J. Mol. Struct.*, 2004, **690**, 165.
- [8] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.
- [9] D. Marx, M. Parrinello, *Science*, 1996, **271**, 179.
- [10] D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 4077.
- [11] M.E. Tuckerman, D. Marx, M.L. Klein, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 5579.
- [12] G.S. Denisov, J. Mavri, L. Sobczyk, [w:] *Hydrogen Bonding-New Insights*, vol. 3, S. J. Grabowski (Red.), Springer Dordrecht, 2006, s. 377.
- [13] A. Filarowski, A. Szemik-Hojniak, T. Głowiak, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 1997, **404**, 67.

- [14] A. Koll, S.M. Melikova, A. Karpfen, P. Wolschann, *J. Mol. Struct.*, 2001, **559**, 127.
- [15] A. Koll, M. Rospenk, L. Sobczyk, T. Głowiak, *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 1850.
- [16] H. Ptasiewicz-Bak, R. Tellgren, I. Olovsson, A. Koll, *Z. Kristallogr.*, 1997, **212**, 126.
- [17] M. Rospenk, A. Koll, T. Głowiak, L. Sobczyk, *J. Mol. Struct.*, 1989, **195**, 33.
- [18] A. Jezierska, J.J. Panek, A. Koll, J. Mavri, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 205101.
- [19] A. Jezierska, J. Panek, U. Borštnik, J. Mavri, D. Janežič, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 5243.
- [20] A. Jezierska, J.J. Panek, *Wiadomości Chemiczne*, 2017, **71**, 473.
- [21] A. Jezierska, J.J. Panek, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 375.
- [22] A. Jezierska, J.J. Panek, A. Koll, *Chem. Phys. Chem.*, 2008, **9**, 839.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 kwietnia 2019 roku

ANALIZA TERMO-OPTYCZNA (TOA) JAKO NARZĘDZIE BADAŃ ZJAWISK TOPNIENIA

THERMO-OPTICAL ANALYSIS (TOA) AS A TOOL OF MELTING PHENOMENA INVESTIGATIONS

**Zbigniew Galewski*¹, Izabela Korbecka¹,
Natalia Osiecka-Drewniak²**

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

*e-mail: zbigniew.galewski@chem.uni.wroc.pl

² Instytut Fizyki Jądrowej PAN
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Wprowadzenie – Topnienie jako najbardziej złożony rodzaj przemiany fazowej

1. Metody kalorymetryczne w badaniach przemian fazowych
 - 1.1. Metoda kalorymetrii adiabatycznej
 - 1.2. Metoda różnicowej analizy termicznej DTA
 - 1.3. Metoda kalorymetrii skaningowej DSC z kompensacją ciepła
 - 1.4. Metoda kalorymetrii skaningowej DSC z przepływem ciepła
 - 1.5. Metoda kalorymetrii skaningowej DSC z modulacją temperatury
2. Metoda optycznej mikroskopii polaryzacyjnej w badaniach przemian fazowych
 - 2.1. Zasady pomiarów metodą analizy termooptycznej
 - 2.2. Zastosowanie metody TOA w badaniach procesów topnienia

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Zbigniew Galewski urodził się w Żaganu w roku 1953. W latach 1972–1977 odbył studia magisterskie a w latach 1977–1982 studia doktoranckie na Uniwersytecie Wrocławskim. W roku 1982 obronił pracę doktorską, a w 1999 habilitował się. Zainteresowanie naukowe: synteza ciekłych kryształów, badania przejść fazowych i polimorfizmu mezogenów oraz właściwości optycznych, elektrooptycznych, dielektrycznych, kalorymetria, kinetyka izomeryzacji azobenzenów. Wypromował 7 doktorów, 31 magistrów (spośród których 14 uzyskało stopień doktora nauk chemicznych). Jest współautorem 92 publikacji, w tym 71 w czasopismach z listy filadelfijskiej. W latach 1990–1992 odbył staż w laboratorium profesora H.J. Coles’a na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu w Manchester. Od 1985 roku pracuje na Uniwersytecie Wrocławskim jako adiunkt a od roku 2005 jako profesor nadzwyczajny. Jest współorganizatorem i członkiem zarządu Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego (PTC).



 <https://orcid.org/0000-0001-7431-0149>

Mgr Izabela Korbecka urodziła się we Wrocławiu. W latach 2008-2013 studiowała Chemię Środowiska na Uniwersytecie Wrocławskim, a od 2013 jest doktorantką na Wydziale Chemii U.Wr. Pracę doktorską wykonuje pod kierunkiem prof. Galewskiego i poświęcona jest syntezie i badaniom polimorfizmu ciekłokrystalicznych estrów azobenzenu. Jest współautorką 15 publikacji z listy filadelfijskiej.



 <https://orcid.org/0000-0002-6539-9468>

Dr Natalia Osiecka-Drewniak urodziła się w Legnicy. Jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, który ukończyła w 2010 roku. Doktorat obroniła w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie w 2014 roku. W 2015/16 roku odbyła staż w firmie Rigaku. Jej badania skupiają się na polimorfizmie kryształów molekularnych. W badaniach wykorzystuje różne metody komplementarne tj. dyfrakcję promieni rentgenowskich, spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię dielektryczną, optyczną mikroskopie polaryzacyjną, obliczenia kwantowo-mechaniczne. Jest współautorem 19 publikacji z listy filadelfijskiej.



 <https://orcid.org/0000-0001-8275-5420>

ABSTRACT

In the work, after preliminary discussion of the complexity of the phenomenon of melting chemical compounds, two basic research methods are presented: calorimetric methods and thermo-optical method. The physical basis of the five main calorimetry techniques is now detailed (adiabatic calorimetry, differential thermal analysis – DTA, differential scanning calorimetry with heat compensation – DSC heat compensated, differential scanning calorimetry with heat flow – DSC heat flux and differential scanning calorimetry with temperature modulation – MDSC) and thermo-optical techniques used in phase transitions investigations. The advantages and disadvantages of these methods are shown in numerous examples and the accuracy attainable by the individual measuring techniques is compared.

Keywords: adiabatic calorimetry, DSC calorimetry with heat compensation, DSC calorimetry with heat flow, MDSC modulation calorimetry, differential thermal analysis DTA, liquid crystals, mesogens, rotational phases

Słowa kluczowe: kalorymetria adyabatyczna, kalorymetria DSC z kompensacją ciepła, kalorymetria DSC z przepływem ciepła, modulacyjna kalorymetria MDSC, różnicowa analiza termiczna DTA, ciekłe kryształy, mezogeny, fazy rotacyjne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DTA	- różnicowa analiza termiczna
DSC heat compensated	- różnicowa kalorymetria skaningowa z kompensacją ciepła
DSC heat flux	- różnicowa kalorymetria skaningowa z przepływem ciepła
MDSC	- modulacyjna różnicowa kalorymetria skaningowa
TOA	- analiza termooptyczna
XRD	- dyfrakcja promieni Roentgena
POM	- polaryzacyjna mikroskopia optyczna
SmB _{Cr}	- krystaliczna faza smektyczna B
SmA _d	- faza smektyczna A typu d
KI	- pierwsza faza krystaliczna
KII	- druga faza krystaliczna
KIII	- trzecia faza krystaliczna
SETARAM SetSys.	- przyrząd do badań termograwimetrycznych firmy SETARAM
METTLER TOLEDO DSC3	- przyrząd do badań kalorymetrycznych metodą DSC z przepływem ciepła firmy Mettler Toledo
MIT	- Instytut Technologiczny w Massachusetts
AC kalorymetria	- metoda kalorymetryczna z modulacją grzania
XEN-LCM2506	- chip realizujący nanokalorymetr metodą kalorymetrii AC
LINKAM	- firma produkująca mikroskopowe stoliki grzewcze z regulatorem temperatury
METTLER	- firma produkująca mikroskopowe stoliki grzewcze z regulatorem temperatury
INTEC	- firma produkująca mikroskopowe stoliki grzewcze z regulatorem temperatury
OSRAM BPW 21	- fotodioda
Onset	- metoda wyznaczania temperatury przemiany fazowej z przecięcia linii odcinkami stycznych do krzywej termograficznej
EPR	- elektronowy rezonans paramagnetyczny
SmA	- faza smektyczna A
SmC	- faza smektyczna C

WPROWADZENIE – TOPNIENIE JAKO NAJBARDZIEJ ZŁOŻONY RODZAJ PRZEMIANY FAZOWEJ

Wszystkie opisane w literaturze związki chemiczne występują w trzech stanach skupienia: w fazie stałej, fazie ciekłej i fazie gazowej [1]. Jeśli obserwujemy brak którejś z tych faz, to jest to rzadki przypadek związany z brakiem trwałości tego związku w zakresie temperatur, w którym spodziewamy się występowania tej fazy.

Przemiany fazowe z termodynamicznego punktu widzenia najczęściej opiszemy korzystając z teorii Ehrenfesta [2]. Zgodnie z tą teorią w pierwszym przybliżeniu możemy wszystkie przemiany fazowe podzielić na dwie grupy: przemiany pierwszego (I) rodzaju oraz drugiego (II) rodzaju. Przewidywanych przez tę teorię przemian fazowych wyższych rzędów nie zaobserwowano, a nawet pokazano w literaturze, że nie mogą występować [3]. Natomiast w najprostszym energetycznym opisie problem przemian fazowych pierwszego rodzaju jest bardziej złożony. Przez przemiany te rozumiemy takie przejścia fazowe, którym towarzyszy niezerowe ciepło przemiany fazowej oraz niezerowa zmiana objętości. Parametrem, który ilościowo różnicuje te przejścia fazowe najczęściej jest wielkość towarzyszącej entalpii, nazywanej od czasów Blacka *ciepłem utajnionym* (ang. *laten heat*) [4]. Spośród obserwowanych procesów największą wartością ciepła przemiany fazowej charakteryzuje się proces parowania. Niemniej ze względu na dużą jednorodność tego procesu oraz fakt, że ilościowo proces ten możemy opisać teorią Troutona [1], badania procesów parowania pozostały już tylko domeną inżynierów. Natomiast najbardziej interesującym problemem badawczym i wciąż nie w pełni zrozumianym okazuje się proces topnienia. Jest to najbardziej energetyczna przemiana fazowa, nie wliczając w to oczywiście procesu parowania.

Topnienie jest procesem niezwykle złożonym. W jego wyniku wszystkie molekuły fazy stałej zyskują 3 stopnie swobody translacji oraz 3 stopnie swobody rotacji (bardziej poprawnie nazwanych reorientacjami [5]). Oczywiście tak jest w przypadku klasycznym. Problemem otwartym pozostaje fakt jak rozumiemy fazę stałą oraz czy wszystkie stopione ciecze są jednakowe pod względem dynamiki molekuł je tworzących. Oba zagadnienia są złożone.

Przez ciało stałe będziemy rozumieć fazę krystaliczną o ściśle określonej strukturze najczęściej opisywanej za pomocą symetrii grupy przestrzennej oraz wymiarów komórki elementarnej. W ramach fazy stałej możliwy jest polimorfizm, czyli możliwość tworzenia faz krystalicznych o różnych strukturach co objawia się najczęściej zmianą właściwości fizycznych i najczęściej zapisujemy ten fakt jako zmianę grupy przestrzennej. Takim przemianom fazowym często towarzyszy ciepło przemiany fazowej. Te przemiany fazowe nazywamy również przemianami typu porządek-nieporządek. Różnią się więc one stopniem uporządkowania molekuł w sieci krystalicznej. Właściwsze wydaje się nazywanie tych pośrednich faz krystalicznych *mezofazami* zgodnie z nomenklaturą Friedela [6] wprowadzoną prawie sto lat temu w 1922 roku. Przemiany takie charakteryzują się temperaturą przemiany fazowej, ciepłem przemiany fazowej oraz często zmianą właściwości optycznych (np. krysz-

tału optycznie dwuosiowego na jednoosiowy czy zmianą kierunku osi optycznych). Trudnym problemem jest kinetyka tego procesu. Bardzo często takie przemiany pomiędzy dwoma formami krystalicznymi, zwykle nazywanymi *polimorfami*, nie zachodzą do końca, co znacząco obniża dokładność wyznaczania ciepła przemian fazowych. Poza tym możliwa jest histereza temperatury, która jest źródłem niedokładności w opisie temperatury przemian fazowych podczas cyklu schładzania. Oczywiście właściwe, termodynamiczne, parametry przemian fazowych otrzymujemy jedynie w procesie ogrzewania podczas topnienia, lecz nie wszystkie mezofazy są tam widoczne. Dzięki procesowi histerezy temperatury topnienia, jej wartość można obniżyć nawet o 20 K. W ten sposób odsłania się obszar, w którym mogą wystąpić przejścia fazowe do dodatkowych mezofaz, widocznych tylko podczas procesu chłodzenia. Fazy takie nazywamy *monotropowymi*.

Dodatkowym problemem podczas obserwacji procesów topnienia i krzepnięcia są procesy *zeszklania*. Te procesy są najbardziej charakterystyczne dla cieczy utworzonych przez makromolekuły. Proces ten jest również obserwowany wśród molekuł o małej masie molowej, w szczególności o rozbudowanej strukturze. Procesy zeszklenia mogą dotyczyć nie tylko normalnej izotropowej cieczy, ale również tych częściowo nieuporządkowanych faz krystalicznych. Te rodzaje amorficznej fazy stałej są obecnie niezwykle intensywnie badane [7–9].

Pojęcie fazy ciekłej również wymaga uściślenia. Faza ciekła powstaje po uruchomieniu ruchów *translacyjnych* oraz *rotacyjnych* (*reorientacyjnych*) w molekułach tworzących fazę krystaliczną. Natomiast natura oddziaływań molekularnych, która była źródłem sił odpowiedzialnych za stabilność sieci krystalicznej, pozostawała w fazie ciekłej. Dlatego trudno porównywać właściwości soli stopionych (czyli tzw. *cieczy jonowych*), ciekłych metali (np. rtęci) z ciekłymi węglowodorami. Wg Ubellode [10] bardziej właściwsze niż nazwa ciecz byłoby używanie określenia *stopiony stan materii* (the molten state of matter) co oddaje podobieństwo w sensie natury oddziaływań do stanu krystalicznego. Mówiąc o cieczach spotykamy się również w literaturze z pojęciem *cieczy anizotropowych*. Są nimi fazy utworzone przez molekuły, które posiadają pełną (lub częściowo ograniczoną) swobodę translacji, natomiast występuje pewne ograniczenie w ich reorientacji. Preferowany jest pewien kierunek ułożenia molekuł, zwany *directorem*. Faza taka odkryta przez Reinitzera w 1888 roku [11] została nazwana przez Lehmana *ciekłym kryształem* [12] ze względu na płynność i jednocześnie anizotropię właściwości optycznych. Nazwę tę możemy utożsamiać, z pewnymi wyjątkami, z pojęciem *mezofazy*. Natomiast nomenklatura IUPAC [13] wyraźnie pokazuje występujące pomiędzy nimi różnice. Bardziej ogólna jest nazwa mezofaza, obejmuje ona również kryształy ze swobodą rotacji (reorientacji), czyli *fazy rotacyjne*. Mezofaza to faza pośrednia, w której molekuły posiadają przynajmniej jeden stopień uporządkowania i przynajmniej jeden stopień nieuporządkowania (translacyjnego lub rotacyjnego). Natomiast pojęcie fazy ciekłokrystalicznej wyklucza przypadek pełnego uprządkowania translacyjnego, z zachowaniem nieuporządkowania rotacyjnego. W pozostałych przypadkach jest synonimem wyrażenia mezofaza.

1. METODY KALORYMETRYCZNE W BADANIACH PRZEMIAN FAZOWYCH

Badania procesu topnienia jak również innych przejść fazowych przeprowadza się przede wszystkim metodami kalorymetrycznymi. Nie tylko przemiany fazowe I rodzaju są tam wyraźnie widoczne. Również metody te często umożliwiają badanie przejść fazowych II rodzaju dla tych przypadków, gdy w temperaturze przemiany fazowej dochodzi do mierzalnej zmiany pojemności cieplnej badanego materiału. W praktyce możemy stosować różne metody i techniki badawcze. Świętosławski w swoim podręczniku z roku 1928 „Chemja Fizyczna” [14, 15] wyróżnia 3 rodzaje kalorymetrów: izotermiczne, adiabatyczne oraz zwykłe (obecnie za Kubaschewskim [16] nazywane izoperibolicznymi). Bardzo szczegółowo ten problem dyskutował Zielenkiewicz w swoich licznych publikacjach [17, 18].

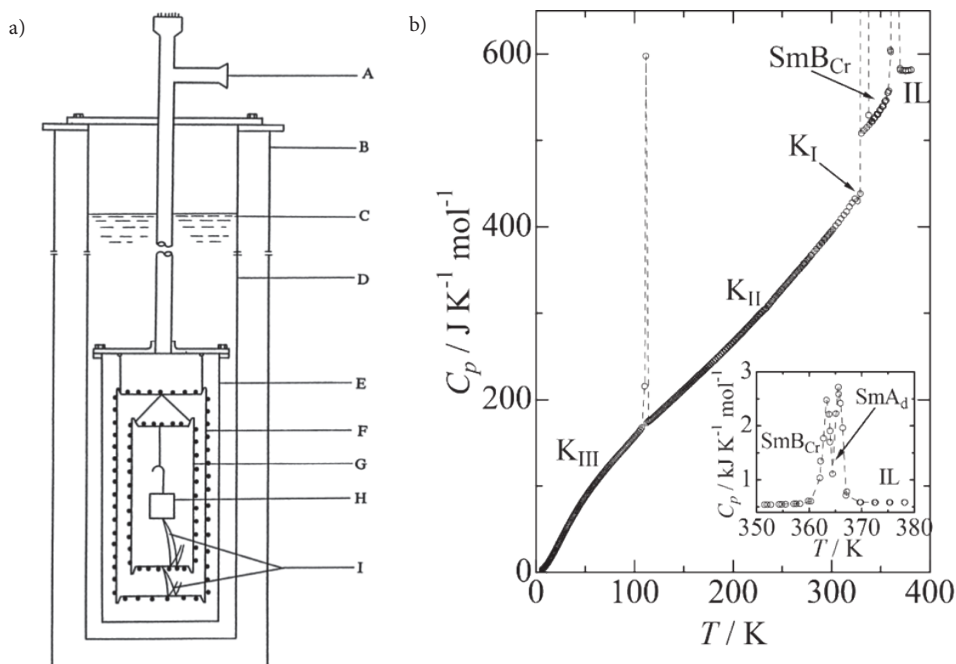
Z dzisiejszego punktu widzenia w badaniach kalorymetrycznych przejść fazowych za najczęściej stosowane (i być może najważniejsze) należy wyróżnić dwie podstawowe techniki. Metodę kalorymetrii adiabatycznej oraz metodę kalorymetrii skaningowej z modyfikacjami takimi jak: różnicowa analiza termiczna (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) z kompensacją ciepła (*heat compencated* DSC), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) z przepływem ciepła (*heat flux* DSC) oraz modulacyjna różnicowa kalorymetria skaningowa (MDSC).

1.1. METODA KALORYMETRII ADIABATYCZNEJ

Metoda ta obecnie uchodzi za najdokładniejszą, mierzącą w sposób bezpośredni pojemności cieplne badanych materiałów, entalpie przemian fazowych oraz ich temperatury. Jej wadami są: bardzo długi czas pomiaru (obecnie mierzony w dniach i tygodniach) oraz duża ilość substancji (około 2 g) niezbędna do precyzyjnego wyznaczenia parametrów termicznych. Metodę tę wynalazł Richards w roku 1905 [19, 20], pomimo iż najczęściej metodę tę kojarzymy z niskotemperaturowymi badaniami pojemności cieplnej metali w laboratorium Nernsta [21]. Należy tu podkreślić, że kalorymetr adiabatyczny został zbudowany już w pierwszym okresie działalności profesora Świętosławskiego w Warszawie w latach 20. ubiegłego wieku [15]. Większość stosowanych kalorymetrów adiabatycznych są konstrukcjami własnymi, zaprojektowanymi na potrzeby własnych specyficznych badań. W Polsce jest wiele takich konstrukcji. Do bardziej znanych należą kalorymetry w Zakładzie Badania Materii Miękkiej IFJ PAN w Krakowie [22, 23] oraz w Oddziale Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa INTiBS PAN we Wrocławiu [24, 25].

Najważniejszą cechą tego urządzenia jest minimalizacja straty ciepła związana z jej ucieczką poprzez ścianki naczynia pomiarowego. Praktycznie realizuje się to poprzez wprowadzenie szeregu warstw pośrednich (ekranów), odizolowanych cieplnie, których temperatura nadąża za temperaturą komory pomiarowej. Dodatkowo obniża się możliwość ucieczki ciepła poprzez wprowadzenie próżni pomiędzy ekra-

nami. Bardzo wiele takich konstrukcji zostało opisanych w literaturze. Rysunek 1a pokazuje przykładową budowę prostego kalorymetru adiabaticznego, który jednak zawiera wszystkie niezbędne elementy [26]. Są nimi: pompa wysokiej próżni (A), stalowa rama naczyń Dewara (B), zbiornik ciekłego azotu (C), naczynie Dewara (D), naczynie próżniowe (E), zewnętrzny płaszcz adiabaticzny (F), wewnętrzny płaszcz adiabaticzny (G), naczynie pomiarowe z próbką (H), termopary (I).



Rysunek 1. a) Schemat budowy typowego kalorymetru adiabaticznego (opis w tekście) [26]. b) Molowa pojemność cieplna 4-pentyloksybenzylideno-4'-chloroaniliny uzyskana metodą kalorymetrii adiabaticznej [27]

Figure 1. a) Construction diagram of a typical adiabatic calorimeter (description in the text) [26]. b) Molar heat capacity of 4-pentyloxybenzylidene-4'-chloroaniline obtained by adiabatic calorimetry [27]

Oczywiście urządzenia te są bardziej skomplikowane jeśli mają pracować w temperaturach „helowych”. Istotą współczesnych konstrukcji jest możliwość automatycznego śledzenia warunków równowagi termicznej za pomocą licznych czujników temperatury. Należy tu zaznaczyć, że obecnie pomiarem sterują komputery, co dodatkowo pokazuje niezwykłą pracowitość osób mierzących pojemności cieplne tą metodą w okresie przed automatyzacją procesu zbierania danych. Typowy wynik uzyskany tą techniką pokazuje Rysunek 1b. Przedstawia on temperaturową zależność molowej pojemności cieplnej 4-pentyloksybenzylideno-4'-chloroaniliny [27]. Wykres ten przedstawia przede wszystkim typowy kształt zależności temperaturowej pojemności cieplnej fazy stałej wyjaśniony ilościowo przez Debye'a [28].

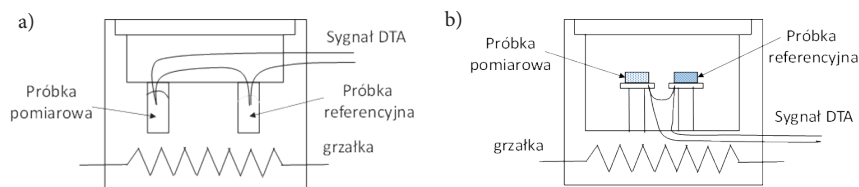
Natomiast z dzisiejszego punktu widzenia najbardziej istotne są te fragmenty, które odbiegają od zachowania klasycznego, czyli nieciągłości zmian pojemności cieplnej w pobliżu temperatury przemiany fazowej. Zaprezentowane pomiary pozwalają również bardzo precyzyjnie wyznaczyć entalpie przemian fazowych oraz ich temperatury. W tym eksperymencie zaobserwowano dwie mezofazy (SmB_{C_2} , SmA_d), trzy fazy krystaliczne (KI, KII i KIII) oraz oczywiście fazę izotropową. Identyfikację tych faz przeprowadzono na drodze rentgenografii (XRD) oraz optycznej mikroskopii polaryzacyjnej (POM) co zostało precyzyjnie udokumentowane w cytowanej pracy [27].

1.2. RÓŻNICOWA ANALIZA TERMICZNA (DTA)

Metoda ta jest modyfikacją analizy termicznej opisanej po raz pierwszy w literaturze przez Le Chatelier'a [29] i polegającej na pomiarze zmian temperatury w czasie dla próbki podgrzanej wstępnie do wysokiej temperatury, a następnie schładzanej. Ta technika była powszechnie stosowana do badania diagramów fazowych. Jej rozwinięciem i udokładnieniem było wprowadzenie drugiego pustego naczynka porównawczego i pomiar różnicy temperatur pomiędzy nimi, w warunkach umieszczenia ich w sposób symetryczny w piecu o regulowanej temperaturze. Technikę tę nazywamy dziś różnicową analizą termiczną (DTA). Wprowadził ją do literatury Robert-Austen w roku 1899 [30]. Typowy schemat budowy głowicy DTA przedstawia Rysunek 2a.

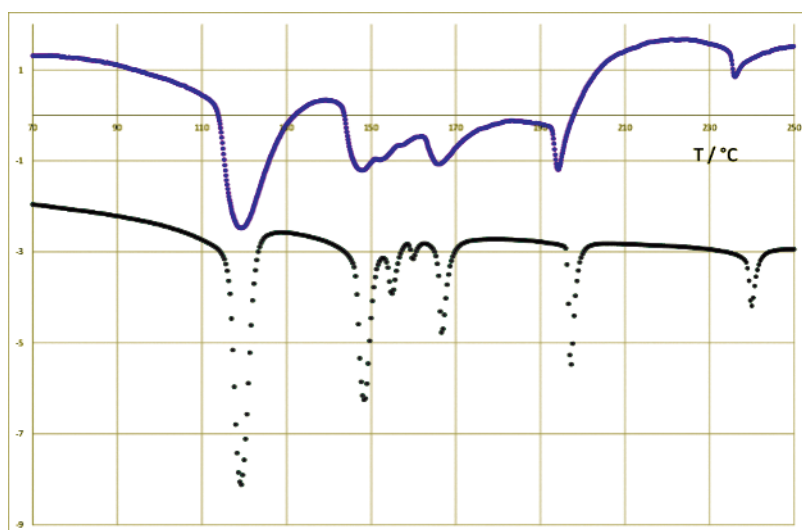
Dużym postępowaniem było rozseparowanie obu bliźniaczych naczyń pomiarowych oraz umieszczenie termopary pomiarowej pod stolikami na których umieszczano badane próbki [30]. Przedłużyło to czas „życia” termopar pomiarowych oraz umożliwiło właściwą ich kalibrację. Schemat budowy takiej głowicy przedstawia Rysunek 2b. Ta modyfikacja konstrukcji dała początek technice DSC z przepływem ciepła (*heat flux*).

Technika DTA nadaje się do pomiarów wstępnych, jak również do pomiarów w temperaturach bardzo wysokich. Jej głównym problemem jest szerokość powstających „pików” w punktach anomalii termicznych, które nie zanikają zbyt szybko ze względu na użycie materiałów o małym przewodnictwie cieplnym, którymi najczęściej są ceramiki.



Rysunek 2. a) Schemat klasycznego przyrządu DTA. Termopary umieszczone są w próbce pomiarowej oraz referencyjnej. b) Schemat urządzenia DTA typu Boersma [31] z termoparami umieszczonymi pod dnem rozseparowanych naczyń pomiarowych (wg [32])

Figure 2. a) Diagram of a classic DTA instrument. Thermocouples are placed in the measuring and reference sample. b) Diagram of a Boersma type DTA [31] with thermocouples located under the bottom of separated measuring vessels (according to [32])



Rysunek 3. Termogram DTA (górny wykres) oraz DSC z przepływem ciepła (heat flux) substancji mezogennej bis-(4'-heptyloksybenzal)-1,4-fenyldiaminy

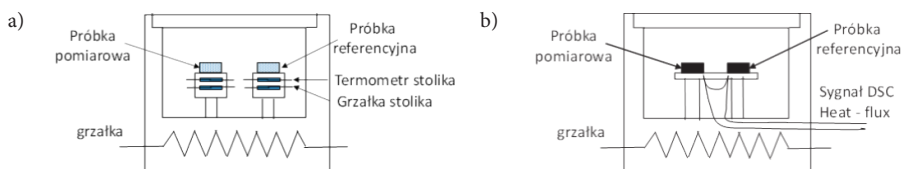
Figure 3. DTA thermogram (upper graph) and DSC with heat flux of mesogenic Bis-(4'-heptyloxybenzal)-1,4-phenyldiamine

Jakość otrzymywanych wyników klasyczną metodą DTA ilustruje Rysunek 3. Przedstawiono na nim dwa termogramy tej samej substancji, bis-(4'-heptyloksybenzal)-1,4-fenyldiaminy. Wykres górny został otrzymany w pomiarze na klasycznym DTA, który w sprzężeniu z termowagą stanowi zestaw SETARAM SetSys. Drugi, dolny wykres, otrzymano z pomiaru na przyrządzie Mettler Toledo DSC3 metodą DSC z przepływem ciepła (*heat-flux*). Z tych wykresów wynika, że obie metody identyfikują wszystkie 7 przejść fazowych I rodzaju, jak również iż temperatury tych przejść fazowych są podobne. Na wykresie widać również podstawowe wady metody DTA: dużą szerokość „pików” oraz nakładanie się blisko siebie znajdujących się przemian fazowych co uniemożliwia oszacowanie ich entalpii.

1.3. RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA (DSC) Z KOMPENSACJĄ CIEPŁA (ANG. *HEAT COMPENSATED*)

Metoda ta jest podobna do metody DTA, ale w przeciwieństwie do niej celem głównym nie jest pomiar pojawiającej się różnicy temperatur między próbką pomiarową a próbką referencyjną, natomiast metoda ta wykorzystuje tę różnicę temperatur do sterowania mocą podawaną na próbkę, aby „wyzerować” mierzalny gradient temperatur. Czyli jest mierzony rzeczywisty efekt cieplny dostarczony do próbki, aby obie próbki (pomiarowa i referencyjna) miały przez cały czas tę samą temperaturę. W ten sposób mierzone dodatkowe ciepło jest miarą pojemności cieplnej oraz ciepła przemian fazowych I rodzaju. Schemat budowy głowicy kalorymetru typu DSC z kompensacją ciepła przedstawia Rysunek 4a. Istotną cechą budowy jest obecność, w obu platynowych podstawkach, dwóch izolowanych taśm platynowych, z których jedna jest czujnikiem temperatury, a druga jest grzałką. Dzięki takiej konstrukcji gradient temperatury możemy kompensować podgrzewając każdą z podstawek, co umożliwia pomiar mocy cieplnej podczas grzania i chłodzenia oraz dla procesów egzo i endotermicznych.

Metoda ta powstała w laboratoriach firmy Perkin Elmer i za jej twórcę uznajemy O'Neill'a [33–35]. Technika ta jest prawdziwą metodą kalorymetryczną, gdyż mierzy rzeczywiste efekty cieplne.



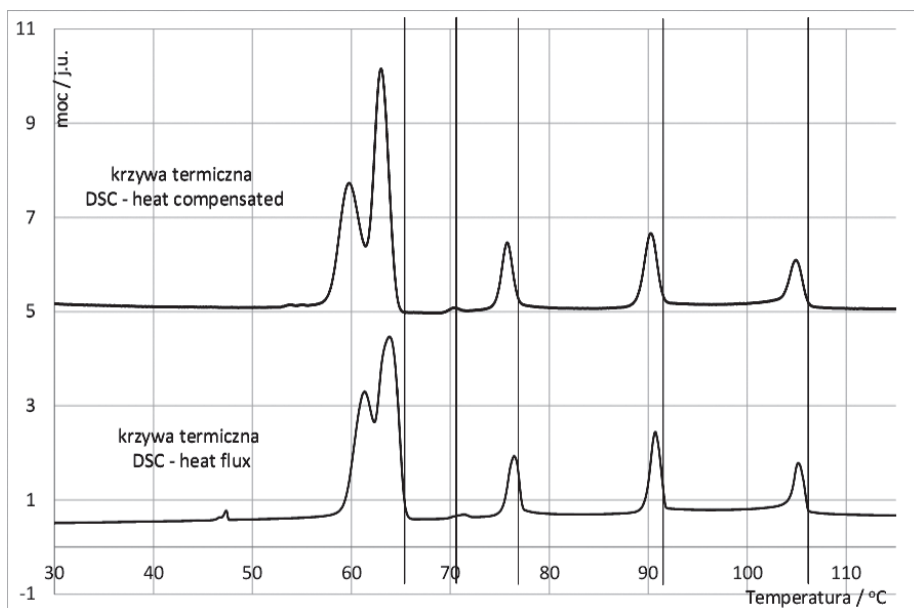
Rysunek 4. a) Schemat budowy głowicy pomiarowej kalorymetru skaningowego DSC z kompensacją ciepła (heat compensated). b) Schemat budowy głowicy pomiarowej kalorymetru skaningowego DSC z przepływem ciepła (ang. *heat-flux*)

Figure 4. a) Construction scheme of DSC scanning calorimeter with heat compensated. b) Schematic diagram of the DSC scanning calorimeter measuring head with heat flow (heat-flux)

1.4. RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA (DSC) Z PRZEPLYWEM CIEPŁA (ANG. *HEAT FLUX*)

Metoda ta rozwinęła się w oparciu o technikę DTA, którą po pewnych udoskonaleniach konstrukcyjnych oraz dzięki rozwojowi elektroniki oraz informatyki udało się doprowadzić do poziomu zapewniającego konkurencyjność w stosunku do metody DSC z kompensacją ciepła. Schemat głowicy tego urządzenia przedstawia Rysunek 4b. Najważniejszą zmianą, jest to iż obie platynowe podstawki umieszczone są na wspólnym metalowym podłożu dającym możliwość w miarę szybkiego przepływu ciepła, co zapewnia znaczące zmniejszenie szerokości połówkowej „pików” termicznych. Grubość tego podłoża nie może jednak być zbyt duża, aby

nie zlikwidować sygnału gradientu temperatury. Z głowicy wychodzi tylko jeden sygnał, który jest poddany obróbce cyfrowej zgodnie z parametrami kalibracji. Wykorzystuje się tu efekt zależności tego sygnału kalorymetrycznego (ΔT) od masy próbki, ciepła przemiany fazowej oraz aktualnej temperatury. Wszystkie nieliniowości korygowane są numerycznie. Dzięki temu wyniki tą metodą w pełni przypominają wyniki otrzymane techniką DSC z kompensacją ciepła. Wniosek ten ilustruje Rysunek 5, na którym przedstawiono wyniki pomiarów nonanolanu 4-oktyloksy-4'-hydroksyazobenzenu (MP-8-9) obu metodami DSC. Wykres górny otrzymano za pomocą techniki DSC z kompensacją ciepła na przyrządzie PERKIN ELMER DSC7, a dolny zmierzony został techniką DSC z przepływem ciepła na przyrządzie METTLER TOLEDO DSC3. Praktycznie nie widać różnicy w jakości otrzymanych wyników. Obie metody identyfikują 6 przemian fazowych o tych samych parametrach (temperaturze oraz entalpii).



Rysunek 5. Termogramy nonanolanu 4-oktyloksy-4'-hydroksyazobenzenu (MP-8-9) otrzymane metodą kalorymetrii DSC z kompensacją ciepła (krzywa górna) oraz metodą kalorymetrii DSC z przepływem ciepła (krzywa dolna)

Figure 5. Thermograms of 4-octyloxy-4'-hydroxyazobenzene nonanoate (MP-8-9) obtained by DSC calorimetry with heat compensation (upper curve) and DSC calorimetry with heat flow (bottom curve)

1.5. RÓŻNICOWA MODULACYJNA KALORYMETRIA SKANINGOWA (MDSC)

Metoda ta jest najnowszą modyfikacją aparaturową ale również software-ową jaka przeniknęła w obecnym wieku do klasycznej aparatury DSC. Jej źródłem jest tzw. kalorymetria AC, którą wprowadził do współczesnej metodologii pomiarowej

Kraftmakher [36]. W swoich publikacjach przeglądowych [37, 38] podkreśla, że pomysł tych pomiarów powstał jeszcze w latach 20. w laboratorium Corbino [39], natomiast ze względu na ówczesny stan elektroniki rozwijanie tej metodologii nie było możliwe. Dopiero w latach 70. ubiegłego wieku w MIT, w oparciu o wcześniejsze wyniki Kraftmakhera, skonstruowano aparaturę pozwalającą tą techniką badać zagadnienia związane z krytycznością przemian fazowych [40–42]. W technice tej można było bardzo precyzyjnie mierzyć temperaturę oraz pojemności cieplne w pobliżu przemian fazowych co jest warunkiem niezbędnym do opisu przejść fazowych za pomocą indeksów krytycznych.

Istota metody jest następująca. Do bardzo cienkiej próbki (np. w postaci pastylki) przymocowuje się z jednej strony małą grzałkę, a z drugiej strony czuły termometr. Następnie do grzałki podłącza się sygnał zmienny o ściśle określonej częstotliwości. Eksperyment polega na pomiarze amplitudy zmian temperatury oraz jej fazy względem podawanego sygnału napięciowego. Z tych danych możemy precyzyjnie wyznaczyć pojemność cieplną tej próbki. Niestety dokładność zmniejsza się wraz z przybliżeniem się ku temperaturze przemiany fazowej, gdyż amplituda zmian temperatury jest odwrotnie proporcjonalna do pojemności cieplnej. Dlatego niekiedy w najbliższym otoczeniu przemiany fazowej zmienia się technikę pomiaru na podawanie ściśle określonej porcji energii i pomiarze przyrostu temperatury, podobnie jak w pomiarach kalorymetrii adiabatycznej [43]. W metodzie kalorymetrii AC częstość sygnału na grzałce dobiera się doświadczalnie, aby straty ciepła były minimalne. Aparatura pomiarowa w kalorymetrii AC była wytwarzana w wielu laboratoriach i nie jest komercyjną.

Technikę tę firmy komercyjne przeniosły do aparatury DSC tworząc tzw. metodę MDSC. Praktycznie wszystkie aparaty DSC mogłyby stosować tę technikę. Polega to na nałożeniu na liniowy wzrost temperatury głowicy sygnału zmiennego o małej amplitudzie. Wyniki uzyskiwane w tych pomiarach są bardzo mocno uzależnione od dodatkowego oprogramowania, co powoduje, że ta technika jest wciąż bardzo mało popularna [44].

Postęp w elektronice jest tak olbrzymi, iż obecnie produkowane są komercyjnie chipy, np. XEN-LCM2506, które są głowicą pomiarową do metody kalorymetrii AC znanej pod nazwą nanokalorymetrii. Dzięki temu można samemu skonstruować aparat do badań kalorymetrycznych w skali nano [45].

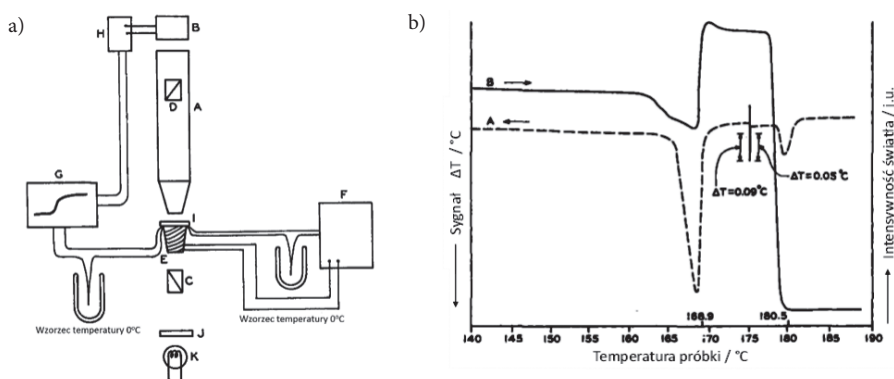
2. METODA OPTYCZNEJ MIKROSKOPII POLARYZACYJNEJ W BADANIACH PRZEMIAN FAZOWYCH

Jak już było wspomniane powyżej przemianom fazowym towarzyszą nie tylko anomalie termiczne, ale również zmiana struktury krystalicznej, która szczególnie dobrze widoczna jest w świetle spolaryzowanym. Obrazy takich tekstur można spotkać już w literaturze XIX-wiecznej. Przykładem może być zestaw dla ogromnej grupy kryształów związków organicznych opublikowany przez Lehmana

w 2-tomowym dziele *Molekular Physik* wydanym w latach 1988–1989, czyli przed erą badań rentgenowskich [46]. Wynika z nich, iż śledzenie zmian obrazów tekstur jest również dobrą metodą badania przemian fazowych. Wciąż najlepszym przyrządem optycznym jest oko ludzkie i stąd najczęściej stosowane obserwacje procesów topnienia za pomocą powszechnie stosowanego stolika Boetiusa. Jest to bardzo żmudna praca wymagająca cierpliwości i nie zawsze pozwalająca precyzyjnie wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego. Dlatego gdy tylko rozwój elektroniki osiągnął pewien poziom rozpoczęto poszukiwanie metod zastąpienia obserwacji pomiarami aparaturowymi.

2.1. ZASADY POMIARÓW METODĄ ANALIZY TERMOOPTYCZNEJ (TOA)

Automatyzację obserwacji procesów topnienia wprowadził Barrall II w latach 60-tych, w okresie powstawania metody DSC – z kompensacją ciepła [47–49]. Stosowana metoda była bardzo prosta i została przedstawiona na Rysunku 6a [47, 48]. Stolik grzewczy z regulacją temperatury oraz czujnikiem temperatury umieszczano w świetle mikroskopu polaryzacyjnego. Dodatkowo w wiązce światła wychodzącej z obiektywu mikroskopowego umieszczano fotodiodę. Oba sygnały wprowadzano na rejestrator x-y uzyskując termogram, czyli zależność temperaturową intensywności światła wychodzącego z próbki, opisujący procesy przejść fazowych. Taki termogram ilustruje Rysunek 6b [49].

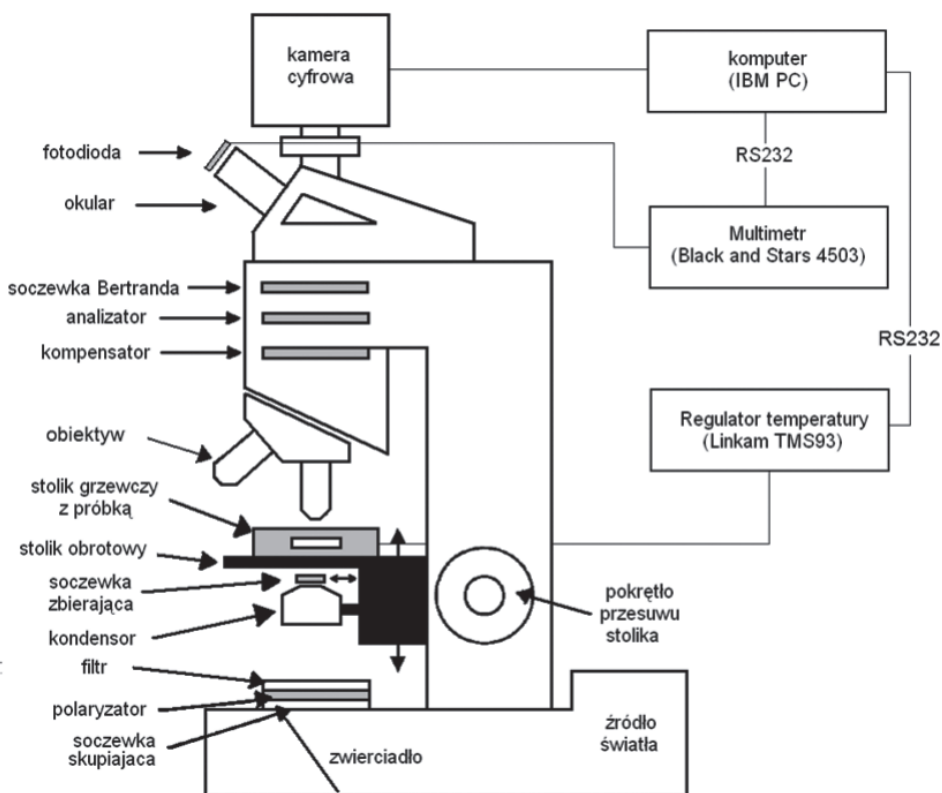


Rysunek 6. (a) Schemat aparatury Baralla II do badań termooptycznych (TOA). Mikroskop (A), fotokomórka (B), polaryzator (C), analizator (D), stolik grzewczy (E), regulator temperatury (F), rejestrator x-y (G), wzmacniacz fotokomórki (H), próbka (I), filtr (J), źródło światła (K) [49]. (b) Termogram TOA anizaldazyny wraz termogramem DTA wg Baralla II [49]

Figure 6. (a) Diagram of Barall II' apparatus for thermo-optic research (TOA). Microscope (A), photocell (B), polarizer (C), analyzer (D), heating table (E), temperature controller (F), recorder xy (G), photocell amplifier (H), sample (I), filter (J), the light source (K) [49]. (b) Thermogram of TOA anizaldazine with a DTA thermogram according to Barall II [49]

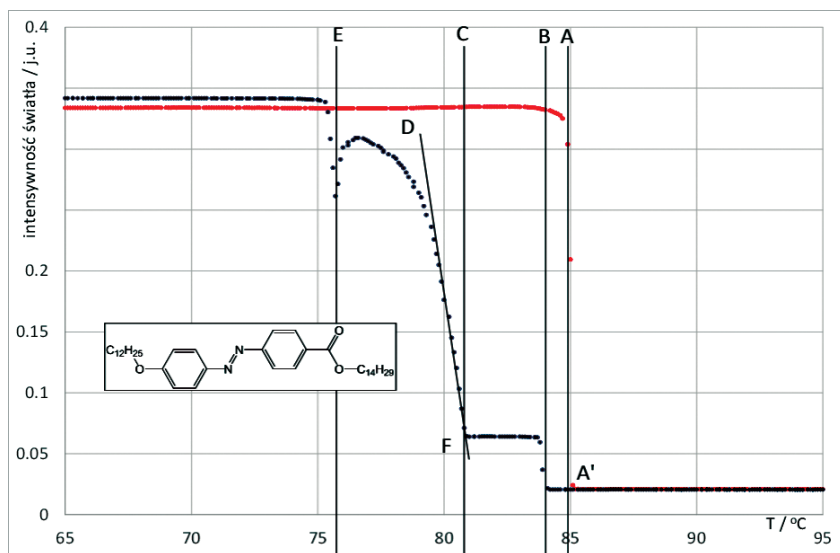
Postęp elektroniki pozwolił zastąpić rejestrator x-y komputerem, co w sposób radykalny ułatwiło rejestrację cyfrową wyników oraz umożliwiło stosowanie metod statystycznych do interpretacji obserwowanych procesów. Urządzenie do takich obserwacji było nawet produkowane komercyjnie jako dodatkowy osprzęt do stolika grzewczego typu Mettler F80. Metoda ta została również uznana za jedną z metod analizy termicznej i opisana w klasycznym dziele „Handbook of Calorimetry Vol. I” [50].

Obecnie technika ta jest stosowana w bardzo wielu laboratoriach ciekłokrystalicznych [52–55]. W szczególności w badaniach efektów elektrooptycznych faz ciekłokrystalicznych. Wiele takich pomiarów wykonano np. w laboratorium prof. Coles’a na Uniwersytecie w Manchester [51]. Obecnie w Polsce powszechnie tę technikę stosuje, jako metodę podstawową i komplementarną do DSC, laboratorium prof. Chruściela na Uniwersytecie Podlaskim [55] oraz Laboratorium Ciekłokrystaliczne na Uniwersytecie Wrocławskim [53].



Rysunek 7. Schemat budowy aparatury TOA stosowane w Laboratorium Ciekłych Kryształów na Uniwersytecie Wrocławskim [53, 62]

Figure 7. Construction diagram of TOA equipment used in the Laboratory of Liquid Crystals at the University of Wrocław [53, 62]



Rysunek 8. Termogram TOA (E)-4-((4'-dodecyloksyfenylo)diazenylo)benzoesanu tetradecylu
 Figure 8. TOA thermogram (E) tetradecyl 4-((4'-dodecylphenyl)diazenyl)benzoate

W dzisiejszych czasach zestaw do pomiarów TOA można zbudować w niezwykle prosty sposób (Rys. 7). Wymagany jest optyczny mikroskop polaryzacyjny (POM), stolik grzewczy z regulatorem temperatury oraz multimetr. Stolik grzewczy może być własnej konstrukcji lub komercyjny (np. LINKAM, METTLER, INSTEC). W światło mikroskopu możemy wprowadzić fotodiody (np. OSRAM BPW 21), którą podłączamy do multimetru cyfrowego. Multimetr ten jak również regulator temperatury stolika grzewczego łączymy z komputerem i za pomocą odpowiedniego oprogramowania rejestrujemy zależność temperaturową intensywności światła przechodzącego przez mikroskop. Schemat takiego zestawu stosowanego na Uniwersytecie Wrocławskim przedstawia Rysunek 7 [53], a typowy termogram Rysunek 8. Przedstawia on właściwości termiczne (E)-4-((4'-dodecyloksyfenylo)diazenylo)benzoesanu tetradecylu.

Rysunek 8 wyraźnie opisuje właściwości termiczne związku ciekłokrystalicznego o stosunkowo prostej budowie. Przede wszystkim wyraźnie widać, że występujące dwie mezofazy są monotropowe. Punkty czerwone opisują proces topnienia. Tylko 3 punkty przedstawiają moment współistnienia dwóch faz: krystalicznej i izotropowej. Ta zależność jest jedną z najważniejszych cech tej metody badawczej (TOA) i pozwala potwierdzić czystość badanego związku, w tym również brak śladów rozpuszczalnika. W metodzie tej możemy przyjąć, że związek jest rzeczywiście czysty, gdy różnica temperatur pomiędzy punktami A i A' zawiera się w przedziale 0,3 K. Najważniejszą cechą tej metody jest to, że te pomiary możemy przeprowadzać bez utraty dokładności mierzonego sygnału nawet przy niezwykle małych szybkościach „skanu temperatury” np. 0,2 K/min eliminując w ten sposób problemy

przewodnictwa ciepła. W technice tej jest możliwe również automatyczne wyznaczenie temperatury topnienia w postaci tzw. „onset”-u, powszechnie stosowanego w metodach DSC. Podczas chłodzenia (niebieskie punkty) wyraźnie widać, że około 1 K poniżej temperatury topnienia pojawia się pierwsza mezofaza, która została jednoznacznie zidentyfikowana metodą tekstur ciekłokrystalicznych (POM) jako faza smektyczna A. W tym przypadku niska wartość intensywności światła jest związana z powstaniem tzw. tekstury homeotropowej, czyli prostopadłego ułożenia molekuł względem powierzchni stolika, a równoległego względem padającej wiązki światła. Około 82°C pojawia się faza smektyczna C. Jest to bardzo często przejście II rodzaju, niewidoczne metodą DSC. Natomiast w tej geometrii pomiaru przemiana fazowa jest widoczna niezwykle wyraźnie. Liniowy wzrost intensywności jest związany z powstaniem tekstury smugowej, w miejsce homeotropowej, z pojawieniem się coraz większego kontrastu. Ten proces jest prawie liniowy i dobrze opisany linią DF na rysunku. Linia E przedstawia proces krystalizacji. Bardzo często ten proces nie jest tak ostry, ale zachodzi w pewnym zakresie temperatur. Widać wtedy wyraźnie tzw. front fazowy. Natomiast w przypadku faz przechłodzonych, będących w stanie metatrwałym, przejście do fazy krystalicznej, stabilnej termodynamicznie, odbywa się bardzo szybko co widzimy jako ostrą przemianę fazową.

W pomiarach tych nie jest istotna wartość obserwowanej intensywności światła, ale jej zmiana. Dlatego być może lepszym opisem byłoby rejestrowanie temperaturowej zależności pochodnej intensywności po temperaturze (podobnie jak w metodzie EPR). Nie wnosi to jednak istotnych danych w badaniu przemian fazowych. Nawet rejestracja zwykłej intensywności światła przechodzącego przez mikroskop polaryzacyjny jest wystarczająca do właściwej interpretacji sytuacji fazowej.

Należy jednak zauważyć, że dzięki powszechnemu zastosowaniu kamer cyfrowych w badaniach ciekłokrystalicznych przemian fazowych w literaturze obserwujemy próby stosowania technik statystycznej obróbki obrazu [56–59]. Bardzo ciekawe jest sprzężenie pomiaru termooptycznego (TOA) z jednoczesnym użyciem orientującego zmiennego pola elektrycznego. Taki eksperyment może być wykorzystany do badania polimorfizmu mezofaz [60, 61].

2.2. ZASTOSOWANIE METODY TOA W BADANIACH PROCESÓW TOPNIENIA

Metoda TOA charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- Pozwala dokładnie wyznaczyć temperaturę przemiany fazowej zarówno I rodzaju jak i II rodzaju pod warunkiem występowania wyraźnych zmian tekstury w świetle spolaryzowanym. Daje również możliwość automatyzacji tej procedury.
- Umożliwia badanie przemian fazowych przy bardzo małych szybkościach grzania i chłodzenia (w metodzie DSC ta procedura znacząco obniża wartość sygnału kalorymetrycznego).

- Umożliwia dokładnie wyznaczać zakres występowania faz wąskozakresowych (np. $\Delta T=1^\circ\text{C}$) poprzez obniżenie szybkości skanu do $1^\circ\text{C}/\text{min}$ oraz niżej. Nie jest to możliwe w metodzie DSC.
- Daje możliwość badania (przy odpowiedniej geometrii tekstury) mezogenych przejść fazowych, również tych II rodzaju, niewidocznych metodami kalorymetrii DSC (np. SmA-SmC przy teksturze homeotropowej).
- Pozwala dokładnie wyznaczyć zakres obszaru dwufazowego, co umożliwia automatyzację określania rzeczywistej temperatury przemiany fazowej jak również określenia czystości badanego związku.
- Podstawową wadą tej metody jest brak powtarzalności wartości sygnału (intensywność przechodzącego światła) dla tej samej substancji w innej celce pomiarowej.

PODSUMOWANIE

Metoda termooptyczna (TOA) jest niezwykle przydatną metodą szybkiej rejestracji (i często identyfikacji) przemian fazowych w fazie skondensowanej. Przy codziennym, rutynowym jej stosowaniu staje się niezwykle cenna, w szczególności w badaniach faz ciekłokrystalicznych. Najważniejsze, że jest to metoda komplementarna do stosowanych powszechnie w tym celu metod kalorymetrycznych (głównie metod DSC). Ponieważ w badaniach przemian fazowych najczęściej dany proces chcielibyśmy zrozumieć pod kątem mechanizmu pojawiającego się zjawiska, dlatego tę metodę (TOA) możemy traktować jako komplementarny do metody kalorymetrycznej DSC sposób potwierdzenia obecności przemiany fazowej. Na podstawie tych dwóch metod możemy projektować dalsze metody badań, często dużo bardziej czasochłonne lub wymagające znacznie większej ilości badanego materiału.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2003.
- [2] P. Ehrenfest, Proc. Acad. Sci. Amsterdam., 1933, **36**, 153.
- [3] I.P. Bazarow, W.W. Kondarenko, Zh. Phys.Khim., 1996, **70(7)**, 1198.
- [4] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna I*, PWN, Warszawa 2005.
- [5] *Fizyka chemiczna*, J. Janik (Red.), PWN, Warszawa 1989.
- [6] G. Friedel, Ann. de Phys. 1922, **18**, 273.
- [7] G. Floudas, M. Paluch, A. Grzybowski, K.L. Ngai, *Molecular dynamics of glass-forming systems. Effects of pressure*, Springer Verlag, Berlin 2011.
- [8] J.V. Selinger, *Introduction to the theory of soft matter. From ideal gases to liquid crystals*, Springer Verlag, Berlin 2016.
- [9] J. Šesták, J.J. Mareš, P. Hubík, *Glassy, amorphous and nano-crystalline materials*, Vol. 8., *Thermal physics, analysis, structure and properties*, Springer, Dordrecht 2011.
- [10] A.R. Ubbelohde, *Molten state of matter: Melting and crystal structure*, Wiley, Chichester 1978.

- [11] F.O. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
- [12] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462.
- [13] M. Barón, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 845.
- [14] W. Świętosławski, *Chemija fizyczna*, T. 3, *Termochemija*, Trzaska, Evert & Michalski, Warszawa 1928.
- [15] W. Świętosławski, *Microcalorimetry*, Reinhold Publ. Corp., New York 1946.
- [16] O. Kubaschewski, E.L.I. Evans, C.B. Alock, *Metallurgical thermochemistry*, 4th ed., rev., Pergamon Press, Oxford 1967.
- [17] W. Zielenkiewicz, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **91(2)**, 663.
- [18] W. Zielenkiewicz, E. Margas, *Theory of calorimetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2002.
- [19] T.W. Richards, L.J. Henderson, G.S. Forbes, *Proc. Am. Acad. Soc.*, 1905, **41**, 11.
- [20] T.W. Richards, L.J. Henderson, G.S. Forbes, *Z. Phys. Chem.*, 1905, **52**, 560.
- [21] W. Nernst, *Ann. Phys.*, 1911, **341**, 395.
- [22] J. Mayer, T. Waluga, Report No 750.PL, IFJ, Kraków, 1971.
- [23] T. Grzybek, J.A. Janik, J. Mayer, G. Pytasz, M. Rachwalska, T. Waluga, *Phys. Status Solidi A*, 1973, **16**, K165.
- [24] Z. Biegański, B. Staliński, *Fizyka i chemia ciała stałego: wybrane zagadnienia*, (Red. B. Staliński), Zakład Narodowy im. Ossolinskich, Wrocław 1977.
- [25] Z. Biegański, *Phys. Chem.*, 1972, **76(11)**, 1183.
- [26] Z.-C. Tan, G.-Y. Sun, Y.-J. Song, L. Wang, J.-Rn. Han, Y.-S. Liu, M. Wang, *D. Thermochim. Acta*, 2000, **352-353**, 247.
- [27] Y. Yamamura, T. Murakoshi, S. Iwagaki, N. Osiecka, H. Saitoh, M. Hishida, Z. Galewski, M. Masalska-Arodź, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 19434.
- [28] P. Debye, *Ann. Phys.*, 1912, **39**, 789.
- [29] H.L. Le Chatelier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1887, **104**, 1443.
- [30] W.C. Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Engn.*, 1899, 35.
- [31] S.L. Boersma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, **38**, 281.
- [32] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, Mettler, Toledo 2009.
- [33] E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Anal. Chem.*, 1964, **36(7)**, 1233.
- [34] M.J. O'Neill, *Anal. Chem.*, 1964, **36(7)**, 1238.
- [35] M.J. O'Neill, *Anal. Chem.*, 1966, **38(10)**, 1331.
- [36] Y.A. Kraftmakher, *Zh. Prikl. Mekhan. Tekhn. Fiz.*, 1962, **5**, 176.
- [37] Y.A. Kraftmakher, *Modulation calorimetry: theory and applications*, Springer, Berlin 2004.
- [38] Y.A. Kraftmakher, *Modulation calorimetry and related techniques*, Elsevier, Amsterdam 2002.
- [39] O.M. Corbino, *Phys. Z.*, 1910, **4**, 13.
- [40] P.F. Sulliva, G. Seidel, *Phys. Rev.*, 1968, **173**, 679.
- [41] J.D. Baloga, C.W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.*, 1977, **48**, 105.
- [42] J.M. Viner, D. Lamey, C.C. Huang, *Phys. Rev.*, 1983, **A28**, 2433.
- [43] H. Yao, K. Ema, C.W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69(1)**, 172.
- [44] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer Verlag, Berlin 2005.
- [45] J. Lerchner, A. Wolf, G. Wolf, V. Baier, E. Kessler, M. Nietzsche, M. Krugel, *Thermochim. Acta*, 2006, **445**, 144.
- [46] O. Lehmann, *Molekular Physik*, 2 Bde, Leipzig, 1888-89.
- [47] E.M. Barrall II, E.J. Gallegos, *J. Polym. Soc.*, 1967, **A-2(5)**, 113.
- [48] E.M. Barrall II, J.F. Johnson, *Thermochim. Acta*, 1972, **5(1)**, 41.
- [49] E.M. Barrall II, R.S. Porter, J.F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1967, **3**, 103.
- [50] H.G. Wiedemann, S. Felder-Casagrande, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 1, M.E. Brown (Red.), Elsevier, Amsterdam 2003.

- [51] H.J. Coles, R. Simon, *Recent Advances in Liquid Crystals*, L.L. Chapoy (Red.), Elsevier, Amsterdam 1984.
- [52] A. Saipa, F. Giesselmann, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 347.
- [53] J. Godzwon, Z. Galewski, *Metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych*, J. Chruściel, A. Szytuła, W. Zając (Red.), Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.
- [54] Z. Galewski, H.J. Coles, *J. Mol. Liq.*, 1999, **79**, 77.
- [55] J. Chruściel, S. Zalewski, M.D. Ossowska-Chruściel, A. Filiks, A. Rudzki, *Komplementarne metody badań przemian fazowych*, E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli (Red.), Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2006.
- [56] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gouri Shankara Eao, Ha Sie Tiong, S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 695.
- [57] S. Sreehari Sastry, K. Mallika, B. Gouri Shankara rao, Ha Sie Tiong, S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 415.
- [58] J. Strauss, A. Hoischen, H.S. Kitzerow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, **439**, 281.
- [59] N. Osiecka, Z. Galewski, M. Massalska-Arodź, *Thermochim. Acta*, 2017, **655**, 106.
- [60] H. Orlikowska, S. Bartkiewicz, *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 2016, **3**, 135.
- [61] H. Orlikowska, A. Sobolewska, A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, *Liq. Cryst.*, 2017, **44(7)**, 1157.
- [62] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2003.

Praca wpłynęła 8 kwietnia 2019 roku

**KATALIZATORY PALLADOWE IMMOBILIZOWANE
W MATERIAŁACH TYPU MOF AKTYWNE
W REAKCJACH UWODORNIENIA**

**PALLADIUM CATALYSTS IMMOBILIZED
IN MOF MATERIALS ACTIVE
IN HYDROGENATION REACTIONS**

Adam W. Augustyniak, Anna M. Trzeciak*

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: anna.trzeciak@chem.uni.wroc.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Właściwości katalityczne $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$
2. Synteza katalizatorów M@MOF
3. Katalizatory dwufunkcyjne
4. Nanocząstki palladu immobilizowane w materiałach typu MOF
5. Zastosowanie katalizatorów Pd@MOF w przemysłowych reakcjach uwodornienia

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Anna Trzeciak jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora uzyskała w 1981 r., na podstawie rozprawy „Struktura i aktywność katalityczna kompleksów metali w reakcjach rozkładu wodoronadtlenków” wykonanej pod opieką profesora Józefa J. Ziółkowskiego. W roku 1991 uzyskała stopień doktora habilitowanego, w roku 2000 tytuł profesora, od 2006 roku jest zatrudniona na stanowisku profesora zwyczajnego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jej specjalnością naukową jest chemia koordynacyjna i kataliza z udziałem związków metali, w tej dziedzinie opublikowała ponad 160 prac. Wypromowała 53 magistrów i 10 doktorów. Jest kierownikiem Zespołu badawczego Katalizy Homogenicznej.



 <https://orcid.org/0000-0002-4388-2109>

Dr Adam Augustyniak w roku 2010 ukończył studia na kierunku chemii środowiska na Uniwersytecie Wrocławskim. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej. Obecnie pracuje jako adiunkt w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Głównym tematem jego zainteresowań naukowych jest synteza sieci metaliczno-organicznych MOF oraz ich wykorzystanie w katalizie.



 <https://orcid.org/0000-0003-1963-3978>

ABSTRACT

Palladium immobilized in metal-organic frameworks (MOF) exhibit promising catalytic properties in hydrogenation of different unsaturated substrates. Due to the specific porous and crystalline structure MOFs can contribute in bonding and activation of organic substrates, increasing catalytic efficiency of Pd@MOF composites. The superior tunability of MOFs structures enables to design highly selective catalysts for hydrogenation of different substrates, such as olefins, esters, ketones, alcohols or alkynes. Due to the synergistic effects of palladium and MOF not only high activity but also high selectivity can be achieved.

The article presents representative examples of MOF-based palladium catalysts for hydrogenation to illustrate perspectives, also technological, of their application.

Keywords: metal-organic frameworks, catalysis, palladium, hydrogenation, reaction selectivity

Słowa kluczowe: sieci metaliczno-organiczne, kataliza, pallad, uwodornienie, selektywność

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

MOF	– ang. <i>Metal Organic Framework</i>
XAS	– ang. <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XRD	– ang. <i>X-Ray Diffraction</i>
MIL	– ang. <i>Material of Institut Lavoisier</i>
ZIF	– ang. <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>
UiO	– ang. <i>University of Oslo</i>
PVP	– poliwinylpirolidon
TTACP	– tetratio-azacyklopentadekan

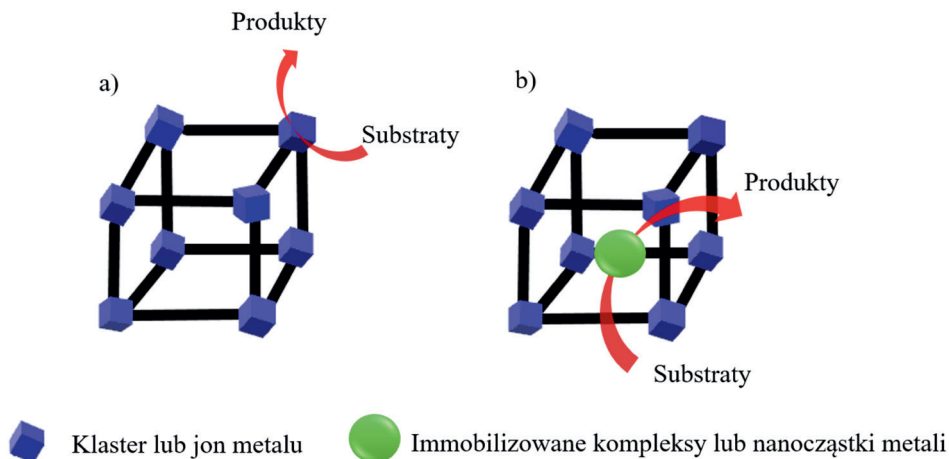
WPROWADZENIE

Sieci metaliczno-organiczne typu MOF (ang. *Metal Organic Frameworks*) są to krystaliczne i porowate trójwymiarowe polimery koordynacyjne, zbudowane z jonów metali, lub częściej ich klastrów połączonych ze sobą wiązaniem koordynacyjnym za pośrednictwem organicznego liganda [1–4]. W strukturze sieci metaliczno-organicznych MOF znajdują się dwa centralne elementy budulcowe, którymi są węzły i łączniki. Węzłami są zwykle klastry lub jony metali przejściowych, metali głównych (np. Al, Sn) lub lantanowców [5]. Łącznikami mogą być związki organiczne (ligandy) posiadające co najmniej dwie grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z jonami metalu „na obu końcach” [1, 2]. Do syntezy sieci typu MOF najczęściej używane są związki zawierające grupy karboksylowe, sulfonowe i fosfonowe, a także imidazolowe czy pirazolowe [6].

W porównaniu do innych materiałów porowatych, jak zeolity, krzemionka czy węgle aktywne, materiały typu MOF wykazują szereg charakterystycznych cech ważnych z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań. Wśród tych cech warto wymienić dużą powierzchnię właściwą, dużą objętość porów czy niską gęstość [7], które otwierają możliwości wykorzystania związków typu MOF w katalizie. Duża powierzchnia właściwa wynosząca często ponad 1000 m²/g, i znaczna objętość porów ułatwiają dyfuzję substratów do centrów katalitycznie aktywnych, co może zwiększać efektywność reakcji. Duży potencjał materiałów typu MOF jako nośników katalizatorów metalicznych wiąże się z szerokimi możliwościami ich modyfikacji strukturalnych poprzez zmianę rozmiaru porów i kształtowanie otoczenia chemicznego centrów aktywnych wewnątrz porów dzięki doborowi odpowiednich bloków budulcowych lub modyfikacje post-syntetyczne. Obecność porów o odpowiednich rozmiarach i charakterze chemicznym umożliwia związanie kompleksów metali wewnątrz struktury MOF, o ile pozwalają na to rozmiary ich cząsteczek. Ponadto, używając materiał o wielkości porów dobranej do rozmiarów substratów reakcji katalitycznej można sterować jej selektywnością [3]. W tym miejscu warto zauważyć, że struktura związków typu MOF jest znacznie bardziej elastyczna w porównaniu do zeolitów czy tlenków metali. Oznacza to, że materiały typu MOF po zaadsorbowaniu cząsteczek związku chemicznego mogą się kurczyć lub rozszerzać [9, 10]. Kolejną cechą, która może decydować o potencjalnej przydatności związków typu MOF w katalizie jest ich homochiralność, co otwiera możliwość rozwijania heterogenicznej katalizy asymetrycznej [11]. Ponadto, wpływ na aktywność katalityczną mogą mieć grupy funkcyjne ligandów, jako miejsca koordynacji aktywnych katalitycznie jonów metali lub nanocząstek metali.

Reakcja katalityczna z udziałem związków typu MOF jako nośników katalizatorów metalicznych może przebiegać na dwa sposoby przedstawione schematycznie na Rysunku 1. W pierwszym przypadku za aktywność katalityczną odpowiadają jony metali (lub klastry) obecne w węzłach polimeru koordynacyjnego MOF (Rys. 1a). Drugą, częściej spotykaną możliwością, jest immobilizowanie kompleksów metali

lub nanocząstek metali (Rys. 1b) wewnątrz struktury związku typu MOF lub na jego powierzchni [12].

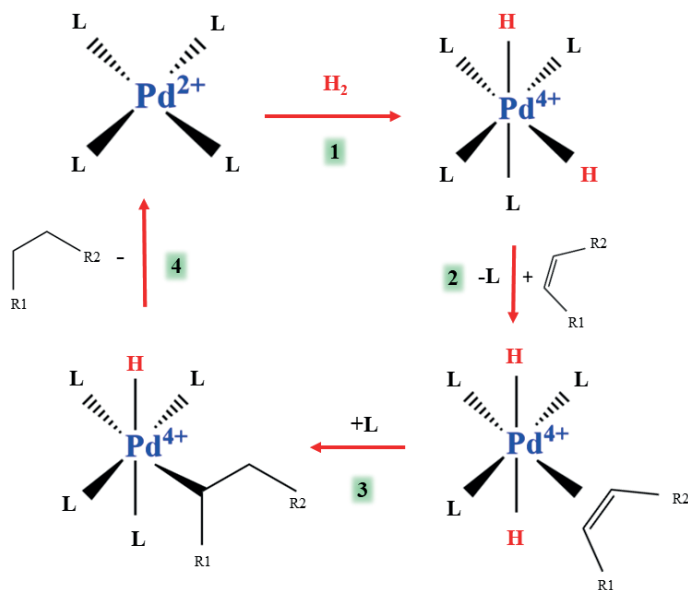


Rysunek 1. Centra aktywne katalitycznie w polimerach koordynacyjnych MOF

Figure 1. Catalytic centers in MOF polymers

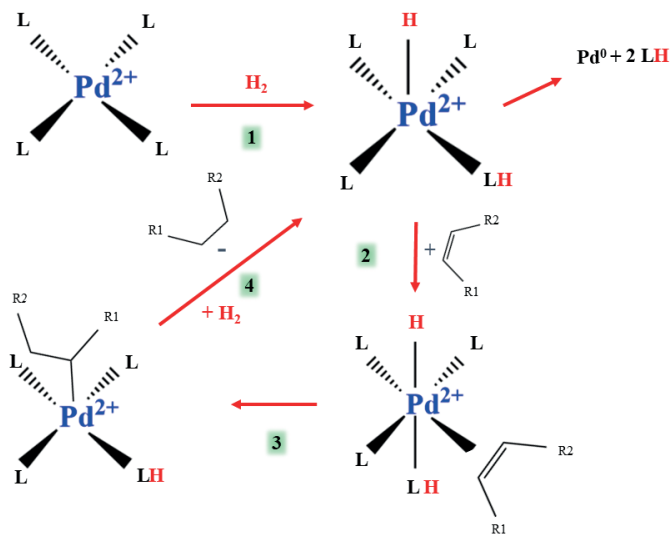
1. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE $[\text{Pd}(2\text{-PYMO})_2]_n$

Przykładem związku typu MOF, w którym reakcja katalityczna przebiega na węzle metalicznym jest związek $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ gdzie 2-pymo (pymo = jon 2-piry-midynolanowy) jest ligandem, w którym atomy azotu koordynują do jonu Pd^{2+} tworząc trójwymiarową porowatą strukturę [13]. W 2007 r. w zespole Cormy przeprowadzono reakcję uwodornienia 1-oktenu, stosując $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ jako katalizator i uzyskano 99% konwersję substratu z 59% selektywnością do n-oktanu w czasie 40 min. Drugim produktem reakcji był 2-okten, utworzony w wyniku izomeryzacji 1-oktenu. Zastosowanie cyklododekenu jako drugiego substratu w reakcji uwodornienia pozwoliło na pokazanie zależności między wielkością substratu a jego reaktywnością. Cyklododeken nie ulegał reakcji uwodornienia, co doprowadziło autorów do wniosku, że jest on zbyt duży aby dostać się do wnętrza struktury $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$. Tym samym założono, że aktywne centra palladowe są zlokalizowane wewnątrzporów. [14] Dalsze badania nad mechanizmem reakcji uwodornienia przedstawił w 2012 roku Klemm [15, 16]. Rozwazał on dwie możliwe drogi reakcji, różniące się mechanizmem aktywacji cząsteczki H_2 , odpowiednio homolitycznym lub heterolitycznym. W pierwszym przypadku utleniająca addycja cząsteczki H_2 do palladu prowadzi do utworzenia diwodorkowego kompleksu Pd^{4+} (1) (Rys. 2) do którego koordynuje alken (2). Po tym etapie następuje migracyjna insercja i utworzenie kompleksu alkilowego oraz ponowna koordynacja liganda (3). W wyniku redukcyjnej eliminacji następuje odszczepienie cząsteczki produktu i powrót do pierwotnej formy Pd^{2+} katalizatora (4).



Rysunek 2. Mechanizm reakcji uwodornienia alkenu katalizowanej przez $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ z homolitycznym rozszczepieniem wodoru

Figure 2. Mechanism of alkene hydrogenation catalyzed by $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ with homolytic splitting of H_2 .



Rysunek 3. Mechanizm reakcji uwodornienia alkenu katalizowanej przez $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ z heterolitycznym rozszczepieniem wodoru.

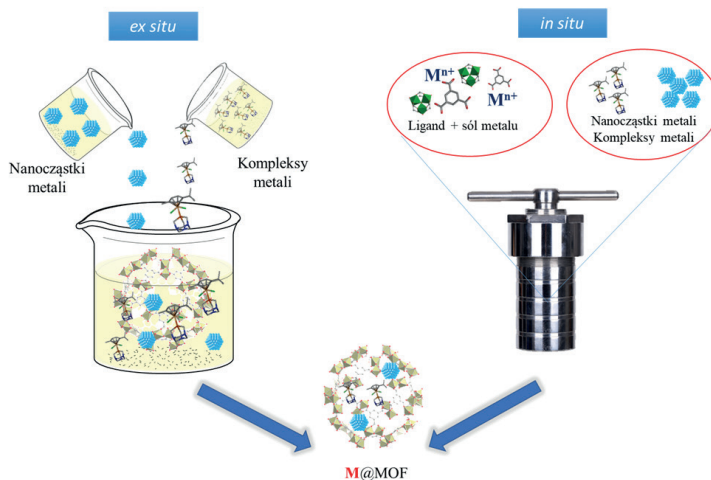
Figure 3. Mechanism of alkene hydrogenation catalyzed by $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ with heterolytic splitting of H_2 .

Mechanizm oparty na heterolitycznym rozczepieniu cząsteczki H_2 (Rys. 3) zakłada, że po związaniu cząsteczki H_2 wiązanie H-H zostaje rozerwane w ten sposób, że ligand ulega protonacji i powstaje monowodorkowy kompleks Pd^{2+} (1). Następnie ma miejsce przyłączenie alkeny i migracyjna insercja (2–3). W końcowym etapie katalizator przyłącza drugą cząsteczkę wodoru, następuje usunięcie alkanu ze sfery koordynacyjnej i odtwarza się wodorkowy kompleks Pd^{2+} (4).

W celu uzyskania bardziej szczegółowych danych dotyczących mechanizmu reakcji uwodornienia oraz aktywnej formy palladu przeprowadzono pomiary *in situ* za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*) wspomagane przez pomiary dyfraktometrii proszkowej XRD (ang. *X-ray Powder Diffraction*) oraz spektroskopii w podczerwieni IR (ang. *infrared spectroscopy*). Stwierdzono, że ligand pymo ulega protonowaniu już po 30 min ekspozycji na H_2 . Później, w ciągu 3 h następuje stopniowe uwodornienie pierścienia aromatycznego liganda. Redukcja Pd^{2+} do Pd^0 w węźle $[Pd(2-pymo)_2]_n$ rozpoczyna się po ok. 3–5 h działania H_2 , co może wskazywać na to, że jest ona indukowana uwodornieniem i protonowaniem liganda. Równocześnie ma miejsce zniszczenie struktury związku MOF jednak układ jest nadal aktywny katalitycznie dzięki obecności nanocząstek Pd^0 . Dlatego po dłuższym czasie, 4 h, cyklodeken także ulega uwodornieniu. Tym samym destrukcja struktury $[Pd(2-pymo)_2]_n$ powoduje zanik obserwowanej początkowo selektywności związanej z rozmiarem porów i substratów. Uwodornienie 1-oktenu następuje prawdopodobnie na centrach Pd^{2+} , ponieważ pierwsze formy Pd^0 są identyfikowane dopiero po zakończonej reakcji uwodornienia. Nie udało się jednak zidentyfikować kompleksów wodorkowych Pd^{4+} stosując pomiary XAS, prawdopodobnie ze względu na ich niskie stężenia.

2. SYNTEZA KATALIZATORÓW M@MOF

W literaturze można znaleźć wiele przykładów, w których porowaty materiał typu MOF spełnia rolę nośnika katalizatora metalicznego [17, 18]. Znane są różne metody immobilizacji związków metali na materiałach typu MOF, które pozwalają otrzymać kompozyty M@MOF. Można tu wyróżnić metodę *ex situ* polegającą na impregnacji związków typu MOF kompleksami metali lub nanocząstkami metali. Druga metoda, *in situ*, polega na tworzeniu materiału typu MOF z prekursorów w roztworze, w którym znajduje się katalizator w postaci kompleksu metalu lub nanocząstek. W tym miejscu warto podkreślić, że nanocząstki metalu mogą również powstać *in situ* zarówno w trakcie syntezy kompozytu jak również podczas reakcji katalitycznej.



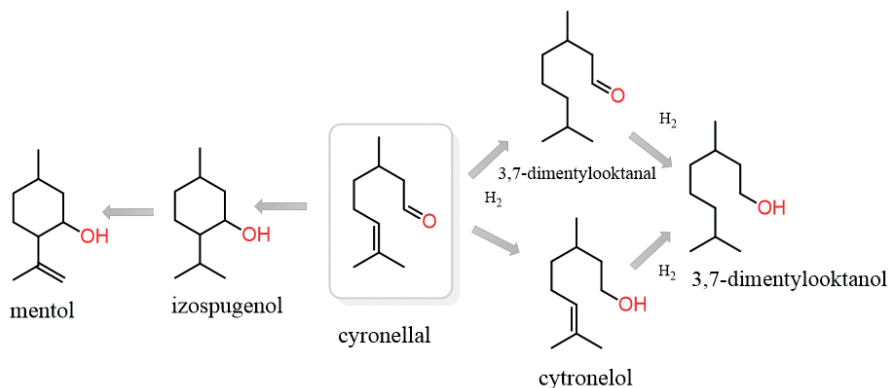
Rysunek 4. Sposoby syntezy materiałów kompozytowych typu M@MOF

Figure 4. Methods of synthesis of M@MOF composites

3. KATALIZATORY DWUFUNKCYJNE

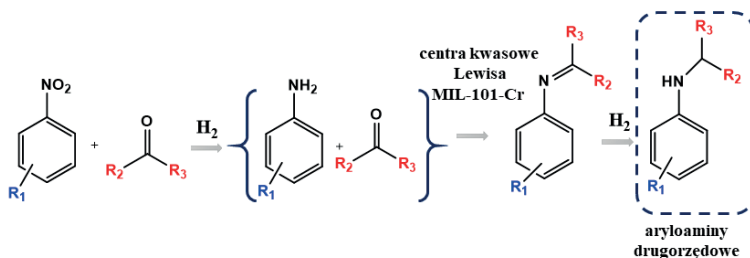
Atrakcyjną cechą katalizatorów immobilizowanych na materiałach typu MOF jest ich potencjalna dwufunkcyjność, która umożliwia równoczesną aktywację dwóch substratów. Przykładem takiego katalizatora jest Pd@MIL-101, zastosowany do syntezy ketonu metylo-izobutyloвого z acetonu i H_2 [19]. Wykonanie syntezy ketonu w jednym etapie było możliwe dzięki połączeniu funkcji kwasu Lewisa, którą pełnił MIL-101 z aktywnością nanocząstek Pd^0 w reakcji uwodornienia.

Zastosowanie dwufunkcyjnego katalizatora Pd@MIL-101 zawierającego nienasycone koordynacyjnie centra o charakterze kwasu Lewisa (Cr^{3+}) oraz nanocząstki Pd^0 umożliwiło opracowanie jednoetapowej transformacji cytronellalu do mentolu (Rys. 5) [20]. Pierwszy etap reakcji prowadzony w atmosferze N_2 , polegał na cyklizacji cytronellalu do izospugenolu i nie wymagał obecności palladu. Materiał typu MOF, Cr^{3+} -MIL-101, umożliwiał wykonanie cyklizacji, chociaż reakcja była wolniejsza niż w obecności kompozytu Pd@MIL-101. Drugi etap wymagał atmosfery H_2 oraz udziału palladu jako katalizatora uwodornienia wiązania $C=C$. Warto zauważyć, że zastosowanie H_2 od początku reakcji powodowało spadek selektywności do mentolu, zamiast którego powstawał głównie 3,7-dimetylooktanol (Rys. 5). Można to wyjaśnić większą szybkością uwodornienia wiązań $C=C$ i $C=O$, podczas gdy izomeryzacja przebiegała w tych warunkach wolniej.



Rysunek 5. Schemat reakcji cyklizacji oraz uwodornienia cytronelalu
 Figure 5. Scheme of the cyclization and hydrogenation reactions of citronellal

Dwufunkcyjny katalizator Pd@MIL-101 użyto w wieloetapowej syntezie tandemowej, w której substratami były związki nitrowe a produktami drugorzędowe aryloaminy (Rys. 6) [21]. Zaletą opracowanej metody było współdziałanie w reakcji uwodornienia kwasowości Lewisa materiału MIL-101 i aktywności katalitycznej nanocząstek Pd⁰. Katalizator dwufunkcyjny okazał się lepszy niż katalizatory palladowe osadzone na nośnikach o znikomej kwasowości, takich jak węgiel aktywny czy Al₂O₃.

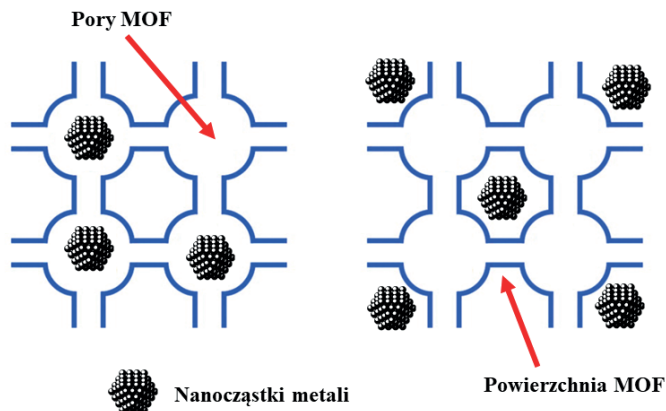


Rysunek 6. Tandemowa synteza aryloamin
 Figure 6. Tandem synthesis of arylamines

4. NANOCZĄSTKI PALLADU IMMOBILIZOWANE W MATERIAŁACH TYPU MOF

Do tej pory dużo zastosowań w katalizie znalazły układy zawierające nanocząstki metali związane z materiałem typu MOF (*nanocząstki metalu@MOF*), które można podzielić na dwie grupy [22]. Pierwszą grupę stanowią kompozyty, w których średnica nanocząstek jest większa niż rozmiar porów materiału typu MOF i są one osadzone na powierzchni polimeru. W drugiej grupie układów wielkość nanocząstek jest dopasowana do rozmiaru

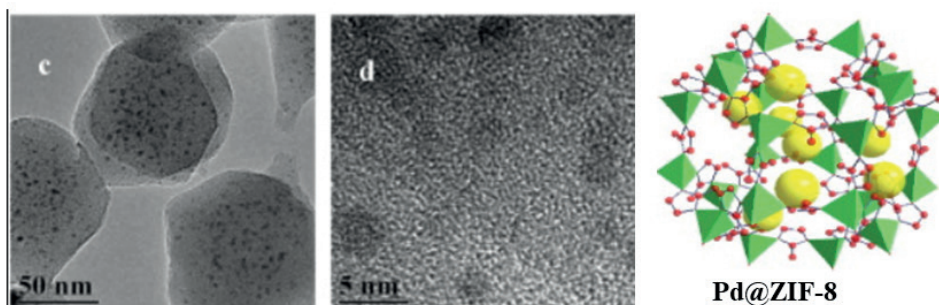
porów materiału typu MOF i znajdują się one wewnątrz porowatej struktury polimeru (Rys. 7).



Rysunek 7. Rodzaje kompozytów typu *nanocząstki metalu@MOF*
Figure 7. Examples of metal nanoparticles@MOF composites

Na aktywność i selektywność takich układów katalitycznych mogą wpływać różne czynniki, takie jak wielkość, kształt, dyspersja oraz położenie nanocząstek metalu, a także charakter i budowa samego nośnika.

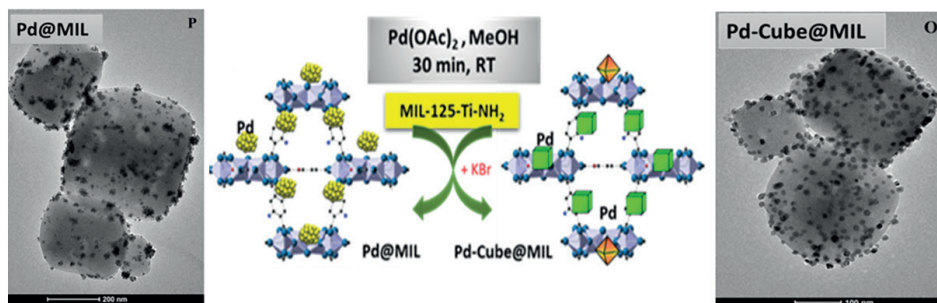
Przykładem katalizatora, w którym nanocząstki Pd są związane wewnątrz porów jest katalizator Pd@ZIF-8 (ang. *Zeolitic imidazolate framework*) [23]. Synteza tego kompozytu przeprowadzona była w roztworze prekursorów materiału typu MOF i wcześniej przygotowanych nanocząstek palladu stabilizowanych PVP. Co ważne, nanocząstki palladu w trakcie syntezy znalazły się wewnątrz porów, co bardzo często jest niemożliwe dla wstępnie przygotowanych nanocząstek ze względu na ich większy rozmiar w stosunku do wielkości porów związku MOF. Pd@ZIF-8 okazał się dobrym katalizatorem reakcji redukcji *p*-nitrofenolu do *p*-aminofenolu co może być związane z bardzo dobrą dyspersją nanocząstek palladu znajdujących się w porach ZIF-8 (Rys. 8).



Rysunek 8. Obrazy TEM nanocząstek palladu immobilizowanych w ZIF-8
Figure 8. TEM pictures of the Pd nanoparticles immobilized in ZIF-8

Pd@MOF-5 jest przykładem katalizatora, w którym nanocząstki palladu znajdują się na powierzchni związku typu MOF [24]. Aktywność katalityczną tego materiału sprawdzono w reakcji uwodornienia cynamonianu etylu. Interesujące jest to, że badania sorpcji N_2 wykazały utratę porowatości już po pierwszym użyciu katalizatora, który mimo to wykazywał większą aktywność w kolejnych 2 cyklach niż w pierwszym. Można wnioskować, że nanocząstki palladu prawdopodobnie nie znajdują się wewnątrz porów MOF-5, a są związane na jego powierzchni.

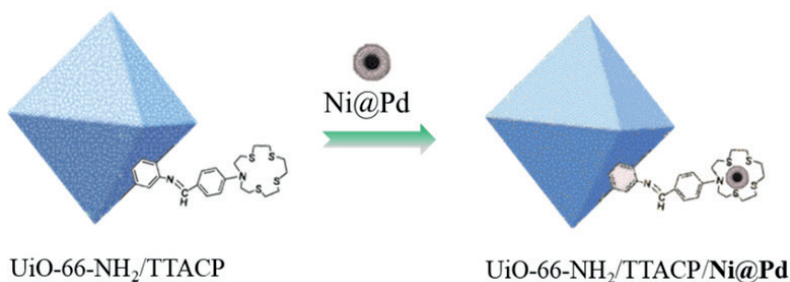
W naszej grupie badawczej opracowano katalizatory oparte na związku MOF tytanu(IV), MIL-125-Ti-NH₂ (MIL= ang. *Material of Institut Lavoisier*) oraz nanocząstkach palladu (Rys. 9) [25].



Rysunek 9. Schemat syntezy i obrazy TEM nanocząstek palladu immobilizowanych w MIL-125-Ti-NH₂
 Figure 9. Scheme of the synthesis and TEM pictures for the Pd nanoparticles immobilized in MIL-125-Ti-NH₂

Syntezę prowadzono w łagodnych warunkach, a dodatek KBr pozwolił otrzymać nanocząstki palladu o regularnych kształtach kubicznych (Rys. 9). Badania aktywności katalitycznej tych związków pokazały, że szybkość reakcji redukcji *p*-nitrofenolu zależy od morfologii nanocząstek palladu. Dla nanocząstek o kształtach kubicznych uzyskano wyższe stałe szybkości niż dla nanocząstek o mniej zdefiniowanych kształtach. Większa aktywność katalizatora zawierającego kubiczne nanocząstki Pd spowodowana jest prawdopodobnie większą powierzchnią aktywną Pd⁰, co zostało potwierdzone eksperymentalnie za pomocą pomiaru chemisorpcji CO. Ważnym rezultatem przedstawionych badań jest stwierdzenie, że katalizatory na bazie MOF zawierające nanocząstki Pd można otrzymać w łagodnych warunkach. Ponadto, stosując odpowiednie czynniki modyfikujące można wpływać na kształt nanocząstek, a w konsekwencji także na ich aktywność katalityczną.

Katalizator bimetaliczny zawierający nanocząstki Pd i Ni otrzymano wykorzystując jako nośnik związek UiO-66-NH₂ (*UiO* = *University of Oslo*) funkcjonalizowany tetratio-azacyklopentadekanem (TTACP) (Rys.10) [26]. Funkcjonalizacja była możliwa dzięki obecności grup N-H na powierzchni nośnika, a cykliczny ligand, znajdujący się na zewnątrz struktury związku MOF posłużył do immobilizacji nanocząstek palladu i niklu o strukturze typu rdzeń-otoczek (ang. *Core-shell*).

Rysunek 10. Schemat syntezy kompozytu $\text{UiO-66-NH}_2/\text{TTACP/Ni@Pd}$ Figure 10. Scheme of $\text{UiO-66-NH}_2/\text{TTACP/Ni@Pd}$ composite synthesis

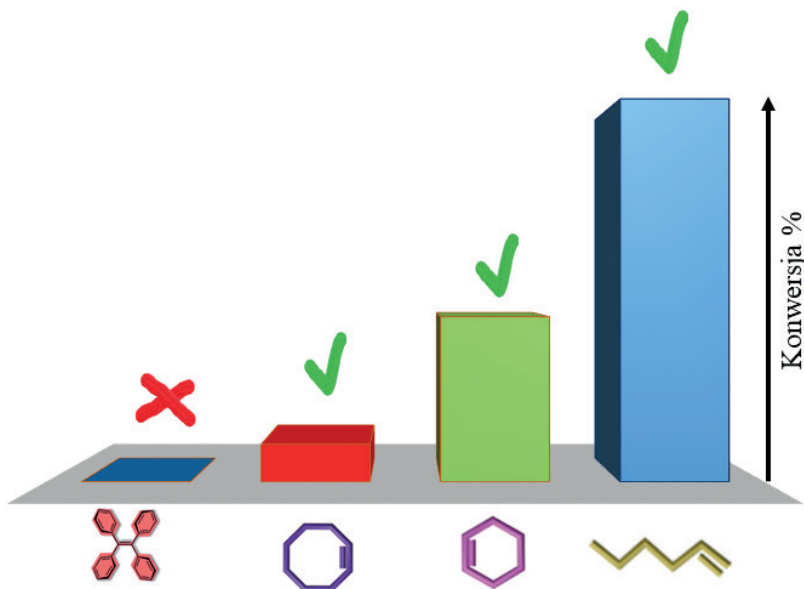
Aktywność katalityczną $\text{UiO-66-NH}_2/\text{TTACP/Ni@Pd}$ badano w reakcji redukcji 4-nitrofenolu i 2-nitroaniliny do odpowiednich związków aminowych, stosując NaBH_4 jako donor wodoru. Parametry kinetyczne pokazały, że stała szybkości reakcji dla tego katalizatora ($k = 0,0142 \text{ s}^{-1}$) jest większa niż dla większości badanych wcześniej katalizatorów. Dodatkową zaletą są właściwości magnetyczne katalizatora związane z obecnością niklu, które ułatwiają jego wydzielenie z mieszaniny reakcyjnej przy pomocy zwykłego magnesu. Reakcję z tą samą próbką katalizatora powtórzono dziesięciokrotnie, bez znaczącego spadku konwersji. Zgodnie z zaproponowanym schematem aktywacji substratów na powierzchni katalizatora, kluczowym etapem jest adsorpcja BH_4^- a następnie rozerwanie wiązania B-H i utworzenie wodorku Pd-H.

Li opisał jednoetapową syntezę katalizatora Pd@UiO-67 , zawierającego nanocząstki Pd^0 enkapsulowane w strukturze MOF [27]. Do syntezy prowadzonej *in situ* użyto ZrCl_4 i kwas 2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylowy oraz $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Zastosowanie jako łącznika kwasu z fragmentem bipirydynowym zamiast kwasu 4,4'-difenylokarboksylowego stosowanego w syntezie UiO-67 miało ułatwić koordynację palladu. Dalsze modyfikacje warunków syntezy, pokazały, że temperatura wpływa na wielkość nanocząstek Pd^0 i ich umiejscowienie w strukturze MOF. Otrzymane katalizatory zawierające Pd^0 były aktywne w uwodornieniu styrenu do etylobenzenu, nawet w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem 1 atm H_2 . Ponadto, łatwo można je wydzielić z mieszaniny reakcyjnej i ponownie użyć. Natomiast analogiczne kompozyty z Pd^{2+} nie wykazały żadnej aktywności katalitycznej w zastosowanych warunkach.

Podobny sposób syntezy *in situ* zastosowano z powodzeniem do otrzymania katalizatora bimetalicznego, PdNi-in-UiO-67 , w którym nanocząstki metali znajdowały się w porach sieci MOF [28]. Prezentując tę syntezę, autorzy podkreślili ważną rolę liganda 2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylowego, posiadającego dwa rodzaje grup funkcyjnych w rozumieniu teorii miękkich i twardych kwasów i zasad. Grupy karboksylanowe, o charakterze twardych zasad silnie wiążą się z oksofilnymi kationami Zr^{4+} tworzącymi strukturę MOF. Z kolei miękkie grupy bipirydylowe wiążą prekursorzy metali, Pd i Ni. W celu zbadania synergicznego efektu katalitycznego

działania dwóch metali (Pd, Ni) w reakcji uwodornienia nitrobenzenu diwodorem, otrzymano kompozyty różniące się składem. Dla porównania autorzy zbadali również katalizatory mono-metaliczne, jednak katalizator, który zawierał tylko nanocząstki niklu (Ni-in-UiO-67) nie był aktywny w tej reakcji. Natomiast katalizator zawierający nanocząstki palladu (Pd-in-UiO-67) pozwalał osiągnąć całkowitą konwersję nitrobenzenu do aniliny dopiero po 18 godzinach. Katalizatory bimetaliczne były znacznie bardziej aktywne, zapewniając całkowitą konwersję nitrobenzenu w ciągu 1,5–3,5 h w zależności od składu. Autorzy podkreślili korzystne cechy katalizatora i powiązali je z umiejscowieniem nanocząstek wewnątrz sieci MOF. Podkreślono wysoką aktywność, a także trwałość katalizatora w kolejnych cyklach. Obserwowana aktywność katalityczna jest wyższa niż aktywność podobnych katalizatorów, w których aktywne metale znajdują się na powierzchni nośnika typu MOF.

Odpowiedni dobór materiału typu MOF jako nośnika katalizatora może mieć kluczowe znaczenie dla selektywności reakcji katalitycznej. W szczególności, wielkość porów może ograniczać dostęp zbyt dużych substratów do centrów aktywnych i przez to wpływać na selektywność reakcji. Ilustracją tej zależności są wyniki uzyskane w reakcji uwodornienia alkenów katalizowanej przez Pd@ZIF-L, w którym nanocząstki palladu znajdują się wewnątrz porowatej struktury (Rys. 11) [29]. Średnice kinetyczne 1-heksenu, cykloheksenu i cyklooktenu wynoszą odpowiednio 1,7, 4,2 i 5,5 Å i są mniejsze niż wielkość porów ZIF-L (6,64 Å), co umożliwia ich konwersję do produktów uwodornionych. Natomiast brak reakcji tetrafenyloetyleny może być związany z jego większym rozmiarem (6,7 Å).



Rysunek 11. Konwersja różnych alkenów w reakcji uwodornienia katalizowanej przez Pd@ZIF-L

Figure 11. Conversion of different alkenes in hydrogenation catalyzed by Pd@ZIF-L

5. ZASTOSOWANIE KATALIZATORÓW Pd@MOF W PRZEMYSŁOWYCH REAKCJACH UWODORNIENIA

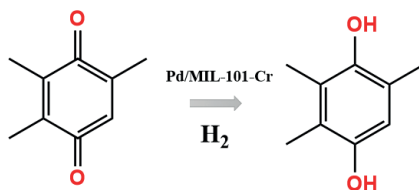
W Tabeli 1 przedstawiono przykłady zastosowań katalizatorów Pd@MOF w reakcjach uwodornienia różnych substratów, także w procesach uwodornienia o znaczeniu technologicznym. Dobre wyniki uzyskane w tym obszarze mogą w przyszłości wpłynąć na zmianę procesu produkcji i wprowadzenie katalizatorów immobilizowanych na materiałach typu MOF do przemysłu.

Tabela 1. Katalizatory Pd@MOF zastosowane w reakcjach uwodornienia
Table 1. Pd@MOF catalyst used in hydrogenation reaction

Katalizator	Substrat
Pd@ZIF-8	<i>p</i> -nitrofenol
Pd@Zn-BDC	<i>p</i> -nitrofenol
Pd@MIL-101-Cr	<i>p</i> -nitrofenol
Pd@MIL-125-Ti-NH ₂	<i>p</i> -nitrofenol
Ni@Pd@MIL-101	nitrobenzen
Ni@Pd@UiO-66-NH ₂	<i>p</i> -nitrofenol
Fe ₃ O ₄ @Pd@MIL-100-Fe	<i>p</i> -nitrofenol
Ni ₃ Pd ₇ @UiO67	nitrobenzen
Pd@UiO-66	acetofenon/benzofenon
Pd@UiO-67	acetofenon/benzofenon
NiPd@MIL-101	3-heptanon
Pd@MIL-101-Al-NH ₂	5-hydroksymetylofurfural
Pd@ZIF-8	alkeny
Pd@ZIF-8	1-heksen
Pd@ZIF-L	1-heksen
Pd@SiO ₂ @ZIF-8	1-heksen
Pd@ZSM-5@ZIF-8	1-heksen
Pd@MSS@ZIF-8	1-heksen
C@Pd@ZIF-8	styren
Pd@MOF-3	styren
Pd@MOF-5	styren
Pd@MIL-101	styren
Pd@UiO-67	styren
Pd@MIL-101-Cr-NH ₂	aldehyd cynamonowy
Pd@ZIF-8	aldehyd cynamonowy

Katalizator	Substrat
Pd-PVP@ZIF-8	1,4-butyndiol
Pd@MIL-101	fenol
Pd@MIL-53	fenol
Pd@MIL-54-Al	fenol

Jedną z reakcji o znaczeniu technologicznym jest uwodornienie 2,3,5-trimetylobenzochinonu do 2,3,5-trimetylohydrobenzochinonu, ważnego substratu do produkcji witaminy E (Rys. 12). Katalizatorami stosowanymi w tym procesie są Ni Raneya lub metale z grupy platynowców, Pd, Ru, Rh, naniesione na nośniki, natomiast Pd/C jest katalizatorem przemysłowym. Jego stosunkowo niska aktywność była inspiracją do poszukiwania innych rozwiązań z wykorzystaniem materiału typu MOF, MIL-101(Cr), jako nośnika dla nanocząstek Pd⁰ [54]. Immobilizowany katalizator otrzymano metodą impregnacji z roztworu kompleksu Pd(acac)₂, a następnie zredukowano pallad w atmosferze H₂ uzyskując wysoką dyspersję metalu w porach nośnika. Zgodnie z przewidywaniem, aktywność katalityczna w reakcji uwodornienia wzrastała ze wzrostem zawartości palladu, a dodatkowo zaobserwowano pozytywny wpływ nośnika na wydajność reakcji. Może on być związany z hydrofobowymi właściwościami materiału MOF, które sprzyjają kondensacji substratu na powierzchni katalizatora. Ponadto, centra kwasowe Lewisa (Cr³⁺) nośnika wspomagają aktywację substratu dzięki oddziaływaniu z fragmentem aromatycznym. Dzięki synergicznemu działaniu nośnika i nanocząstek Pd⁰ otrzymano katalizator o wyższej aktywności i trwałości niż Pd/C.



Rysunek 12. Schemat reakcji uwodornienia 2,3,5-trimetylobenzochinonu
 Figure 12. Scheme of catalytic hydrogenation of 2,3,5-trimethylbenzoquinone

Dalsze badania procesu uwodornienia 2,3,5-trimetylobenzochinonu prowadzono z użyciem materiału NH₂-UiO-66 funkcjonalizowanego grupami aminowymi [55]. Wybór tego nośnika był uzasadniony jego wysoką odpornością termiczną i chemiczną, obecnością dobrze zdefiniowanych trójwymiarowych kanałów oraz silnymi właściwościami koordynacyjnymi grup aminowych. Synteza katalizatora palladowego wykonana w DMF, który był zarówno rozpuszczalnikiem jak i reduktorem palladu, doprowadziła do otrzymania materiału o równomiernym rozmieszczeniu nanocząstek w nanoporach nośnika. Aktywność katalityczna okazała się wyższa niż aktywność komercyjnego Pd/C, a wyjaśnienia tego faktu poszukiwano przy pomocy obliczeń teoretycznych dla modelowych układów zawierających różne klaster Pd

(do 32 atomów). Wykazano, że obecność grup NH_2 wzmacnia wiązanie benzochinonu do katalizatora w porównaniu z niemodyfikowanym nośnikiem UiO-66, co wpływa na wyższą aktywność, która nie zmieniała się w kolejnych 8 cyklach.

Jako nośnik katalizatora palladowego przeznaczonego do uwodornienia 2,3,5-trimetylobenzochinonu zastosowano także materiał UiO-66(Hf), analog stosowanego częściej UiO-66(Zr) [56]. Motywacją do użycia związku hafnu było jego wyższe powinowactwo do tlenu, które ilustruje wyższa energia wiązania Hf-O ($802 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-1}$) niż Zr-O ($776 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-1}$). Zdaniem autorów ta cecha powinna skutkować wzmocnieniem charakteru kwasu Broensteda grup μ_3 -OH w podjednostkach budujących strukturę MOF w porównaniu ze związkiem Zr. Z kolei, jak wykazano wcześniej, obecność centrów kwasowych korzystnie wspomaga adsorpcję i aktywację substratu. Rzeczywiście, kwasowość UiO-66(Hf) okazała się 5-krotnie wyższa niż UiO-66(Zr), a badany katalizator wykazał się aktywnością wyższą niż Ni Raneya, a także inne katalizatory osadzone na materiałach MOF, Pd@MIL-101 i Pd@ NH_2 -UiO-66(Zr).

Uwodornienie fenolu do cykloheksanonu jest ważnym procesem ze względu na zastosowanie cykloheksanonu do produkcji kaprolaktamu i kwasu adypinowego. Ponadto, uwodornienie fenolu może być wykorzystane w procesie produkcji biopaliw, a właściwie do ich oczyszczania. Biopaliwa zawierają znaczne ilości związków aromatycznych z grupami tlenowymi, wśród których ponad 50% stanowią związki fenolowe. Ich obecność zwiększa lepkość paliwa i obniża jego trwałość zwiększając przy tym właściwości korozyjne. Uwodornienie związków fenolowych do ketonów, alkoholi lub węglowodorów podnosi znacząco jakość biopaliwa.

Do reakcji uwodornienia fenolu użyto katalizatory palladowe naniesione metodą impregnacji mokrej na UiO-66 i UiO-66- NH_2 [57]. Reakcję prowadzono w wodzie pod ciśnieniem H_2 0,2 MPa, a w produktach identyfikowano cykloheksanol i cykloheksanon. Przy zastosowaniu Pd@UiO-66 uzyskano całkowitą konwersję fenolu do cykloheksanolu w ciągu 2 h w 120°C , co jest bardzo dobrym wynikiem w porównaniu ze znanymi katalizatorami. Drugi katalizator, Pd/UiO-66- NH_2 okazał się wyraźnie mniej aktywny, zapewniając konwersję fenolu na poziomie ok. 20%, przy czym ilości cykloheksanolu i cykloheksanonu były podobne. Obserwowaną różnicę aktywności autorzy powiązali z obecnością grup NH_2 , które wiązały pallad na powierzchni nośnika, podczas gdy w UiO-66 pallad mógł znajdować się wewnątrz nośnika. W efekcie oddziaływań między Zr i Pd w nośniku UiO-66- NH_2 było słabsze, a sam nośnik ulegał częściowej destrukcji. Różnice strukturalne miały wpływ na selektywność reakcji. Katalizator oparty na UiO-66 wykazywał wysoką selektywność do cykloheksanolu, a osadzony na UiO-66- NH_2 był bardziej selektywny do cykloheksanonu.

W reakcji uwodornienia fenolu testowano serię związków Pd@Al-MIL-53-X, gdzie X= H, OCH_3 , NH_2 , Cl i NO_2 , a przedstawione wyniki ilustrują wpływ liganda tworzącego strukturę MOF na aktywność katalityczną [58]. Do badań wybrano materiały typu Al-MIL, które są nietoksyczne i odporne na hydrolizę i mogą być uznane za

przyjazne dla środowiska, o potencjalnym zastosowaniu przemysłowym. W syntezie użyto pochodne kwasu tereftalowego z różnymi podstawnikami. Wszystkie katalizatory były aktywne w uwodornieniu fenolu do cykloheksanonu w 19°C. Konwersja fenolu w trakcie 24 h mieściła się w zakresie od 8,4 do 36,3%, z selektywnością do cykloheksanonu powyżej 95% we wszystkich przypadkach w kolejności dla odpowiednich podstawników w ligandzie H (36,3%) > OCH₃ (30,4%) > NH₂ (25%) > Cl (11,5%) > NO₂ (8,4%). Ten kierunek zmian okazał się odwrotny do zmian energii aktywacji, która była najwyższa dla liganda podstawionego grupą NO₂. Obecność podstawników zwiększa hydrofobowy charakter powierzchni i powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej, co nie jest korzystne dla aktywacji substratu. Warto jednak dodać, że w warunkach wyższej temperatury, 90°C, aktywność katalityczna była znacznie wyższa, a negatywny wpływ podstawników nie był widoczny.

Te same katalizatory zastosowano także do uwodornienia fenyloacetyleny do styrenu [58]. Ta reakcja ma znaczenie praktyczne przy usuwaniu fenyloacetyleny obecnego jako zanieczyszczenie w surowcu styrenowym do procesu polimeryzacji. Istotny jest zatem taki dobór warunków i katalizatora, aby fenyloacetylen ulegał uwodornieniu do styrenu, a nie do etylobenzenu. W serii katalizatorów Pd@Al-MIL-53-X z podstawnikami, H, OCH₃, NH₂ uzyskano znacznie lepszą aktywność katalityczną niż w obecności Cl i NO₂. Katalizator z grupą NH₂ wykazywał najlepszą aktywność katalityczną, z 24,7% konwersją fenyloacetyleny i 98,8% selektywnością do styrenu w ciągu 30 minut. W dłuższym czasie konwersja wzrosła do ponad 99%, a uzyskane wyniki są lepsze niż wyniki z użyciem katalizatora palladowego osadzonego na nieorganicznym tlenku.

Dwa katalizatory hybrydowe, Pd@UiO-66(Hf) i Pd/UiO-66(Hf) zostały użyte do częściowego uwodornienia fenyloacetyleny [59]. Katalizator Pd/UiO-66(Hf) otrzymano przez zmieszanie związku MOF z koloidalnymi nanocząstkami Pd. Kompozyt Pd@UiO-66(Hf) otrzymano w syntezie solwotermalnej, w której do zawiesiny nanocząstek Pd w DMF dodano substraty potrzebne do utworzenia związku MOF, czyli HfCl₄·6H₂O i ligand łącznikowy. W ten sposób wytworzono materiał, w którym związek typu MOF obudował nnanocząstki Pd. Stwierdzono, że ten kompozyt wykazywał wyższą selektywność do styrenu (93,2%) podczas gdy selektywność drugiego katalizatora była niższa, 84,3%. Warto dodać, że uwodornienie prowadzono metodą „przeniesienia wodoru”, a źródłem wodoru był borazan (H₃N·BH₃). Kiedy do reakcji użyto gazowy wodór uzyskano całkowitą konwersję fenyloacetyleny do etylobenzenu.

PODSUMOWANIE

Sieci metaliczno-organiczne MOF to krystaliczne materiały porowate, które charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami w porównaniu do takich materiałów jak tlenki metali, węgle aktywne czy zeolity. Chemiczna i strukturalna różnorodność, bardzo dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, zdolność do inkorpora-

cji kompleksów i nanocząstek metali to niewątpliwie główne zalety odróżniające je korzystnie od znanych nośników katalizatorów. W artykule przedstawiono przykład związku MOF, $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$, w którym węzłami są jony Pd(II) wykazujące aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia. Dla tego związku zaproponowano dwa schematy aktywacji wodoru, homolityczny i heterolityczny. W tym drugim przypadku grupa NH_2 liganda pymo uczestniczyła w reakcji jako akceptor protonu, co umożliwiło utworzenie aktywnego kompleksu wodorkowego z wiązaniem Pd-H.

Przedstawione w niniejszym przeglądzie przykłady kompozytów Pd@MOF aktywnych w reakcjach uwodornienia stanowią jedynie niewielką część opisanych w literaturze układów katalitycznych tego typu. W artykule omówiono przykłady użycia katalizatorów palladowych immobilizowanych w różnych polimerach typu MOF, zwracając uwagę na reakcje w których widoczne jest synergiczne działanie palladu i nośnika MOF. Najważniejszą korzyścią, którą można uzyskać stosując te katalizatory jest wysoka selektywność reakcji uwodornienia. Może ona wynikać z relacji między rozmiarem substratu a wielkością porów, która limituje dostęp substratu do centrów aktywnych znajdujących się wewnątrz kompozytu. W zależności od budowy, materiały typu MOF mogą wpływać na szybkość dyfuzji substratów, kontrolując w ten sposób szybkość procesu katalitycznego i jego selektywność. Przykładem reakcji, w której oddziaływanie substratu z polimerem typu MOF decyduje o selektywności jest uwodornienie fenyloacetyleny do styrenu, zamiast do etylobenzenu. Dzięki specyficznym oddziaływanom z katalizatorem reakcja zatrzymuje się na etapie styrenu, który nie ulega dalszemu uwodornieniu. Ta reakcja ma znaczenie w przemysłowym procesie oczyszczania surowca do polimeryzacji i selektywnie działające katalizatory są szczególnie poszukiwane. Widać, że kompozyty Pd@MOF mają potencjał w tym obszarze i mogą w przyszłości znaleźć praktyczne zastosowanie.

PODZIĘKOWANIA

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu OPUS 13 Nr 2017/25/B/ST5/00394.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, A.M. Trzeciak, *Chemia koordynacyjna w zastosowaniach*, PWN 2017.
- [2] *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, Z. Stasicka, G. Stochel, (Red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Tom II, 2017.
- [3] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257.
- [4] J.J. Perry, J.A. Perman, M.J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1400.
- [5] S. Yuan, J.S. Qin, Ch.T. Lollar, H.C. Zhou, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **4**, 440.

- [6] W. Lu, Z. Wei, Z.Y. Gu, T.F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5561.
- [7] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- [8] J. Albero, H. García, *Metal Organic Frameworks as Catalysts for Organic Reactions*, Elsevier, 2016.
- [9] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R.A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6062.
- [10] R.K. Das, A. Aijaz, M.K. Sharma, P. Lama, P.K. Bharadwaj, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6866.
- [11] W. Chuan-De, L. Wenbin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1075.
- [12] Y. Wena, J. Zhang, Q. Xubc, X.-T. Wua, Q.-L. Zhua, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **376**, 248.
- [13] J.A.R. Navarro, E. Barea, J.M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C.O. Ania, J.B. Parra, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2397.
- [14] F.X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.*, 2007, **250**, 294.
- [15] S. Opelt, V. Krug, J. Sonntag, M. Hunger, E. Klemm, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2012, **147**, 327.
- [16] S. Schuster, E. Klemm, M. Bauer, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 15831.
- [17] W. Xiang, Y. Zhang, H. Lin, Ch.-J. Liu, *Molecules*, 2017, **22**, 2103.
- [18] G. Lu, S. Li, Z. Guo, O.K. Farha, B.G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J.S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S.Ch.J. Loo, W.D. Wei, Y. Yang, J.T. Hupp, F. Huo, *Nature Chem.*, 2012, **4**, 310.
- [19] Y. Pan, B. Yuan, Y. Li, D. He, *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 2280.
- [20] F.G. Cirujano, F.X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4249.
- [21] F.G. Cirujano, A. Leyva-Pérez, A. Corma, F.X. Llabrés i Xamena, *ChemCatChem.*, 2013, **5**, 538.
- [22] J. Yu, Ch. Mu, B. Yan, X. Qin, Ch. Shen, H. Xue, H. Pang, *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 557.
- [23] Ch. Wang, H. Zhang, Ch. Feng, S. Gao, N. Shang, Z. Wang, *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 29.
- [24] S. Opelt, S. Türk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal. Commun.* 2008, **9**, 1286.
- [25] A.W. Augustyniak, M. Sadakiyo, J.A.R. Navarro, A.M. Trzeciak, *Chem. Select.*, 2018, **3**, 7934.
- [26] S.M. Sadeghzadeh, R. Zhiania, S. Emrania, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 988.
- [27] L. Chen, X. Chen, H. Liu, C. Bai, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 15259.
- [28] L.Y. Chen, X.D. Chen, H.L. Liu, Y.W. Li, *Small*, 2015, **11**, 2642.
- [29] S. Xue, H. Jiang, Z. Zhong, Ze-X. Low, R. Chen, W. Xing, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2016, **221**, 220.
- [30] C. Wang, H.Y. Zhang, C. Feng, S.T. Gao, N.Z. Shang, Z. Wang, *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 29.
- [31] Y. Zhu, Y.M. Wang, P. Liu, Y.L. Wu, W. Wei, C.K. Xia, J.M. Xie, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2669.
- [32] M. Yadav, A. Aijaz, Q. Xu, *Funct. Mater. Lett.*, 2012, **5**, 1250039.
- [33] S.P. Jian, Y.W. Li, *Chin. J. Catal.*, 2016, **37**, 91.
- [34] H.J. Zhang, S.D. Qi, X.Y. Niu, J. Hu, C.L. Ren, H.L. Chen, X.G. Chen, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 3013.
- [35] I. Luz, C. Rosler, K. Epp, F.X. Llabrés i Xamena, R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 3904.
- [36] J. Hermannsdorfer, M. Friedrich, N. Miyajima, R.Q. Albuquerque, S. Kummel, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11473.
- [37] J.Z. Chen, R.L. Liu, Y.Y. Guo, L.M. Chen, H. Gao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 722.
- [38] S.S. Ding, Q. Yan, H. Jiang, Z.X. Zhong, R.Z. Chen, W.H. Xing, *Chem. Eng. J.*, 2016, **296**, 146.
- [39] F.L. Li, H.X. Li, J.P. Lang, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 1760.
- [40] L. Lin, T. Zhang, X.F. Zhang, H.O. Liu, K.L. Yeung, J.S. Qiu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 10906.
- [41] T. Zhang, X.F. Zhang, X.J. Yan, L. Lin, H.O. Liu, J.S. Qiu, K.L. Yeung, *Catal. Today*, 2014, **236**, 41.
- [42] T. Zhang, B. Li, X.F. Zhang, J.S. Qiu, W. Han, K.L. Yeung, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **197**, 324.
- [43] W.Q. Zhou, B.H. Zou, W.N. Zhang, D.B. Tian, W. Huang, F.W. Huo, *Nanoscale*, 2015, **7**, 8720.
- [44] B.Gole, U. Sanyal, R. Banerjee, P.S. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2345.
- [45] M. Sabo, A. Henschel, H. Froede, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3827.

- [46] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2008, 4192.
- [47] L. Chen, X. Chen, H. Liu, C. Bai, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 15259.
- [48] A. Nagendiran, V. Pascanu, A.B. Gomez, G.G. Miera, C.W. Tai, O. Verho, B/ Martín-Matute, J.E. Backvall, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7184.
- [49] Y.A. Zhao, M.M. Liu, B.B. Fan, Y.F. Chen, W.M. Lv, N.Y. Lu, R.F. Li, *Catal. Commun.*, 2014, **57**, 119.
- [50] M.M. Zhang, Y.B. Yang, C. Li, Q. Liu, C.T. Williams, C.H. Liang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 329.
- [51] H.L. Liu, Y.W. Li, R. Luque, H.F. Jiang, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 3107.
- [52] D.M. Zhang, Y.J. Guan, E.J.M. Hensen, L. Chen, Y.M. Wang, *Catal. Commun.*, 2013, **41**, 47.
- [53] D.M. Zhang, Y.J. Guan, E.J.M. Hensen, T. Xue, Y.M. Wang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 795.
- [54] X. Zhao, Y. Jin, F. Zhang, Y. Zhong, W. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 2014, **239**, 33.
- [55] S. Zheng, P. Yang, F.Zhang, D.-L. Chen, W. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 2017, **328**, 977.
- [56] X. Cai, J. Pan, G. Tu, Y. Fu, F. Zhang, W. Zhu, *Catal. Commun.*, 2018, **113**, 23.
- [57] Q. Guan, B. Wang, X. Chai, J. liu, J. Gu, P. Ning, *Fuel*, 2017, **205**, 130.
- [58] D.M. Zhang, Y.J. Guan, E. J. M. Hensen, T. Xue, Y.M. Wang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 795.
- [59] V.R. Bakuru, B. Velaga, N.R. Peela, S.B. Kalindi, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 15978.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 marca 2019 roku

**O ZALEŻNOŚCIACH POMIĘDZY
AROMATYCZNOŚCIĄ I EFEKTEM
PODSTAWNIKOWYM W UKŁADACH
JEDNOPIERŚCIENIOWYCH**

ON RELATION BETWEEN SUBSTITUENT EFFECT
AND AROMATICITY IN MONOCYCLIC SYSTEMS

Halina Szatyłowicz^{1*}, Tadeusz Marek Krygowski²

¹ Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: halina@ch.pw.edu.pl

² Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: tmktyg@chem.uw.edu.pl

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Indeksy aromatyczności

2. Charakterystyki efektu podstawnikowego

3. Układy jednopierścieniowe

3.1. Pochodne benzenu i innych pierścieni węglowych

3.2. Układy heterocykliczne

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Halina Szatyłowicz, prof. PW, ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (1980 r.), z którym związała swoją dotychczasową działalność zawodową i naukową. Doktorat obroniła w 1992 r., promotorem był prof. dr hab. Henryk Buchowski, zaś stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych uzyskała w 2009 r. Obecnie jest profesorem nadzwyczajnym w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego PW. Od 2016 r. jest przewodniczącą Sekcji Fizykochemii Związków Organicznych.

Zainteresowania naukowe: zagadnienia związane z fizyczną chemią organiczną, najogólniej można je opisać jako poszukiwanie i próby wyjaśnienia zależności pomiędzy strukturą związku a jego reaktywnością.



 <https://orcid.org/0000-0002-7034-6985>

Prof. dr hab. Tadeusz Marek Krygowski (ur. 1937 r. w Poznaniu), emerytowany (od 2008 r.) profesor na Wydziale Chemii UW. Studia chemiczne ukończył na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu (1961 r.), doktorat pod kierunkiem prof. Wiktora Kemuli na Wydziale Chemii UW (1969 r.) i tamże habilitacja (1973 r., UW) oraz tytuł profesora nadzwyczajnego od 1983 i profesora zwyczajnego od 1991 r.

Profesor Krygowski wielokrotnie był wyróżniany i nagradzany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne – medalami Jana Zawidzkiego (2001 r.) oraz Jędrzeja Śniadeckiego (2008 r.), został zaszczycony członkostwem honorowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2005 r.). Ponadto otrzymał Nagrodę Premiera RP (2002 r.), Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2008 r.) oraz Nagrodę Wydziału III PAN im. Marii Skłodowskiej-Curie (2004 r.). W roku 2010 został uhonorowany Nagrodą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, a dwa lata później godnością doktora honoris causa na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Był prodziekanem Wydziału Chemii UW (1980–1982), prezesem PTChem (w latach 1994–1997 oraz 2002–2008) był członkiem tytularnym IUPAC i przewodniczącym Komisji Strukturalnej i Mechanistycznej Chemii Organicznej IUPAC.

Zainteresowania naukowe: chemia strukturalna układów pi-elektronowych, wiązanie wodorowe, efekty podstawnikowe i rozpuszczalnikowe w chemii organicznej, ostatnio – zastosowania teorii grafów w chemii węglowodorów benzenoidowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-5255-7738>

ABSTRACT

Aromaticity/aromatic and substituent/substituent effects belong to the most commonly used terms in organic chemistry and related fields. They are used for more than a century, and so far are the subject of thousands publications a year.

The quantitative description of the aromaticity of planar π -electron cyclic molecules is based on four criteria: (i) they are more stable than their acyclic unsaturated analogues, (ii) bonds have intermediate lengths between those for the single and double ones, (iii) external magnetic field induces π -electron ring current, and (iv) aromatic systems prefer reactions in which the π -electron structure is preserved. conserved. Quantitative characteristics based on these criteria, named as aromaticity indices, allow to relate aromaticity to the substituent effect. This latter can be described using either traditional Hammett-type substituent constants or characteristics based on quantum-chemistry. For this purpose, the energies of properly designed homodesmotic reactions and electron density distribution are used. In the first case, a descriptor named SESE (substituent effect stabilization energy) is obtained, while in the second case – cSAR (charge of the substituent active region), which is the sum of the charge of the *ipso* carbon atom and the charge of the substituent. The application of these substituent effect descriptors to a set of π -electron systems, such as: benzene, quinones, cyclopenta- and cyclohepta-dienes, as well as some azoles, allowed to draw the following conclusions:

(i) The less aromatic the system, the stronger the substituent influences the π -electron system. Highly aromatic systems are resistant to the substituent effect, in line with the organic chemistry experience that aromatic compounds dislike reactions leading to changes in the π -electron structure of the ring.

(ii) Intramolecular charge transfer (resonance effect) is privileged in cases where the number of bonds between the electron-attracting and electron-donating atoms is even. These effects are much weaker when this number is odd. Classically, it may be related to traditional para vs meta substituent effects in benzene derivatives. We should note that in electron-accepting groups, such as CN or NO₂ (and others), electron-accepting atoms are second counting from C_{ipso}.

(iii) In all cases, when the substituent changes number of π -electrons in the ring in the direction of $4N+2$, its aromaticity increases, for example electron-donating substituents in exocyclic substituted pentafulvene, or a halogen atom in complexes with heptafulvene.

Keywords: aromaticity, HOMA, NICS, substituent effect, Hammett constants, quantum chemistry modeling

Słowa kluczowe: aromatyczność, HOMA, NICS, efekt podstawnikowy, stałe Hammetta, metody chemii kwantowej

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ASE	– aromatyczna energia rezonansu (ang. <i>aromatic stabilization energy</i>)
cc	– współczynnik korelacji (ang. <i>correlation coefficient</i>)
CFI	– indeks przepływu ładunku (ang. <i>charge flow index</i>)
cSAR	– ładunek aktywnego obszaru podstawnika (ang. <i>charge of the substituent active region</i>)
DRE	– energia rezonansu Dewara (ang. <i>Dewar resonance energy</i>)
FLU	– indeks fluktuacji gęstości ładunku (ang. <i>aromatic fluctuation index</i>)
HOMA	– model aromatyczności za pomocą oscylatora harmonicznego (ang. <i>harmonic oscillator model of aromaticity</i>)
HMO	– teoria orbitali molekularnych Hückela (ang. <i>Hückel molecular orbital theory</i>)
HOSE	– model oscylatora harmonicznego w zastosowaniu do energii stabilizacji (ang. <i>harmonic oscillator stabilization energy</i>)
NICS	– przesunięcie chemiczne niezależne od jądra (ang. <i>nucleus independent chemical shift</i>)
PDI	– indeks delokalizacji <i>para</i> (ang. <i>para-delocalization index</i>)
pEDA	– indeks donorowo-akceptorowy elektronów π (ang. <i>pi-electron donor-acceptor index</i>)
RE	– energia rezonansu (ang. <i>resonance energy</i>)
REPE	– energia rezonansu w przeliczeniu na elektron π (ang. <i>resonance energy per pi-electron</i>)
SE	– efekt podstawnikowy (ang. <i>substituent effect</i>)
SESE	– energia stabilizacji wpływu podstawnika (ang. <i>substituent effect stabilization energy</i>)

WPROWADZENIE

Pojęcie aromatyczności (*aromaticity/aromatic*) należy do najczęściej używanych w chemii i naukach pokrewnych – średnio ukazuje się 35 publikacji dziennie na ten temat [1]. Efekt podstawnikowy (*substituent/substituent effect*) jest też popularnym terminem, ukazuje się średnio ok. 12 publikacji dziennie. Mimo takiej popularności obu terminów, prac łączących te dwa zagadnienia jest znacznie mniej: średnio dziennie ~2. Obie koncepcje, aromatyczność i efekt podstawkowy, mają długą (ponad stuletnią) historię, natomiast ich ilościowy opis jest trochę młodszy. Oba pojęcia (zjawiska) nieustająco fascynują i inspirują do szukania nowych charakterystyk, które umożliwią zarówno opis i porównanie właściwości fizycznych, chemicznych i biochemicznych związków jak i projektowanie nowych związków, wykorzystywanych w chemii, biochemii i dziedzinach pokrewnych.

Po raz pierwszy chemiczna idea aromatyczności pojawiła się jako koncepcja strukturalna. Kekule przypisał ten termin związkom zawierającym pierścień benzenowy [2], natomiast rok później Erlenmayer [3] jako aromatyczne wskazał związki o właściwościach podobnych do pochodnych benzenu.

Powszechnie wiadomo, że benzen jest substancją trującą i kancerogenną. Natomiast jego pochodna – kwas benzoowy, w postaci soli sodowej lub wapniowej są uznanymi konserwantami, zaś kwas acetylosalicylowy to powszechnie stosowany lek, znany jako aspiryna [4]. Pierwsze ilościowe ujęcie opisu efektu podstawnikowego zaproponował Louis Plack Hammett [5], na podstawie wyników badań podstawionych pochodnych kwasów benzoowych. Jego idee i zastosowania są do dziś wykorzystywane w codziennej pracy naukowej chemików.

Jak widać, aromatyczność i efekt podstawnikowy łączą obiekty badań, zwłaszcza gdy pierścień jest transmitterem efektu podstawnika. Ważnym jest zatem spojrzenie na ich wzajemne relacje, obserwowane w przypadku podstawionych pochodnych benzenu oraz innych układów jednopierścieniowych. Przed ich zaprezentowaniem, zostaną przedstawione najczęściej wykorzystywane podejścia do ilościowego opisu obu pojęć.

1. INDEKSY AROMATYCZNOŚCI

W tradycyjnym rozumieniu [6], jako związki aromatyczne przyjęto określać, w latach sześćdziesiątych, płaskie cykliczne układy π -elektronowe wykazujące następujące właściwości [7, 8]:

- (i) są one bardziej trwałe od ich acyklicznych analogów [9, 10],
- (ii) mają długości wiązań pośrednie między długościami wiązań pojedynczych i podwójnych,
- (iii) zewnętrzne pole magnetyczne indukuje π -elektronowy prąd kołowy, powodujący wzrost podatności diamagnetycznej [7, 11],
- (iv) chętniej ulegają reakcji substytucji niż addycji [12].

Powyższe kryteria mają swoje ilościowe deskryptory, zwane czasem indeksami aromatyczności.

ad (i) *Koncepcja energii rezonansu* (ang. *resonance energy*, RE) [13, 14] jako różnicy energii zdelokalizowanego układu π -elektronowego i jego zlokalizowanego analogu pozwala oszacować ilościowo aromatyczność układu. Energie mogą pochodzić zarówno z pomiarów kalorymetrycznych [15], jak i można je wyznaczać metodami chemii kwantowej [16–18], tzw. DRE (ang. *Dewar resonance energy*) [19]. Zastosowanie HMO (ang. *Hückel Molecular Orbital theory*) pozwoliło wyznaczyć RE dla ogromnej liczby karbo- i hetero- cyklicznych cząsteczek π -elektronowych. Przeliczone wartości RE na elektron π , REPE (ang. *Resonance energy per π -electron*) [20–23] stały się wielkościami intensywnymi, pozwalającymi na porównanie właściwości aromatycznych układów o różnych rozmiarach [24]. Im większa wartość REPE tym układ jest bardziej aromatyczny. Aktualnie termin RE zastępuje się często pojęciem ASE (ang. *Aromatic Stabilization Energy*) [25], a liczba modyfikacji ASE jest bardzo duża, zależy nie tylko od metody obliczeniowej ale też od wybranego układu odniesienia. W artykule przeglądowym [25] w przypadku benzenu przedstawionych jest aż 15 takich układów. Interesującym podejściem energetycznym jest koncepcja HOSE (ang. *Harmonic Oscillator Stabilization Energy*), pozwalająca nie tylko na ocenę energetyczną układu π -elektronowego [20, 22] ale także na oszacowanie udziału struktur rezonansowych go opisujących [26], z bardzo dobrą zgodnością z innymi tego typu opracowaniami [27, 28].

ad (ii) *Geometryczne indeksy aromatyczności*. Ilościowe wykorzystanie wyrównania długości wiązań jako deskryptora aromatyczności A_j zaproponowali Julg i Francois [29], w postaci znormalizowanej funkcji wariancji długości wiązań peryferyjnych, tak aby dla benzenu $A_j = 1$ a dla butadienu $A_j = 0$. Rok później został zaproponowany podobny indeks, oparty na rzędach wiązania [30], obliczanych metodą HMO. Kolejnym krokiem była koncepcja odniesienia wartości długości wiązań, d_p , nie do średniej długości wiązań ale do empirycznej wielkości nazwanej *optymalną długością wiązania*, d_{opt} , tj. taką jaką dane wiązanie (są tu rozważane także układy z heteroatomami) miało by w układzie idealnie aromatycznym [31, 32]. Indeks ten nazwano HOMA (ang. *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*), w przypadku węglowodorów ma postać (1):

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha (d_{opt} - d_i)^2 \quad (1)$$

gdzie n jest liczbą wiązań CC, $\alpha = 257,7$ jest stałą empiryczną taką aby HOMA = 0 dla układów niearomatycznych i HOMA = 1 dla układów, w których $d_{opt} = 1,388 \text{ \AA}$, zaś d_i są długościami wszystkich wiązań w danym układzie.

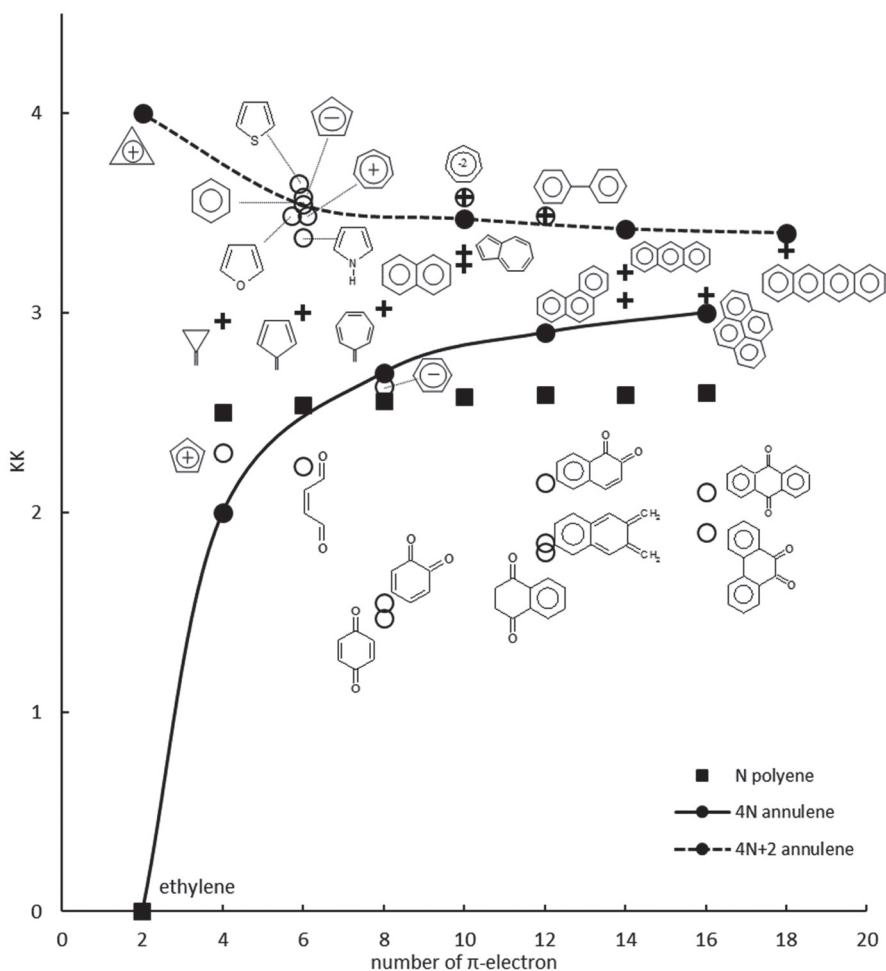
Wartości parametrów empirycznych dla układów z heteroatomami są podane w publikacjach [32–37]. Bardzo ważną zaletą indeksu HOMA jest to, że można go stosować do dowolnego fragmentu π -elektronowego cząsteczki, znajdując w ten

sposób informację o delokalizacji jego elektronów π . Indeks HOMA ma kilka modyfikacji [38–40], które jednak nie zmieniają jego zasadniczej idei.

ad (iii) *Magnetyczne indeksy aromatyczności*. Początkowo aromatyczność łączono z takimi właściwościami magnetycznymi jak wzbudzany zewnętrznym polem magnetycznym prąd pierścieniowy (ang. *ring current*) [41] i związana z nim egzaltacja podatności magnetycznej [42–44]. Warto zauważyć, że ta ostatnia wielkość opisuje cząsteczkę jako całość. Ważnym przełomem było zaproponowanie przez Schleyera [45] ilościowej miary aromatyczności, w postaci ujemnej wartości absolutnej wielkości przesłaniania obliczanej w geometrycznym środku cząsteczki (pierścienia), nazwanej NICS (ang. *Nucleus Independent Chemical Shift*). NICS zależy *explicite* od wartości prądu kołowego pierścienia i może służyć do oceny delokalizacji jego elektronów π . Aktualnie NICS jest obliczany także w innych miejscach cząsteczki, lub określany jako jego składowa tensora prostopadła do płaszczyzny cząsteczki, tj. NICS(1)zz [46, 47]. Pewną wadą NICS jest to, że jego wartości zależą od wielkości pierścienia.

ad (iv) Jedynym ilościowym, a równocześnie ogólnym, ujęciem charakteru aromatycznego cząsteczek π -elektronowych opartym na braku ich skłonności do ulegania reakcji addycji, gdy możliwa jest reakcja konkurencyjna czyli substytucja, jest indeks KK [48]. Jest on zdefiniowany jako ilość energii π -elektronowej (obliczana metodą HMO) jaką cząsteczka traci w wyniku reakcji addycji w pozycji r i s, gdy w tych pozycjach następuje zmiana hybrydyzacji z sp^2 na sp^3 . Im większa jest wartość KK, tj. większa strata energii powodowanej przez reakcję addycji, tym trudniej zachodzi ta reakcja i tym bardziej aromatyczna jest cząsteczka. Dzięki zastosowaniu indeksu KK możliwa była klasyfikacja układów π -elektronowych na aromatyczne (wg reguły Hückela zawierające $4N+2$ elektrony π) oraz anty-aromatyczne (zawierające $4N$ elektronów π), co w przypadku annulenów dokonane było przy okazji zastosowania różnie zdefiniowanych energii rezonansu [49, 50]. Dodatkowo, indeks KK pozwolił do takiej klasyfikacji włączyć inne układy π -elektronowe, jak pokazuje to Rys. 1 [51]. Przedstawione krzywe opisują anuleny $4N+2$ (górną, przerywaną) i $4N$ (dolną, ciągłą), pozostałe cząsteczki (również nie pierścieniowe) mają oznaczenia indywidualne. Uogólnienie w/w podejścia przedstawili Krygowski i Kruszewski [52].

Oprócz przedstawionych wyżej charakterystyk aromatyczności, są jeszcze podejścia oparte na właściwościach elektronowych cząsteczek, w szczególności na wartości ładunków π -elektronowych na atomach. Już w 1970 r. zaproponowano indeks aromatyczności D_q zdefiniowany jako suma wartości bezwzględnych różnic między wartością średnią ładunku π -elektronowego (wyznaczanego metodą HMO) a poszczególnymi ładunkami na atomach węgla w cząsteczce [53]. Im większa jest wartość D_q tym mniejsza aromatyczność układu. Bardziej nowoczesne są podejścia oceniające fluktuacje elektronów między sąsiadującymi atomami w układzie, FLU [54], albo indeks delokalizacji elektronów w pozycji para, PDI [55]. Więcej informacji o nowoczesnych elektronowych indeksach aromatyczności można znaleźć w pracy przeglądowej [56].



Rysunek 1. Zależność KK od liczby elektronów pi cząsteczki [51]

Figure 1. Dependence of KK index on the number of pi-electrons in molecules. Reprinted (adapted) from *Tetrahedron Lett.*, 1970, **11**, 1311 [51]. Copyright (1970), with permission from Elsevier

W świetle takiej różnorodności metod ilościowego opisu aromaticzności, warto postawić pytanie; w jakim stopniu są one równoważne? Problem ten podjęło wielu autorów [57–62]. Odpowiedzią jest stwierdzenie, że w sensie przybliżonym są one porównywalne [63] i to tym bardziej im w większym stopniu rozpatrywane układy są do siebie podobne strukturalnie.

2. CHARAKTERYSTYKI EFEKTU PODSTAWNIKOWEGO

Od dawna wiadomo, że wprowadzenie podstawnika i jego zmiany mogą w decydujący sposób zmienić właściwości chemiczne, fizyczne a nawet bioche-

miczne cząsteczek chemicznych. Hammett, jako pierwszy, zaproponował ilościowy opis efektu podstawnikowego [5, 64], wprowadzając pojęcie stałej podstawnikowej σ zdefiniowanej jako

$$\sigma = \lg K(X) - \lg(H) \quad (2)$$

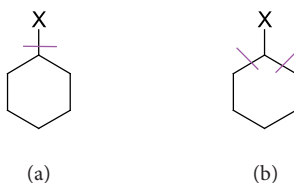
gdzie $K(X)$ i $K(H)$ są stałymi równowagi dysocjacji kwasowo-zasadowej podstawionego i niepodstawionego kwasu benzoowego w warunkach normalnych w wodzie.

Podstawowym założeniem koncepcji Hammetta było, że zmiany właściwości chemicznych (co potem rozszerzono na inne właściwości, $P(X)$), innych podstawionych układów będą podobne do tych obserwowanych w kwasach benzoowych i zatem będą skorelowane ze stałymi podstawnikowymi $\sigma(X)$ w postaci równania (3), zwanego równaniem Hammetta:

$$P(X) = \rho\sigma(X) + \text{const} \quad (3)$$

gdzie ρ jest tzw. stałą reakcji i zależy od rodzaju reakcji/procesu oraz warunków jej przeprowadzenia i opisuje **czułość reakcji/procesu na efekt podstawnikowy**.

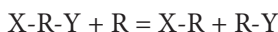
Ostatnio, Sadlej-Sosnowska [65, 66] zaproponowała metodę oceny efektu podstawnikowego w oparciu o zastosowanie metod obliczeniowych chemii kwantowej, wprowadzając pojęcie „charge of the substituent active region”, cSAR(X), zdefiniowanego jako suma ładunków atomowych podstawnika X oraz ładunku na podstawionym atomie węgla, C_{ipso} : $\text{cSAR}(X) = q(X) + q(C_{\text{ipso}})$. Wartości cSAR(X) dobrze korelują ze stałymi podstawnikowymi [65, 66], a w dwu-podstawionych pochodnych X-Ph-Y (Y – miejsce reakcji) pozwalają oszacować przeniesienie ładunku (ang. *charge transfer*) z X do Y [67]. W odróżnieniu od ładunku na podstawniku, $q(X)$, niezależnie od metody obliczania ładunków atomowych wartości cSAR(X) dobrze korelują ze sobą [68]. Wiąże się to z faktem, że wiązania C-X mogą być bardzo polarne, podczas gdy wiązania CC są wolne od tej cechy, co pokazano na Schemacie 1.



Schemat 1. Graficzna prezentacja definicji $q(X)$ (a) i cSAR(X) (b)

Scheme 1. Graphical presentation of $q(X)$ (a) and cSAR(X) (b) definitions

Użytecznym sposobem opisu efektu podstawnikowego jest zaproponowana wcześniej reakcja homodesmotyczna [69, 70]



Energia tej reakcji, nazwana SESE (ang. *Substituent Effect Stabilization Energy*), jest energetycznym deskryptorem efektu podstawnikowego, obliczanym zgodnie z równaniem (4)

$$SESE = E(X-R) + (E(R-Y) - [E(X-R-Y) + E(R)]) \quad (4)$$

Wartości SESE są ona na ogół dobrze skorelowane ze stałymi podstawnikowymi [71]. Dodatkowo wartości SESE ($SESE > 0$) oznaczają, że oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe $X \cdots Y$ mają charakter stabilizujący cząsteczkę $X-R-Y$.

Szersze omówienie kwantowo-chemicznych modeli efektu podstawnikowego przedstawiliśmy dwa lata temu [4].

3. UKŁADY JEDNOPIERŚCIENIOWE

3.1. POCHODNE BENZENU I INNYCH PIERŚCIENI WĘGLOWYCH

Pierwszą ilościową próbą określenia zależności aromatyczności cząsteczki od efektu podstawnikowego było zastosowanie indeksu D_q do 10 monopodstawionych pochodnych benzenu [53]. Równanie (5) przedstawia równanie regresji liniowej D_q względem wartości bezwzględnej stałych podstawnikowych Hammetta σ_p :

$$D_q = -0,915 |\sigma_p| + 0,084 \quad (5)$$

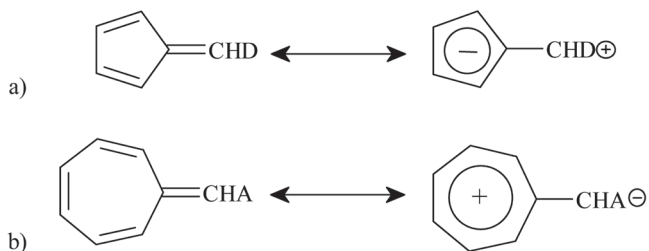
Współczynnik korelacji wynosi $-0,946$.

Powyższa zależność oznacza, że im silniej oddziałuje podstawnik z pierścieniem benzenowym, tym większe są zmiany ładunków π -elektronowych na atomach węgla pierścienia i tym większe są wartości D_q i tym mniejsza aromatyczność pierścienia.

Zastosowanie bardziej nowoczesnych indeksów aromatyczności do takich samych układów miało miejsce ponad trzydzieści lat później [72], wykorzystano następujące indeksy: ASE, HOMA [32], NICS's [47] i PDI [55]. W badaniach uwzględniono 19 podstawników, a do ich opisu użyto stałych σ . W rezultacie, z wyjątkiem ASE, nie potwierdziły się wyniki równania (5); wszystkie pozostałe indeksy wskazały na dużą odporność pierścienia benzenowego na zaburzenie jego struktury π -elektronowej przez wprowadzenie podstawnika. Jest to w zgodzie ze znaną regułą chemii organicznej, że struktura elektronowa układów aromatycznych jest odporna na działanie czynników zewnętrznych (substytucja *vs* addycja) [12].

Naturalną konsekwencją powyższej konkluzji było sprawdzenie wpływu podstawników na układy π -elektronowe o niskiej aromatyczności. Klasycznymi przykładami takich układów są pentafulwen i heptafulwen (Schemat 2). Należy spodzie-

wać się, że elektrono-donorowy podstawnik podnosi aromatyczność pentafulwenu, natomiast elektrono-akceptorowy podnosi ją w przypadku heptafulwenu. W obu przypadkach liczba elektronów π w pierścieniach zbliża się do $4N+2 = 6$.



Schemat 2. Pentafulwen (a) i heptafulwen (b)

Scheme 2. Pentafulvene (a) and heptafulvene (b)

Wpływ podstawników na delokalizację elektronów π w pierścieniu (tj. aromatyczność) w egzocyklicznie podstawionych pochodnych fulwenu opracowano wykorzystując dane doświadczalne geometrii cząsteczek [73], zastosowane do wyznaczenia indeksu HOMA [74]. Znalaziono bardzo duży zakres zmienności wartości HOMA, od $-0,106$ dla 6-(4-dimetylo-aminofenylo)fulwenu do $0,702$ dla 6-dimetyloaminopiperidyno-fulwenu. Natomiast największą wartość, $HOMA = 0,986$, wyznaczono w przypadku soli wapniowej di-cyclopentadienylowej, gdzie pierścień pięcioczłonowy jest częścią anionu i ma już 6 elektronów π , a zatem spełnia regułę $4N+2$ Hückela. Podobne wyniki uzyskano dla kompleksu pentafulwenu z litem [75], a następnie jego kompleksów z innymi metalami alkalicznymi [76]: Li, Na, K, Rb oraz Cs, stosując różnorodne indeksy aromatyczności (NICS, HOMA, pEDA). W przypadku wolnego pentafulwenu $HOMA = -0,297$, natomiast w badanych układach $HOMA \sim 0,56$, wartości te (zmiany aromatyczności) są zgodnie ze wskazaniami pozostałych indeksów aromatyczności.

Badano również 29 egzocyklicznie podstawionych pochodnych pentafulwenu (Schemat 2a), analizując wpływ podstawnika na delokalizację π -elektronową w pierścieniu [77], do opisu której wykorzystano prąd pierścieniowy, HOMA i pEDA (suma obsadzeń orbitali π -elektronowych pierścienia) [78]. Stwierdzono bardzo dobrą korelację pomiędzy HOMA i pEDA ($R^2 = 0,988$), zgodnie z poniższym równaniem:

$$HOMA = 1,502 \text{ pEDA} - 0,239 \quad (6)$$

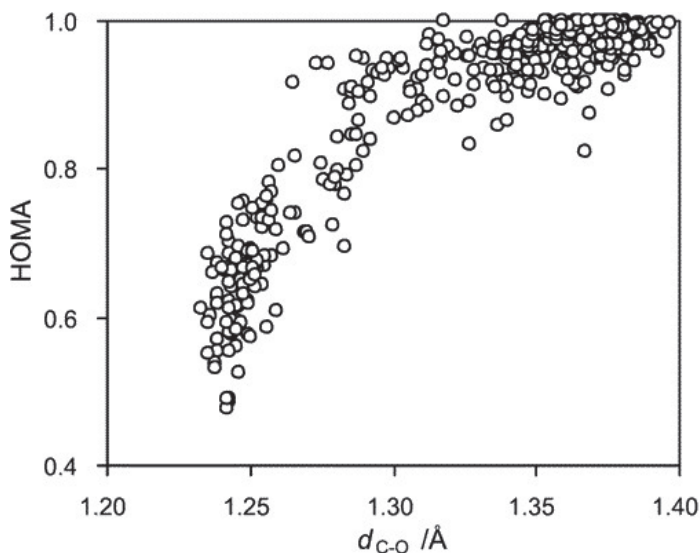
W zależności od elektrono-donorowych/akceptorowych zdolności podstawników, wartości HOMA zmieniają się w bardzo dużym zakresie (od $\sim -0,5$ do $\sim 0,7$).

Hipotezę, że elektrono-akceptorowy podstawnik powinien spowodować wzrost aromatyczności pierścienia heptafulwenu potwierdziły wyniki badań jego kompleksów z atomami chlorowców (F, Cl, Br, I i At) [79]. Do opisu aromatyczności wykorzystano indeksy: HOMA, pEDA i NICS. W pierścieniu heptafulweniowym

znajduje się 7 π -elektronów, a ich oddziaływanie z atomami chlorowca prowadzi do przeniesienia ładunku na ten atom i w konsekwencji powstaje anion chlorowcowy. Proces ten powoduje zmianę wartości HOMA z 0,165 dla wolnej cząsteczki do 0,640 dla soli fluorowej. Obserwowana zmiana jest tym większa im bardziej elektroujemny jest chlorowiec. Co więcej, tu również stwierdzono bardzo dobrą korelację pomiędzy HOMA i pEDA ($cc = -0,999$) oraz pomiędzy energią oddziaływań i NICS ($cc = -0,995$).

Spektakularnym przykładem wpływu podstawnika na aromatyczność pierścienia benzenowego jest zależność HOMA pierścienia od podstawników w przypadku wielopodstawionych pochodnych fenolu [80], w których „moc wiązań wodorowych” jest charakteryzowana przez długość wiązania CO. Zależność, uzyskaną na podstawie wyników badań krystalograficznych [73], przedstawia Rysunek 2.

Symulacja podobnego typu oddziaływań metodami chemii kwantowej, wykorzystując prosty model *p*-podstawionych fenoli oddziaływujących z jonem fluorkowym, doprowadziła do bardzo podobnego obrazu [81, 82]. Dodatkowo, udokumentowano dobrą korelację pomiędzy indeksami HOMA i NICS, wykorzystanymi do opisu aromatyczności pierścienia.

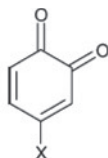


Rysunek 2. Zależność HOMA od długości wiązania C–O, d_{CO} dla różnie podstawionych pochodnych fenolu [80]

Figure 2. Relationship of HOMA on C–O bond length, d_{C-O} , for variously substituted phenols interacting with bases. Reprinted with permission from J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2004, 44, 2077 [80]. Copyright (2004) American Chemical Society

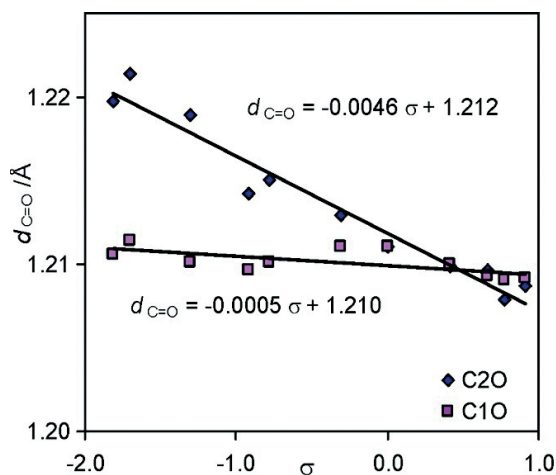
Przykładami słabo- albo nawet niearomatycznych układów π -elektronowych są chinony, a dwie grupy karbonylowe mają dwie różne ścieżki (drogi) oddziaływania z podstawnikiem. Zastosowanie indeksów: HOMA, MCI, DI oraz FLU, do jedenastu 4-podstawionych pochodnych 1,2-benzo-chinonu (Schemat 3) pokazało

różnicę w delokalizacji w zależności od drogi oddziaływania [83]. Bardzo wyraźnie widać to na wykresie zależności długości wiązania CO od stałej podstawnikowej σ_p (σ_p^+ dla podstawników elektrono-donorowych), przedstawionym na Rysunku 3. Im bardziej elektrono-donorowy podstawnik, tym większy *charge transfer* do grupy karbonylowej i tym dłuższe wiązanie, co więcej – jedna z grup karbonylowych jest znacząco bardziej wrażliwa na efekt podstawnikowy.



Schemat 3. 4-X-1,2-benzochinony, X = NO, NO₂, CN, CHO, H, Me, OMe, OH, NH₂, NHMe i NMe₂

Scheme 3. 4-X-1,2-benzoquinones, X = NO, NO₂, CN, CHO, H, Me, OMe, OH, NH₂, NHMe and NMe₂

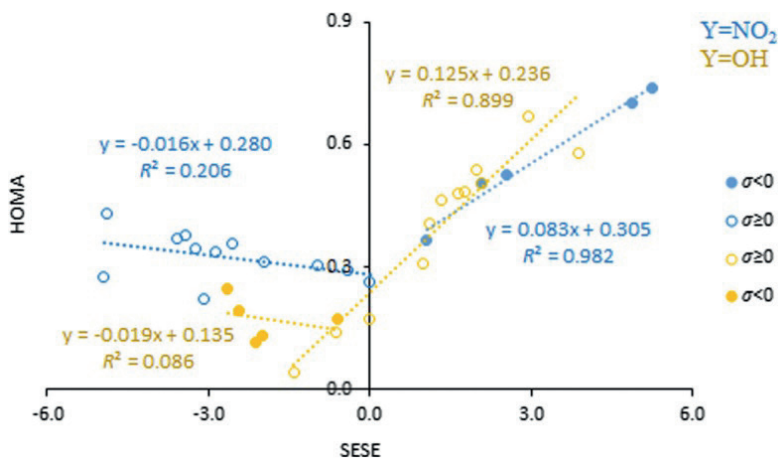


Rysunek 3. Zależność $d_{C=O}$ od stałej podstawnikowej σ (σ_p^+ dla podstawników elektrono-donorowych, dla pozostałych σ_p) [83]

Figure 3. Dependence of CO bond lengths, $d_{C=O}$, on substituent constants σ (σ_p^+ for electron-donating substituents and for others σ_p). Reprinted with permission from J. Org. Chem., 2011, 76, 550 [83]. Copyright (2011) American Chemical Society

Podobne zależności otrzymano w przypadku relacji pomiędzy HOMA oraz MCI a stałymi podstawnikowymi. Z uzyskanych równań liniowych wynika, że większe są zmiany nachylenia dla oddziaływań podstawnika X w pozycji 4 z grupą karbonylową C2O niż z C1O, czyli silniejsze są oddziaływania na drodze OC2C3C4 niż OC1C6C5C4. Wyniki te pozwalają na sformułowanie prostej reguły [83]: **jeżeli między atomem elektrono-akceptorowym i elektrono-donorowym liczba wiązań jest parzysta, wówczas uprzywilejowany jest efekt rezonansowy, tj. przeniesienie ładunku.**

Przeprowadzone zostały również systematyczne badania wpływu podstawnika na delokalizację π -elektronową i właściwości transmisyjne 3-X i 4-X di-podstawionych pochodnych benzenu (BEN) i cykloheksa-1,3-dienu (CHD), X = NMe₂, NH₂, OH, OMe, CH₃, H, F, Cl, CF₃, CN, CHO, COMe, CONH₂, COOH, NO₂, NO. Właściwości podstawników charakteryzowano wykorzystując zarówno deskryptory oparte na chemii kwantowej: cSAR i SESE, jak również tradycyjne stałe podstawników Hammetta, natomiast delokalizację π -elektronową oszacowano przy użyciu indeksu HOMA. Wyniki dla 4-X podstawionych 1-nitro i 1-hydroksy pochodnych CHD [84] przedstawiono na Rysunku 4. W obu seriach (Y = NO₂ i OH) stwierdzono, że gdy właściwości elektronowe podstawników są przeciwne do właściwości ustalonej grupy (Y), wartości HOMA dobrze korelują z SESE, ze znaczną wartością współczynnika kierunkowego. Efekt ten nie jest obserwowany, jeśli X i Y mają podobne właściwości, czyli oba są elektrono-donorowe lub elektrono-akceptorowe.



Rysunek 4. Zależności HOMA od SESE dla 4-X-CHD-NO₂ i 4-X-CHD-OH pochodnych
 Figure 4. Dependences of HOMA on SESE for 4-X-CHD-NO₂ and 4-X-CHD-OH series. Reused from [84], this work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Koncepcja cSAR umożliwia opis właściwości transmisyjnych podstawnika z danej pozycji do centrum reakcji. Wskaźnik przepływu ładunku (ang. *charge flow index*, CFI) zdefiniowano jako:

$$\text{CFI} = \text{cSAR}(\text{Y}) - \text{cSAR}(\text{X}) \quad (7)$$

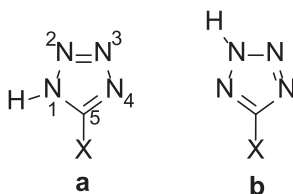
Wyznaczone zależności liniowe $\text{CFI}_{1-3 \text{ X-CHD-Y}}$ vs $\text{CFI}_{1-4 \text{ X-CHD-Y}}$ oraz $\text{CFI}_{1-3 \text{ X-BEZ-Y}}$ vs $\text{CFI}_{1-4 \text{ X-BEN-Y}}$ umożliwiły porównanie transmisji efektu podstawnikowego w obu seriach, w każdej z nich uwzględniono sześć ustalonych grup (Y = NO₂, COOH, COO⁻, OH, O⁻ i NH₂). Wartości współczynników kierunkowych wskazują na słabszą transmisję z pozycji *meta* (3-) niż z pozycji *para* (4-). Co więcej, efekt ten

(słabsza transmisja) jest znacznie silniejszy w przypadku pochodnych cykloheksa-1,3-dieniu niż benzenu, średnie wartości współczynników kierunkowych wynoszą odpowiednio 0,532 i 0,735. Należy dodać, że współczynniki determinacji wyznaczonych korelacji były większe niż 0,92.

3.2. UKŁADY HETEROCYKLICZNE

Aromatyczność pięciocłonowych pierścieni zawierających atom(y) azotu, nazywanych azolami, także zależy od obecności podstawników. Tetrazol (Schemat 4) występuje w dwóch formach tautomerycznych (1*H* i 2*H*) i podobnie jak benzen ma 6 elektronów π . Badania C5-podstawionych pochodnych ($X = \text{AlH}_2, \text{BeH}, \text{BH}_2, \text{CCH}, \text{CF}_3, \text{CHO}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{F}, \text{Me}, \text{NH}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{SH}, \text{SiH}_3$) pokazały [85], że zmiana struktury π -elektronowej, opisana przez pEDA, zależy wyraźnie od stałych podstawnikowych:

1 <i>H</i> tautomer	pEDA = $-0,146 \sigma_p^+ - 0,034$	cc = $-0,905$
2 <i>H</i> tautomer	pEDA = $-0,141 \sigma_p^+ - 0,031$	cc = $-0,924$



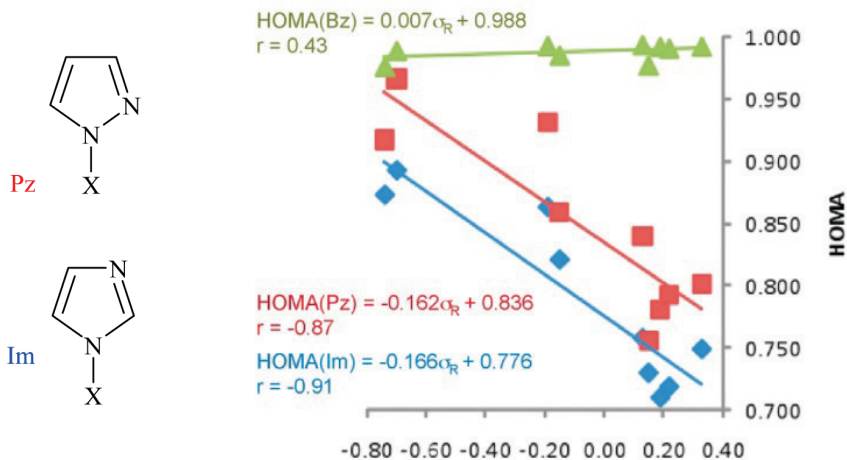
Schemat 4. C5-X podstawione pochodne 1*H* (a) i 2*H* (b) tautomerów tetrazolu

Scheme 4. C5-X substituted 1*H* (a) and 2*H* (b) tetrazoles

Ponadto, obsadzenie orbitali 2pz wszystkich atomów azotu, z wyjątkiem N3, dobrze koreluje z wartościami pEDA ($cc \geq 0,95$). Brak korelacji w przypadku atomu N3 może sugerować, że ta pozycja w 1*H* i 2*H* tetrazolach przypomina do pewnego stopnia pozycję *meta* w benzenie. Potwierdziły to analogiczne badania mono-podstawionych pochodnych benzenu. Analogiczne zależności obsadzenia orbitali 2pz atomów węgla w pozycji *o*- i *p*- od pEDA mają wysoki poziom korelacji (odpowiednio $cc = 0,971$ i $0,968$) i dodatnie wartości współczynników nachylenia, natomiast w przypadku pozycji *m*- $cc = -0,781$, z nachyleniem ujemnym. Ten efekt jest jakby dodatkowym obrazem przyczyn dla których wpływ podstawnika w *o*- i *p*- pochodnych benzenu tak się różni od takich oddziaływań dla *m*-pochodnych.

Różnice między wpływem podstawnika na aromatyczność w mono-podstawionych pochodnych benzenu i pirazolu oraz imidazolu, w każdym przypadku pierścieni zawiera 6 elektronów π , jest doskonale pokazana na Rysunku 5 [86]. W przeciwieństwie do powyżej omawianych tetrazoli, w badanych pochodnych pirazolu i imidazolu podstawnik jest dołączony do atomu azotu. Do opisu aromatyczności pierścieni wykorzystano indeks HOMA. W przypadku podstawników elektrono-

-donorowych ($\sigma < 0$) wartości HOMA są większe niż 0,8, natomiast dla podstawników elektrono-akceptorowych – mniejsze niż 0,8. W tym ostatnim przypadku podstawniki wyciągają elektrony π z pierścienia, prowadząc do utworzenia układów nie spełniających zasady $4N + 2$.



Rysunek 5. Korelacje pomiędzy indeksem HOMA a rezonansową stałą podstawnika (σ_R) dla pochodnych benzenu (Bz), pirazolu (Pz) i imidazolu (Im) [86]

Figure 5. Correlations between HOMA aromaticity index and resonance substituent constant (σ_R) for substituted benzene (Bz), pyrazole (Pz) and imidazole (Im) derivatives. Adapted with permission from J. Phys. Chem. A, 2011, 115, 8571 [86]. Copyright 2011 American Chemical Society

PODSUMOWANIE

Zjawiska znane jako aromatyczność i efekt podstawnika są jednym z najważniejszych zagadnień w chemii, biochemii i dziedzinach pokrewnych. Do ilościowego opisu aromatyczności najczęściej używane są indeksy oparte na energii, geometrii (na przykład HOMA), właściwościach magnetycznych (na przykład NICS) i strukturze elektronowej (np. FLU). Efekt podstawnikowy najczęściej jest charakteryzowany przez stałe podstawnika (np. stałe Hammetta). Jednakże, rozwój metod obliczeniowych umożliwił zastosowanie deskryptorów efektu podstawnika wyznaczanych w oparciu o metody chemii kwantowej. W tym celu wykorzystywane są energie odpowiednio zaprojektowanych reakcji homodesmotycznych, rozkład gęstości elektronowej lub potencjał elektrostatyczny. Oczywiście, możliwość ich zastosowania jest weryfikowana przez porównanie „nowych” deskryptorów z otrzymanymi przy użyciu opisu klasycznego (czyli stałe typu Hammetta). Wśród nowych koncepcji fizykochemicznych opisu efektu podstawnikowego najbardziej obiecują-

cym podejściem jest cSAR, który pozwala badać zarówno klasyczne jak i odwrotne efekty podstawników.

Wzajemne relacje między aromatywnością a efektem podstawnikowym można podsumować następująco:

- (i) Im mniej aromatywny jest układ, tym bardziej wrażliwy na efekt podstawnika. Silnie aromatywnie cząsteczki są odporne na działanie podstawników.
- (ii) Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (efekt rezonansowy) jest znacznie bardziej efektywne w przypadku parzystej liczby wiązań pomiędzy atomami elektrono-akceptorowymi i elektrono-donorowymi grup w układzie π -elektronowym.
- (iii) Wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania – transmisja efektu podstawnika – są znacznie słabsze w układach podstawionych w pozycjach 1,3 (czyli typu *meta*) niż w pozycjach 1,4 (typu *para*).

PODZIĘKOWANIA

H.S. dziękuje Politechnice Warszawskiej za finansowe wsparcie pracy w ramach dotacji statutowej. Autorzy dziękują mgr Annie Jezuita za współpracę w edytorskim przygotowaniu artykułu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] ISI Web of Science, retrieved in December 2018.
- [2] A. Kekule, Bull. Soc. Chim. France, 1865, **3**, 96.
- [3] E. Erlenmayer E., Ann. d. Chem. u. Pharm., 1866, **137**, 327.
- [4] H. Szatyłowicz H., T.M Krygowski, Wiad. Chem., 2017, **71**, 497.
- [5] L.P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 1937, **59**, 96.
- [6] T.M Krygowski, M.K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Haefelinger, A.R. Katritzky, Tetrahedron Report 520, Tetrahedron, 2000, **56**, 1783.
- [7] F. Sondheimer, Pure Appl. Chem., 1964, 859.
- [8] M.J.S. Dewar, Tetrahedron (Suppl), 1966, **8**, 75.
- [9] L. Pauling, G.W. Wheland, J. Chem. Phys., 1933, **1**, 362.
- [10] G.W Wheland, *The theory of resonance and its application to organic chemistry*, J. Wiley, New York 1944.
- [11] R.C. Haddon, V.R. Haddon, I.J. Jackman, Top. Curr. Chem., 1971, **12**, 2.
- [12] M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wyd. 5, J. Wiley, 2001, str. 681.
- [13] L. Pauling, I. Sherman, J. Chem. Phys., 1933, **1**, 606.
- [14] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960, str. 195.
- [15] N. Cohen, S.W. Benson, Chem. Rev., 1993, **93**, 2419.
- [16] M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 699.
- [17] M.J.S. Dewar, C. de Llano, J. Am. Chem. Soc., 1969, **91**, 789.
- [18] M.J.S. Dewar, A. Harget, N. Trinajstić, J. Am. Chem. Soc., 1969, **91**, 6321.

- [19] S.W. Sleyden, J.F. Liebman, *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1541.
- [20] B.A. Jr. Hess, L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 305.
- [21] B.A. Jr. Hess, L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2413.
- [22] B.A. Jr. Hess, L.J. Schaad, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 3418.
- [23] B.A. Jr. Hess, L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3907.
- [24] L.J. Schaad, B.A. Jr. Hess, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1465.
- [25] M.K. Cyrański, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3773.
- [26] T.M. Krygowski, R. Anulewicz, J. Kruszewski, *Acta Cryst.*, 1983, **B39**, 732.
- [27] M. Randic, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 1905.
- [28] A. Ciesielski, T.M. Krygowski, M.K. Cyranski, A.T. Balaban, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 3737.
- [29] A. Julg, P. Françoise, *Theor. Chim. Acta*, 1967, **7**, 249.
- [30] W. Kemula, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5135.
- [31] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3839.
- [32] T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33**, 70.
- [33] I.D. Madura, T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 14913.
- [34] K.K. Zborowski, L.M. Proniewicz, *Polish J. Chem.*, 2009, **83**, 477.
- [35] K.K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, *Struct. Chem.*, 2012, **23**, 595.
- [36] K.K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, *Struct. Chem.*, 2013, **24**, 543.
- [37] K.K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, *Struct. Chem.*, 2016, **27**, 91.
- [38] E.D. Raczyńska, M. Hallman, K. Kolczyńska, T. Stępniewski, *Symmetry*, 2010, **2**, 1485.
- [39] C.P. Frizzo, M.A.P. Martins, *Struct. Chem.*, 2012, **23**, 375.
- [40] M. Andrzejak, P. Kubisiak, K.K. Zborowski, *Struct. Chem.*, 2013, **24**, 1171.
- [41] J.F. Labarre, F. Garnier, *J. Chim. Phys.*, 1967, **64**, 1664.
- [42] H.J. Dauben, J.D. Wilson, J.L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 811.
- [43] R.C. Benson, W.H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7523.
- [44] W.H. Flygare, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 653.
- [45] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6317.
- [46] M.K. Cyrański, T.M. Krygowski, M. Wisiorowski, N.J.R. van Eikema Hommes, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 177.
- [47] Z. Chen, C.S. Wannere, C. Carminboef, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3842.
- [48] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 319.
- [49] M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **87**, 1965.
- [50] H.P. Figeys, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 5225.
- [51] T.M. Krygowski, *Tetr. Lett.*, 1970, **11**, 1311.
- [52] T.M. Krygowski, J. Kruszewski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 1972, **20**, 993.
- [53] T.M. Krygowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 1970, **18**, 463.
- [54] E. Matito, M. Duran, M. Sola, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 14109.
- [55] J. Poater, M. Fradera, M. Duran, M. Sola, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 400.
- [56] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Sola, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6434.
- [57] A.R. Katritzky, P. Barczyński, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7.
- [58] P.v.R. Schleyer, P.K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 337.
- [59] T.M. Krygowski, A. Ciesielski, C.W. Bird, A. Kotschy, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, **35**, 203.
- [60] G.P. Bean, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 2497.
- [61] A.R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T.M. Krygowki, K. Jug, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5228.
- [62] N. Sadlej-Sosnowska, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 8737.

- [63] M.K. Cyrański, T.M. Krygowski, A.R. Katritzky, P.v.R. Schleyer, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 1333.
- [64] L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, N.Y. 1940, 1st Ed.
- [65] N. Sadlej-Sosnowska, *Polish J. Chem.*, 2007, **81**, 1123.
- [66] N. Sadlej-Sosnowska, *Chem. Phys. Lett.* 2007, **447**, 192.
- [67] T.M. Krygowski, N. Sadlej-Sosnowska, *Struct. Chem.*, 2011, **22**, 17.
- [68] O.A. Stasyuk, H. Szatyłowicz, C. Fonseca Guerra, T.M. Krygowski, *Struct. Chem.*, 2015, **26**, 905.
- [69] P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A.M. Brett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, **2**, 1222.
- [70] A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 818.
- [71] T. Siodła, W.P. Oziminski, M. Hoffmann, H. Koroniak, T.M. Krygowski, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 7321.
- [72] T.M. Krygowski, K. Ejsmont, M.K. Stepien, J. Poater, M. Sola, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6634.
- [73] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380.
- [74] T.M. Krygowski, A. Ciesielski, M. Cyranski, *Chem. Papers*, 1995, **49**, 128.
- [75] W.P. Oziminski, T.M. Krygowski, P.W. Fowler, A. Soncini, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 4880.
- [76] W.P. Oziminski, T.M. Krygowski, S. Noorizadeh, *Struct. Chem.*, 2012, **23**, 931.
- [77] T.M. Krygowski, W.P. Oziminski, M. Palusiak, P.W. Fowler, A.D. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10740.
- [78] W.P. Oziminski, J.C. Dobrowolski, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, **22**, 769.
- [79] T.M. Krygowski, W.P. Oziminski, M.K. Cyranski, *J. Mol. Mod.*, 2012, **18**, 2453.
- [80] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J.E. Zachara, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, **44**, 2077.
- [81] T.M. Krygowski, J.E. Zachara, H. Szatyłowicz, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 7038.
- [82] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J.E. Zachara, *J. Chem. Inf. Mod.*, 2005, **45**, 652.
- [83] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, M. Palusiak, J. Poater, M. Sola, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 550.
- [84] H. Szatyłowicz, A. Jezuita, T. Siodła, K.S. Varaksin, K. Ejsmont, M. Shahamirian, T.M. Krygowski, *Struct. Chem.*, 2018, **29**, 1201.
- [85] W.P. Oziminski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 6316.
- [86] C. Curutcher, J. Poater, M. Sola, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8571.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 lutego 2019 roku

WPLYW ANESTETYKÓW WZIEWNYCH NA MODELOWĄ BŁONĘ BIOLOGICZNĄ

INFLUENCE OF INHALATION ANESTHETICS ON A MODEL BIOLOGICAL MEMBRANE

**Martyna Horochowska, Katarzyna Cieślak-Boczula,
Maria Rospenk***

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: maria.rospenk@chem.uni.wroc.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Anestetyki wziewne
 - 1.1. Właściwości fizykochemiczne wziewnych substancji znieczulających
 - 1.2. Mechanizm działania anestetyków wziewnych
2. Własności błony lipidowej w kontekście interakcji ze środkami znieczulającymi
 - 2.1. Struktura dwuwarstwy lipidowej
 - 2.2. Mechanizm oddziaływania anestetyku z błoną lipidową
3. Gramicydyna jako model białka transbłonowego
 - 3.1. Zmiany konformacyjne Gramicydyny zależne od rodzaju rozpuszczalnika
 - 3.2. Wpływ anestetyków na strukturę Gramicydyny

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Martyna Horochowska – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (2013). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskała na Uniwersytecie Wrocławskim w 2018 roku na podstawie pracy „Zbadanie oddziaływań anestetyków wziewnych z grupy halogenoeterów z lipidowymi i białkowymi składnikami błony komórkowej” wykonanej pod kierunkiem prof. Marii Rospenk.



 <https://orcid.org/0000-0001-9398-5520>

Dr Katarzyna Cieślik-Boczula w roku 2002 ukończyła studia na Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca magisterska dotyczyła fizyko-chemicznych badań cieni erytrocytów modyfikowanych związkami chemicznymi o aktywności biologicznej. Pracę doktorską pt. „Właściwości fotofizyczne i funkcje biologiczne pochodnych fenoli.” obroniła z wyróżnieniem w 2007 roku pod kierunkiem prof. dr hab. Aleksandra Kolla na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Aktualnie realizowane kierunki prac badawczych dotyczą badań struktury i właściwości fizykochemicznych błon lipidowych i układów białkowych metodami FTIR, FTIR-ATR, VCD, TEM, DSC i spektroskopii fluorescencyjnej. Jej zainteresowania obejmują procesy fibrylogenezy i sposobów jej modyfikacji oraz błonowo-zależne mechanizmy chemoprewencyjnej aktywności związków z rodziny fenotiazyn.



 <https://orcid.org/0000-0002-0240-9366>

Prof. dr hab. Maria Rospenk absolwentka chemii na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (1969). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskała na Uniwersytecie Wrocławskim w 1977 roku na podstawie rozprawy „Badania wiązania wodorowego w kompleksach zasad tlenowych z HCl i HBr oraz ich deuterowanymi analogami” wykonanej pod kierunkiem prof. Lucjana Sobczyka. Habilitowała się w zakresie chemii fizycznej i teoretycznej w 1992 r., tytuł rozprawy „Równowaga przeniesienia protonu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym w zasadach Mannicha”. W 2004 r. otrzymała tytuł naukowy profesora, nadany przez Prezydenta RP. Jej zainteresowania naukowe obejmują badania nad stanem wewnątrz- i międzycząsteczkowego wiązania wodorowego oraz jego wpływu na właściwości fizykochemiczne różnorodnych układów.



 <https://orcid.org/0000-0003-3023-0619>

ABSTRACT

General anesthesia is defined as impairment of the central nervous system (UON) caused by intravenous or volatile anesthetics. The state of loss of consciousness or even amnesia and the disappearance of perception into external stimuli is achieved by the use of a large group of chemical compounds. The use of nitrous oxide in 1844 revolutionized surgery and medicine at that time. From that moment, anesthesiology develops dynamically, allowing more and more complex procedures. Despite more than 170 years of history of anesthesia, understanding the mechanism of reversible loss of awareness and sensitivity to pain caused by the action of general anesthetics is one of the greatest challenges of modern pharmacology and neuroscience. Incredibly high diversity of anesthetics, including both noble gases and complex steroids, combined with human sensation makes the above problem extremely difficult to solve.

The reversibility of the anesthesia phenomenon suggests that the analyzed phenomenon is based on disturbance of weak intermolecular interactions, such as hydrogen bond or van der Waals forces. Anesthetic molecules may bind directly to the hydrophobic region of protein, which causes its conformational changes or disturb ion channel activity by anesthetic-induced perturbations of lipid bilayers. The mechanism of anesthesia is thus very often attributed to both protein and lipid membrane targets. The influence of anesthetic molecules on biomolecular systems can be studied successfully using many different physico-chemical methods, such as, infrared, fluorescence or nuclear magnetic resonance spectroscopy. Vibrational circular dichroism as well as differential scanning calorimetry can also be used.

Keywords: inhalation anesthetics, anesthesia, weak intermolecular interactions, lipid membrane

Słowa kluczowe: anestetyki wziewne, anestezja, słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, błona lipidowa

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

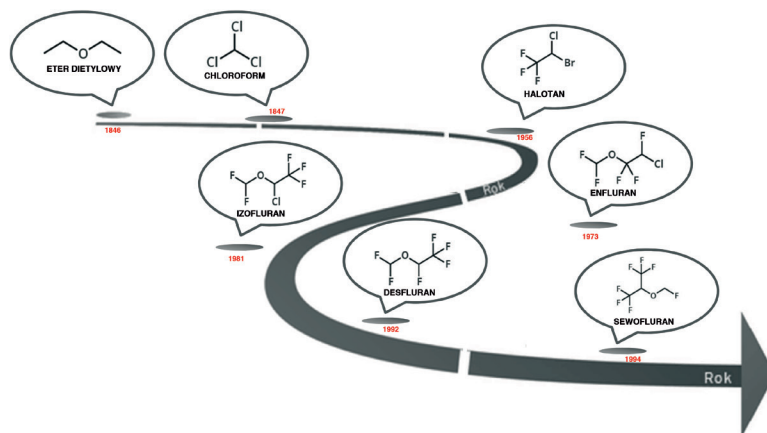
$\beta^{6,3}$ helisa	– β -helisa zawierająca 6,3 reszt aminokwasowych na skręt
DPPC	– dipalmitoilofosfatydylocholina (ang. <i>dipalmitoilphosphatidylcholine</i>)
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. <i>differential scanning calorimetry</i>)
GABA	– kwas gamma-aminomasłowy (ang. <i>gamma aminobutyric acid</i>)
L_{α}	– lamelarna faza ciekłokrystaliczna (ang. <i>lamellar liquid crystalline</i>)
L_{β}	– lamelarna faza żelowa (ang. <i>lamellar gel phase</i>)
$L_{\beta I}$	– lamelarna faza przemienna (ang. <i>lamellar interdigitated phase</i>)
L_c	– lamelarna faza krystaliczna (ang. <i>lamellar crystalline phase</i>)
MAC	– minimalne stężenie pęcherzykowe (ang. <i>minimum alveolar concentration</i>)
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy (ang. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
P_{β}	– pofalowana faza żelowa (ang. <i>rippled gel phase</i>)
T_m	– temperatura głównego przejścia fazowego (ang. <i>the temperature of the main phase transition</i>)

WPROWADZENIE

Znieczulenie ogólne jest definiowane jako upośledzenie ośrodkowego układu nerwowego (UON) wywołane przez dożylnie bądź lotnie anestetyki [1, 2]. Stan utraty świadomości czy nawet amnezji oraz zaniku percepcji na zewnętrzne bodźce osiągnięty jest przez zastosowanie licznej grupy związków chemicznych. Wykorzystanie w 1844 roku, po raz pierwszy w historii, podtlenku azotu zrewolucjonizowało ówczesną chirurgię i medycynę. Od tego momentu anestezjologia rozwija się prężnie, umożliwiając przeprowadzanie coraz bardziej złożonych zabiegów [3]. Mimo ponad 170-letniej historii, zrozumienie mechanizmu odwracalnej utraty świadomości i czułości na ból, wywołanej działaniem środków znieczulenia ogólnego, jest jednym z największych wyzwań współczesnej farmakologii i neuronauki. Niewiarygodnie duża różnorodność anestetyków, obejmująca zarówno gazy szlachetne jak i złożone steroidy, w połączeniu z ludzkim odczuwaniem czyni powyższy problem niezwykle trudny do rozwiązania.

1. ANESTETYKI WZIEWNE

Pierwsze środki znieczulenia ogólnego, jak eter dietylowy czy chloroform, charakteryzowały się łatwopalnością i wysoką toksycznością (Rys. 1). W celu zwiększenia bezpieczeństwa operowanego pacjenta dążono do redukcji niepożądanych efektów, m.in. przez podstawienie atomów wodoru atomami fluorowców.



Rysunek 1. Historia rozwoju anestezjologii
Figure 1. History of development of anesthesia

W roku 1960 wprowadzono do użytku klinicznego metoksyfluran, będący pochodną eterową. Mimo eliminacji wielu efektów ubocznych, wywołanie anestezji przez ten związek trwało zbyt długo. Równie trudne okazało się wybudza-

nie pacjenta. W niewielkim odstępie czasowym wdrożono dwa izomery: enfluran i izofluran, spośród których izofluran charakteryzował się większą odpornością na metabolizm, a tym samym nie wywierał szkodliwego wpływu na organy. Dążąc do uzyskania farmakologicznie perfekcyjnego środka znieczulającego, nie porzeczano na izofluranie. Usunięcie wszystkich halogenów, za wyjątkiem fluoru poskutkowało otrzymaniem niepalnej cieczy o niezwykłej wytrzymałości na metabolizm. Desfluran, eter etylowo-metylowy, w którym wszystkie wodory zostały zastąpione atomami fluoru, wprowadzono w 1992 roku. Dwa lata później zsyntezowano pochodną eteru metylo-izopropylowego, sewofluran. Spełnienie niemal wszystkich wymagań stawianych idealnemu środkowi znieczulającemu pozwoliło na stosowanie zarówno sewofluranu jak i desfluranu we współczesnej anestezjologii [2–6].

1.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WZIEWNYCH SUBSTANCJI ZNIECZULAJĄCYCH

Grupa środków znieczulenia ogólnego obejmuje szereg strukturalnie różnorodnych związków, które mogą być podawane na sposób wziewny lub iniekcyjny. Anestetyki inhalacyjne należą do trzech rozległych klas: eterów, alkanów oraz substancji, które w temperaturze i ciśnieniu standardowym występują w gazowym stanie skupienia. Nowoczesne środki znieczulające to w głównej mierze pochodne eterów, których cząsteczki w swej strukturze posiadają atomy fluoru oraz chloru, zastępujące atomy wodoru. Zabieg halogenacji prowadzi do redukcji toksyczności leków oraz do wzrostu oporności na metabolizm w organizmie pacjenta. Analogi eterów i alkanów w warunkach normalnych występują jako lotne ciecze, których temperatury wrzenia sięgają 50–60°C. Nowoczesne anestetyki wziewne są niepalne, jak również nie posiadają właściwości wybuchowych [7–11].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne wybranych anestetyków wziewnych [2]

Table 1. Physicochemical properties of selected inhaled anesthetics [2]

Właściwości	N ₂ O	Enfluran	Izofluran	Sewofluran	Desfluran
Masa cząsteczkowa [g]	44	184,5	184,5	200	168
Gęstość	–	1,520	1,502	1,520	1,465
Temperatura wrzenia [°C]	–88,5	56,5	48,5	58,5	22,8
Prężność pary [mm Hg; 20°C]	39,8	172	240	170	669
Współczynnik podziału krew:gaz	0,46	1,90	1,46	0,65	0,42
MAC [%]	104,00	1,68	1,14	2,05	6,00

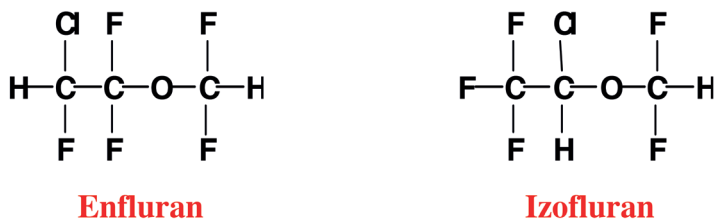
Transport anestetyków wziewnych w organizmie, w odróżnieniu od leków podawanych dożylnie, zależy od efektywności poboru leku przez płuca, a następ-

nie dostarczenia do miejsca ich działania w ośrodkowym układzie nerwowym [7]. Wydajność dystrybucji leku jest związana z ich właściwościami fizycznymi, rozpuszczalnością we krwi oraz prężnością pary (Tab. 1).

Rozpuszczalność środków znieczulenia ogólnego we krwi jest charakteryzowana przez współczynnik podziału krew/gaz. To stosunek stężeń anestetyku wziewnego we krwi oraz w fazie lotnej. Wysoki współczynnik wiąże się z silnym powinowactwem leku do krwi. Przeciwnie jest w przypadku niskiej wartości tego parametru. Innymi słowy anestetyki o niewielkich współczynnikach charakteryzują się szybkim wywołaniem znieczulenia z jednoczesnym krótkim czasem wybudzenia. Obok desfluranu najniższą wartość stosunku krew/gaz posiada sewofluran (0,65). Natomiast rzadziej stosowane we współczesnej anestezjologii, izofluran i enfluran, posiadają współczynniki znacznie wyższe [9].

Siła działania anestetyków wziewnych jest powszechnie wyrażana przez minimalne stężenie pęcherzykowe (ang. *minimum alveolar concentration*, MAC). Interpretowane jest jako stężenie anestetyku wziewnego konieczne do powstrzymania reakcji ruchowych u 50% populacji ludzi dorosłych w odpowiedzi na określone bodźce. Wysoka wartość parametru MAC wiąże się ze wzmożonym poborem gazu znieczulającego, co oznacza, że siła działania anestetyku jest niska. Wśród analizowanych leków najsilniejszy jest izofluran, którego minimalne stężenie pęcherzykowe wynosi 1,17% [7].

W warunkach klinicznych wykorzystywane są mieszaniny racemiczne leków. Mimo to stereoselektywność potencjału znieczulającego halogenoeterów jest tematem licznych rozważań. Halotan, enfluran, izofluran oraz desfluran posiadają czynny optycznie chiralny atom węgla. Optyczne izomery izofluranu wykazują różnicę w oddziaływaniu z receptorami białkowymi np. z receptorem kwasu γ -aminomasłowego ($GABA_A$). Ponieważ współczynnik bezpieczeństwa dla anestetyków wziewnych jest bardzo niski, sugeruje się że nawet stosunkowo niewielki stopień stereoselektywności może spowodować znaczącą kliniczną przewagę jednego z enancjomerów nad mieszaniną racemiczną [4, 12].



Rysunek 2. Struktura chemiczna enfluranu i izofluranu
Figure 2. The structure of enflurane and isoflurane

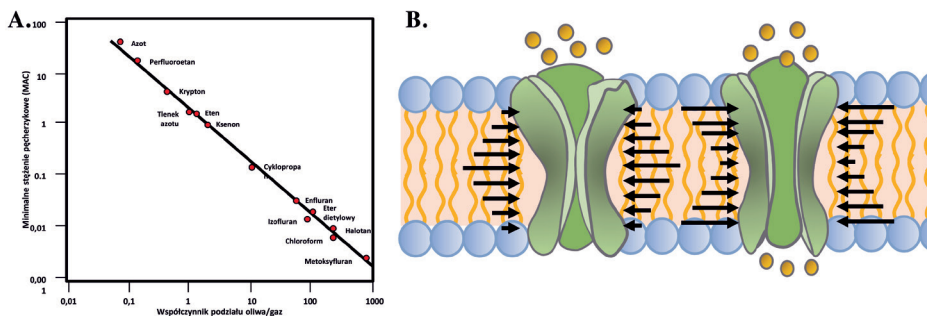
Enfluran i izofluran (Rys. 2) to izomery strukturalne, posiadające jednakową masę oraz objętość cząsteczkową, ok. 110 \AA^3 . Izofluran posiada niemal dwukrotnie większy moment dipolowy niż enfluran. Ich wartości wynoszą odpowiednio:

2,0 D dla izofluranu i 0,7 D dla enfluranu. W tej rozbieżności upatruje się różnicę w oddziaływaniu anestetyków z białkami, a tym samym odchylen w toksyczności związków [13].

1.2. MECHANIZM DZIAŁANIA ANESTETYKÓW WZIEWNYCH

Zrozumienie mechanizmu działania środków znieczulenia ogólnego, prowadzącego do odwracalnej utraty świadomości i czułości na ból, jest jednym z największych wyzwań farmakologii. Niezwykła różnorodność strukturalna anestetyków sprawia, że jest to szczególnie trudny problem do rozwiązania.

Na poziomie komórkowym, anestetyki wpływają na funkcjonowanie komórek nerwowych, upośledzając aktywność synaps, a tym samym pracę kanałów jonowych. W standardowych warunkach te wyspecjalizowane białka błonowe są aktywowane poprzez sygnały chemiczne bądź modyfikacje otoczenia błony komórkowej [14–16]. Po aktywacji, kanały zmieniają pobudliwość elektryczną neuronów, kontrolując przepływ przez błonę jonów pobudzających lub hamujących. Działanie środków znieczulenia ogólnego opiera się przede wszystkim na wzmocnieniu ruchu jonów hamujących bądź blokowanie sygnałów pobudzających. W odniesieniu do tych rozważań istnieją dwie teorie: lipidowa i białkowa [17, 18].



Rysunek 3. (A) Wykres zależności Mayer'a – Overton'a [4] (B) Schemat obrazujący mechanizm znieczulenia oparty na zmianie ciśnienia lateralnego w błonach [29]

Figure 3. (A) Mayer – Overton correlation [4] (B) The anesthesia mechanism based on the membrane lateral pressure change [29]

Wraz z odkryciem, że błona biologiczna jest zbudowana głównie z lipidów wysnuto hipotezę, że działanie anestetyków wziewnych ukierunkowane jest na dwuwarstwę lipidową [19]. Fundamentem tej teorii są prace Mayer'a i Overton'a [20, 21] przedstawiająca korelację pomiędzy siłą działania środków znieczulających, a ich rozpuszczalnością w tłuszczach (Rys. 3A). Cząsteczki anestetyku wnikając do wnętrza błony komórkowej, w chwili przekroczenia stężenia krytycznego, zmieniają właściwości dwuwarstwy lipidowej. Transformacje błony towarzyszące pojawieniu się cząsteczek anestetyków objawiają się m.in. powiększeniem jej objętości [22], dez-

organizacją ułożenia lipidów lub modyfikacją profilu ciśnienia lateralnego w błonie [23]. Większość teorii opartych na zależności Mayer'a i Overton'a [24, 25] postuluje, że zaburzenia struktury dwuwarstwy lipidowej, wywołane obecnością anestetyków w układzie, wpływają na funkcje białek błonowych obecnych w komórkach nerwowych.

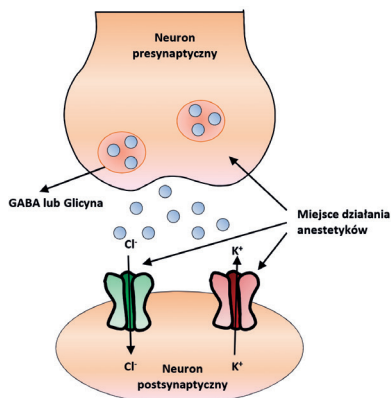
W 1973 roku Miller i współpracownicy [26] zaproponowali hipotezę krytycznej objętości błony lipidowej, w której to wysnuto przypuszczenia, że hydrofobowe cząsteczki anestetyków gromadzą się w neuronowych dwuwarstwach lipidowych wpływając na profil ciśnienia lateralnego w poprzek błony i powodując jej rozszerzenie. Zwiększenie objętości błony prowadzi do odwracalnych zmian w funkcjonowaniu kanałów jonowych, wywołując ostatecznie stan znieczulenia.

Nieco inne podejście przedstawił Mohr [27], który sugerował, że działanie środków znieczulenia ogólnego związane jest z wyraźną zmianą ciśnienia lateralnego w błonach. Każda błona lipidowa posiada odrębny profil rozkładu ciśnień lateralnych, które charakteryzują się wysokimi wartościami (Rys. 3B). Modyfikacje tego parametru zaburzają równowagę konformacyjną białek błonowych, wykazujących wysoką czułość na tego typu zjawiska. Wniknięcie do wnętrza błony cząsteczek amfifilowych, takich jak anestetyki, zwiększa selektywnie ciśnienie lateralne w pobliżu powierzchni dwuwarstwy. Następnie jest ono wyrównywane w kierunku środka błony. Gdy w odpowiedzi na impuls nerwowy kanał jonowy próbuje się otworzyć, powiększa się jego powierzchnia w pobliżu zetknięcia się z wodą. Jakiegokolwiek zmiany hamują proces otwarcia, uniemożliwiając transport neurotransmiterów [28, 29].

Teoria lipidowa oparta na regule Mayer'a i Overton'a [24, 25] posiada pewne ograniczenia. Koblin i Eger [30] udowodnili, że istnieje szeroka gama związków, m.in. polihalogenowe alkanany, które mimo dobrej rozpuszczalności w tłuszczach nie wykazują sugerowanego działania znieczulającego. Ponadto przytoczone zmiany zachodzące w błonie lipidowej, wymagają użycia anestetyków w stężeniach znacznie przewyższających te niezbędne do wywołania znieczulenia [31]. Warto jednak zauważyć, że rozmieszczenie leków w błonie komórkowej nie jest jednorodne. W wielu przypadkach cząsteczki substancji aktywnych kumulują się w obszarach łączenia białka z lipidami, co skutkuje wysokim stężeniem lokalnym specyfiku. Dlatego nie wyklucza się, że zastosowanie stężeń klinicznych anestetyków jest niewystarczające do wywołania zmian strukturalnych dwuwarstwy lipidowej w komórce nerwowej [25].

Równocześnie z pojawieniem się pierwszych wątpliwości co do słuszności teorii lipidowej, zaczęto badać struktury białkowe (neurotransmitery, receptory czy kanały jonowe) pod kątem potencjalnych celów działania anestetyków. Franks i Lieb [32] zaprezentowali wyniki ukazujące zdolność środków znieczulających do zahamowania bioluminescencyjnych funkcji lucyferazy. Eksperymenty przeprowadzone *in vitro* potwierdziły wpływ środków znieczulenia ogólnego na funkcje białek. Dlatego uważa się, że stan znieczulenia może wiązać się z zakłóceniem procesu

wiązania liganda przez białeczkę lub zaburzeniem zdolności białka do zmian konformacyjnych istotnych dla jego funkcjonowania [33–35].



Rysunek 4. Schemat działania anestetyków na receptory GABA_A i glicynowe [4]
 Figure 4. The scheme of anesthetic actions on GABA_A and glycine receptors [4]

W strukturze białkowej występuje szereg aminokwasów tworzących kieszenie hydrofobowe, które mogą być zajmowane przez anestetyki. Ponadto hydrofobowe aminokwasy są głównymi składnikami α -helis, a ich łańcuchy boczne są wyeksponowane na powierzchni białka, która styka się z błoną lipidową. Cząsteczki środków znieczulających, wnikać w przestrzeń łączącą białko z lipidami, mogą zakłócić ich oddziaływanie i bezpośrednio wpłynąć na konformację białka [2].

W ciągu ostatnich lat, badania nad mechanizmem działania anestetyków skupiły się głównie na kanałach jonowych, które znajdują się w błonie komórek nerwowych. W stężeniach klinicznych środki znieczulenia ogólnego wpływają na właściwości wydzielnicze neuronów, pozostawiając w ten sposób aksonalne przewodnictwo potencjału czynnościowego, w znacznym stopniu nienaruszone. Jednym z najczęściej badanych jest receptor GABA_A należący do rodziny kanałów jonowych bramkowanych napięciem. Wraz z receptorem glicynowym stanowią grupę receptorów hamujących (Rys. 4). Kwas γ -aminomasłowy (GABA) pobudza receptory GABA_A, które zwiększają przepuszczalność kanałów chlorkowych oraz wywołują hiperpolaryzację błony komórkowej. Większość anestetyków wziewnych, wliczając w to wszystkie pochodne eterów i wybrane alkanany wzmacniają funkcje receptorów [35, 36].

2. WŁASNOŚCI BŁONY LIPIDOWEJ W KONTEKŚCIE INTERAKCJI ZE ŚRODKAMI ZNIECZULAJĄCYMI

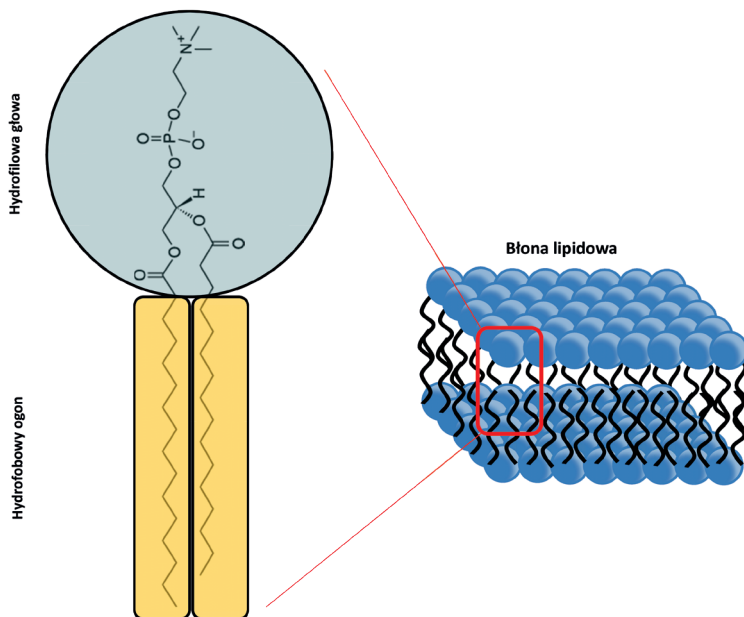
Błony stanowią ośrodek wielu procesów zachodzących w komórkach organizmów żywych. Pośredniczą w ustalaniu i utrzymywaniu gradientów transbłono-

wych, regulują transport z i do komórki, biorą udział w komunikacji międzykomórkowej oraz tworzą środowisko dla licznych reakcji biochemicznych [37–40]. Biorąc pod uwagę mnogość funkcji błon jest oczywiste, że wszelkie modyfikacje strukturalne mogą wpływać na fizjologię organizmu [41].

Lipidy i białka stanowią integralną część błon biologicznych otaczających komórki organizmów żywych. Skład lipidowo-białkowy błony oraz występujące pomiędzy nimi oddziaływania ściśle koreluje z jej funkcjonalnością [42]. W wielu przypadkach, rodzaj lipidów, które oddziałują z aminokwasami jest w pewnym stopniu określony przez typ białka, z którym sąsiaduje. Białka transbłonowe wpływają także na właściwości strukturalne dwuwarstwy lipidowej [43, 44]. Oddziaływania białkowo-lipidowe są więc istotnym czynnikiem warunkującym strukturę i funkcję struktur komórkowych.

2.1. STRUKTURA DWUWARSTWY LIPIDOWEJ

Podstawą strukturalną wszystkich błon biologicznych jest dwuwarstwa lipi-
dowa. Zbudowana z dwóch przeciwstawnych warstw cząsteczek lipidów, których polarne głowy skierowane są w stronę fazy wodnej, a hydrofobowe łańcuchy węglowodorowe tworzą wewnątrz agregatu (Rys. 5) [39, 41].

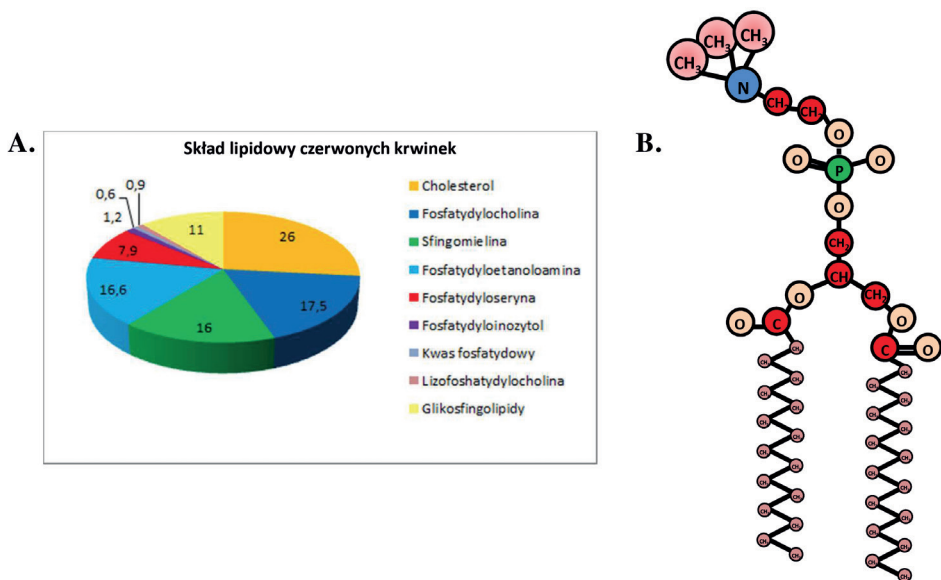


Rysunek 5. Schemat budowy cząsteczki lipidu będącego elementem dwuwarstwy lipidowej [45]
Figure 5. Structure of lipid molecule as the element of lipid bilayer [45]

Lipidy zorganizowane w dwuwarstwy lipidowe należą do cząsteczek amfifilowych, których hydrofilowe głowy wchodzą w skład kilku klas chemicznych [46]. Ponadto kwasy tłuszczowe tworzące ogon lipidowy mogą należeć do związków nasyconych bądź nienasyconych o różnej długości łańcucha. Wyodrębniono ponad 100 różnych lipidów, których zawartość w komórce waha się od 20 do 80% wszystkich składników [47]. Ze względu na budowę chemiczną lipidy można podzielić na cztery klasy [46, 48]:

- fosfolipidy (diacylofosfoglicerydy)
- glikolipidy (diacyloglikoglicerydy)
- sfingolipidy
- sterole.

Fosfolipidy dominują pod względem zawartości w błonach biologicznych, a wśród nich fosfatydylocholina i fosfatydyloetanolamina (Rys. 6.A). Oprócz łańcuchów węglowodorowych w swej strukturze posiadają resztę glicerolową i fosforanową, a także alkohol, definiujący ich rodzaj (Rys. 6B) [48, 49].

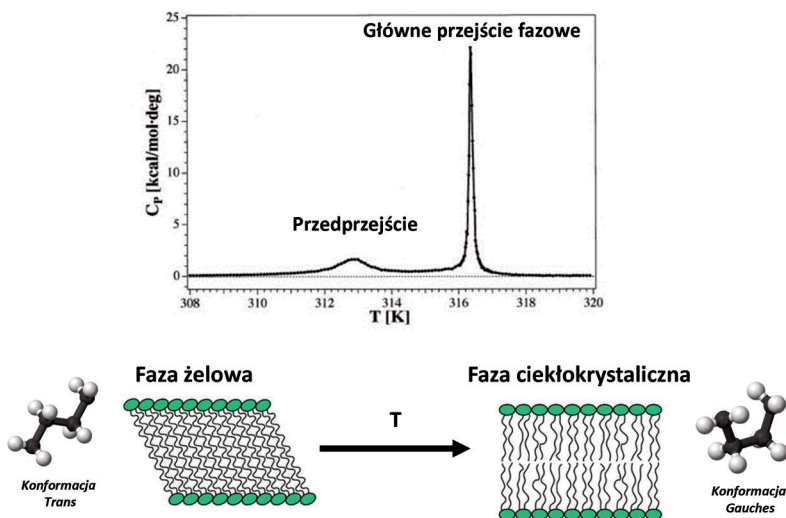


Rysunek 6. (A) Skład lipidowy błon ludzkich czerwonych krwinek [49] (B) Schemat fosfolipidu DPPC [50]
 Figure 6. (A) Lipid composition of human red blood cells [49] (B) DPPC structure [50]

Obecność części hydrofobowej w cząsteczce lipidu sprawia, że większość z nich jest słabo rozpuszczalna w wodzie i tworzy agregaty lipidowe, które skupiają grupy hydrofobowe wewnątrz klasteru oraz ekspozycją hydrofilowe rejony na otaczający polarny rozpuszczalnik [51]. W zależności od środowiska oraz natury lipidów można wyodrębnić m.in. struktury micelarne, dwuwarstwowe tworzące liposomy. Dla cząsteczek o główkach polarnych zbliżonych rozmiarem do przekroju łańcuchów węglowodorowych i przypominających kształtem walec, preferowane są

struktury dwuwarstwy lipidowej, która spontanicznie zwija się tworząc pęcherzyki zwane liposomami. Zamknięta powierzchnia liposomów eliminuje niekorzystną ekspozycję części hydrofobowych na działanie wody [49, 51, 52].

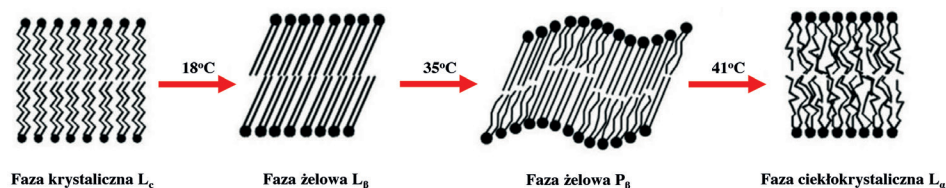
Błony lipidowe są układami polimorficznymi, których struktura nie zależy jedynie od budowy samej cząsteczki lipidu czy od jej stopnia uwodnienia, ale także od czynników zewnętrznych takich jak temperatura, ciśnienie, pH i siła jonowa [51, 53]. W warunkach fizjologicznych większość błon lipidowych występuje w fazie ciekłokrystalicznej (L_α) bądź w fazie żelowej (L_β). Unikalną cechą dwuwarstwy jest zdolność do przemiany fazowej będącej odwracalnym i wysoce kooperatywnym procesem, opierającym się na topnieniu lipidowych łańcuchów acylowych. Konwersja uporządkowanej fazy żelowej, w której sztywne łańcuchy węglowodorowe są bogate w konformery *trans*, do nieuporządkowanej fazy ciekłokrystalicznej, charakteryzującej się ruchliwymi łańcuchami acylowymi o konformacji typu *gauche*, nazywana jest głównym przejściem fazowym (Rys. 7). Objawia się zmniejszeniem grubości dwuwarstwy i jednoczesnym wzrostem całkowitej objętości zajmowanej przez cząsteczki lipidów. Topnienie łańcuchów węglowodorowych zwiększa obszar hydrofilowy dostępny dla penetrujących go cząsteczek wody [53–55].



Rysunek 7. Model głównego przejścia fazowego wywołany wzrostem temperatury oraz odpowiadająca mu krzywa DSC [38]

Figure 7. The main phase transition caused by an increase in temperature and corresponding DSC curve [38]

Główne przejście fazowe może być wywołane zmianami temperatury otoczenia. Przemianę fazową osiąga się po przekroczeniu tzw. temperatury głównego przejścia, która jest charakterystyczna dla danego rodzaju lipidów. Dla dipalmitoilofosfatydylocholino (DPPC) przemianę fazową *trans* – *gauche* obserwuje się w temperaturze 41°C [56].



Rysunek 8. Przemiany fazowe zachodzące w uwodnionej dwuwarstwie DPPC [51]

Figure 8. Phase transition processes of hydrated DPPC bilayer [51]

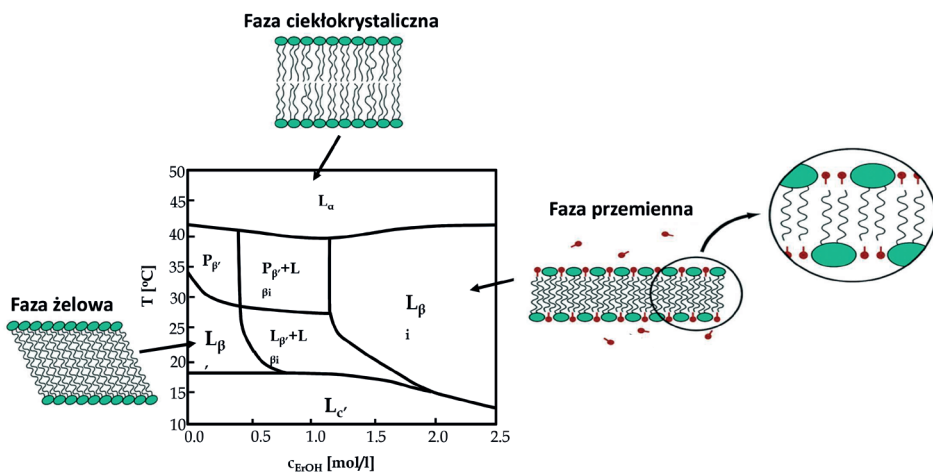
Fosfatydylocholino, które należą do grupy najczęściej występujących lipidów mogą ulegać dodatkowo dwóm innym przemianom fazowym (Rys. 8). W najniższych temperaturach agregaty lipidowe występują w fazie krystalicznej (L_c). Ze wzrostem temperatury oddziaływania van der Waalsa stabilizujące L_c ulegają osłabieniu, prowadząc do otrzymania fazy żelowej (L_β) [51]. Proces nazywany jest subprzejściem dla błon DPPC [57] i pojawia się przy 18 °C [58]. W fazie żelowej lipidy są słabiej upakowane, a przestrzeń pomiędzy główkami jest silniej uwodniona [51, 59]. Dalsze grzanie prowadzi do wzrostu ruchliwości łańcuchów węglowodorowych pozostających nadal w konformacji *trans*. Po osiągnięciu temperatury zwanej temperaturą przedprzejścia, faza żelowa L_β przechodzi w fazę pofałdowaną P_β [51, 57, 60]. Dla DPPC przemiana pojawia się przy temperaturze 35°C [58] i nosi nazwę przedprzejścia. Faza P_β charakteryzuje się periodycznie pofalowaną powierzchnią błony wynikającą ze wzrostu uwodnienia przestrzeni między główkami. W fazie żelowej pofałdowanej dominującą konformacją łańcuchów węglowodorowych jest nadal *trans*, ale rośnie ich swobodna rotacja [60–62].

2.2. MECHANIZM ODDZIAŁYWANIA ANESTETYKU Z BŁONĄ LIPIDOWĄ

Wszelkie procesy związane z obecnością leków w organizmie, z uwagi na ich dynamiczną naturę są wysoce złożone i trudne do zrozumienia. Badania nad oddziaływaniem lek – błona lipidowa pozwalają przewidywać właściwości farmakokinetyczne substancji leczniczych. Ponadto mogą zostać wykorzystane do projektowania i rozwijania skutecznych systemów dostarczania leków.

Mechanizmy działania wielu leków opierają się na zmianie właściwości fizycznych błony lipidowej wynikających z bezpośredniego wiązania się z cząsteczkami lipidów [63–65]. Siła działania związków chemicznych, w tym anestetyków, zależy więc od zdolności do modyfikacji struktury i dynamiki dwuwarstwy lipidowej. Zmiany na poziomie cząsteczkowym, wywołane występowaniem leków w układzie, rzutują na właściwości makroskopowe błony takie jak: płynność [66], objętość [67] uporządkowanie [68], zwiększona przepuszczalność [69] czy przesunięcie temperatury głównego przejścia fazowego [70]. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) umożliwia monitorowanie przemian fazowych zachodzących w układach lipidowych [71]. W konsekwencji obserwowalny jest wpływ obecności anestetyków

na proces przejścia fazowego błony z fazy żelowej do ciekłokrystalicznej. Ponadto odnotowano zanik procesu przedprzejścia wraz ze wzrostem stężenia środków znieczulających w strukturze błony [72, 73]. Zbliżone działanie wykazują alkohole krótkołańcuchowe będące, podobnie jak wiele anestetyków, cząsteczkami amfifilowymi [73]. Modułacja temperatury głównego przejścia fazowego, któremu towarzyszy redukcja grubości dwuwarstwy, jest wynikiem tworzenia się fazy przemiennej (ang. *interdigitated*), charakteryzującej się wzajemnym przenikaniem łańcuchów węglowodorowych lipidów z przeciwnych monowarstw [73–77].



Rysunek 9. Diagram fazowy DPPC przy różnym stosunku woda/etanol [79]

Figure 9. DPPC phase diagram at different water/ethanol ratio [79]

Najdokładniej przebadanym związkiem wywołującym powstawanie fazy naprzemiennej jest etanol (Rys. 9). W błonach lipidowych w fazie żelowej wykazuje skłonności adsorbowania do grup obecnych w hydrofilowej głowie cząsteczek lipidu, zwłaszcza w pobliżu łańcuchów węglowodorowych. Uważa się, że cząsteczki amfifilowe tworzą wiązania wodorowe z grupami P=O oraz C=O reszty glicerolowej lipidu, powodując ich dehydratację. Na skutek oddziaływania grup OH alkoholu z resztami fosforanowymi formują się przestrzenie pomiędzy główkami lipidów, co w następstwie prowadzi do pojawiania się luk w rdzeniu hydrofobowym. Tworzone w regionie hydrofobowym wolne przestrzenie są niekorzystne energetycznie co prowadzi do utworzenia fazy przemiennej. Dzięki zabiegowi przenikania się łańcuchów wzmacniają się oddziaływania van der Waalsa, a entropia określana przez uporządkowane cząsteczki wody wzrasta co minimalizuje energię układu [77–81].

Jednym z głównych następstw tworzenia się fazy przemiennej jest efekt dwufazowy. Objawia się początkowym spadkiem wartości T_m , a po osiągnięciu stężenia progowego alkoholu, stopniowym wzrostem T_m . Zjawisko związane jest z pojawieniem się dwóch niezależnych rodzajów oddziaływań alkohol-lipid. Przy stosunkowo niskich stężeniach, uprzywilejowane jest wbudowywanie się etanolu w błonę

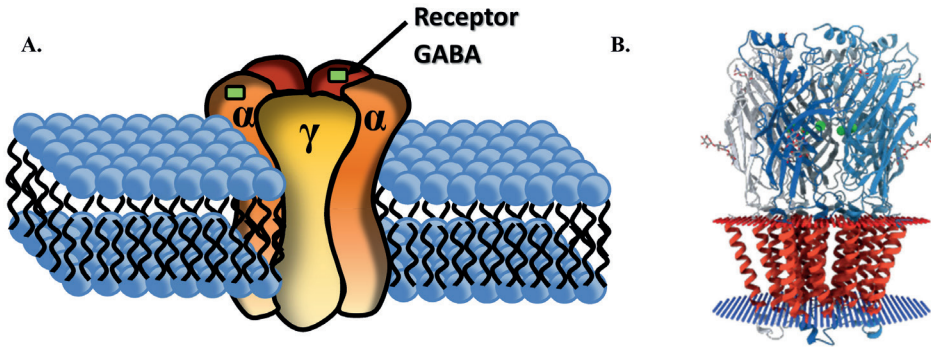
lipidową w fazie ciekłej. Natomiast powyżej stężenia progowego, etanol oddziałuje z grupami chemicznymi obecnymi w główkach lipidów co powoduje stabilizację fazy żelowej, a w konsekwencji podwyższenie T_m [82, 83].

Obecność cząsteczek anestetyków w układzie wpływa na ciśnienie lateralne błony lipidowej. Wyniki oparte na obliczeniach teoretycznych dowodzą, że cząsteczki o właściwościach znieczulających lokują się zarówno w części hydrofilowej jak i interfazie błony. Mechanizmy zapoczątkowane przez konkurencyjne tworzenie się wiązań wodorowych prowadzą do zmian w profilu ciśnienia lateralnego. Modyfikacje właściwości błony przyczyniają się do zmian konformacyjnych białek błonowych [23, 84–86].

3. GRAMICYDYNA JAKO MODEL BIAŁKA TRANSBŁONOWEGO

Zaproponowana przez Franks'a i Lieb'a [32, 87] teoria białkowo-zależna anestezji przewiduje, że wskutek bezpośredniego oddziaływania z białkami błonowymi, anestetyki na poziomie komórkowym wpływają na funkcję neuronów. Przewodnictwo w aksonach oraz aktywność synaps są odpowiednio zależne od białkowych kanałów jonowych bramkowanych napięciem lub ligandem. Liczne badania wykazały, że zarówno kanały sodowe jak i potasowe, zaliczane do grupy zależnej od potencjału, nie wykazują szczególnej wrażliwości na działanie środków znieczulających [33, 88]. Natomiast kanały aktywowane przez ligandy, a w szczególności przez glutaminian oraz GABA, zaliczane są do głównych celów wpływu anestetyków.

Kwas γ -aminomasłowy (GABA) jest najważniejszym hamującym neuroprzekaznikiem w ośrodkowym układzie nerwowym. Pośredniczy w przepływie jonów chlorkowych przez błony synaptyczne, prowadząc do jej hiperpolaryzacji (Rys. 10). W efekcie zostaje zmniejszona pobudliwość neuronów oraz zahamowane przewodzenie impulsów [33, 89]. Receptory GABA mogą być modulowane przez liczną grupę substancji chemicznych [33, 35, 90, 91]. Wiele z tych związków zaliczanych jest do cząsteczek amfifilowych, których właściwości mogą również wpływać na strukturę i dynamikę otaczającej błony lipidowej. Modyfikacje strukturalne zachodzące w sąsiadujących z białkiem cząsteczkach lipidów często wpływają na jego aktywność. Pojawiające się oddziaływania hydrofobowe między regionem transbłonowym białka, a rdzeniem dwuwarstwy, wywołują miejscowe odkształcenia błony, które jednocześnie mogą wymusić zmiany konformacyjne łańcucha polipeptydowego [92].



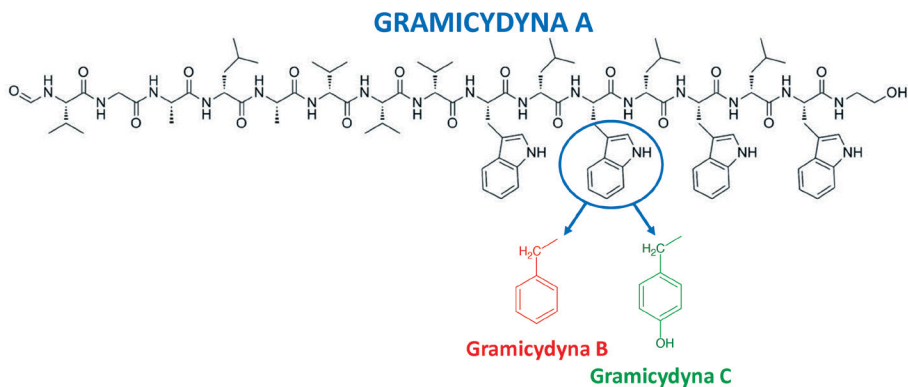
Rysunek 10. (A) Schemat budowy receptora $GABA_A$ z podziałem na podjednostki [93]. (B) Struktura krystaliczna ludzkiego receptora GABA [opracowane na podstawie danych bazy PDB]

Figure 10. (A) GABA_A receptor model [93]. (B) Crystal structure of GABA receptor [on the base on PDB data]

Zrozumienie pełnego mechanizmu anestezji na poziomie molekularnym wymaga uwzględnienia w badaniach informacji o modyfikacjach strukturalnych kanałów jonowych. Mimo postępów w dziedzinie obrazowania biocząsteczek [94], analiza oddziaływań receptorów z anestetykami stanowi duże wyzwanie [95]. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie dobrze zdefiniowanych układów modelowych jak albumina surowicy bydłowej [96], albumina surowicy ludzkiej [97] czy lucyferaza muchy [98]. Rozpuszczalne w wodzie białka globularne dostarczyły wiele istotnych danych na temat oddziaływań białko-anestetyk. Jednak, aby odnieść się do działań środków znieczulających na strukturę białek błonowych wykorzystuje się modelowy kanał jonowy jakim jest Gramicydyna [99–101].

3.1. ZMIANY KONFORMACYJNE GRAMICYDYNY ZALEŻNE OD RODZAJU ROZPUSZCZALNIKA

Gramicydyna to liniowy peptyd o właściwościach antybiotycznych. Wytwarzany przez bakterie glebowe *Bacillus brevis*, zbudowany jest z 15 reszt aminokwasowych L- i D-ułożonych naprzemiennie [102, 103]. W warunkach naturalnych Gramicydyna występuje w formie mieszaniny, której głównym składnikiem jest Gramicydyna A (85%). Ponadto obserwuje się obecność Gramicydyny B oraz C różniących się naturą aromatycznej reszty aminokwasowej w pozycji 11 [104] (Rys. 11).



Rysunek 11. Sekwencja aminokwasów w Gramicydynie A, B i C [105]

Figure 11. Amino acid sequence of Gramicidin A, B and C [105]

Unikalna sekwencja L- i D- aminokwasów sprawia, że Gramicydyna wykazuje silną wrażliwość na działanie otaczającego środowiska. Obserwowalne jest przyjmowanie przez peptyd szerokiego spektrum zależnych od otoczenia konformacji. Stąd niejednokrotnie wykorzystywany jest jako model realistycznego określenia konformacyjnej preferencji białek w środowisku błony. Zidentyfikowano dwa główne motywy fałdowania Gramicydyny [102]:

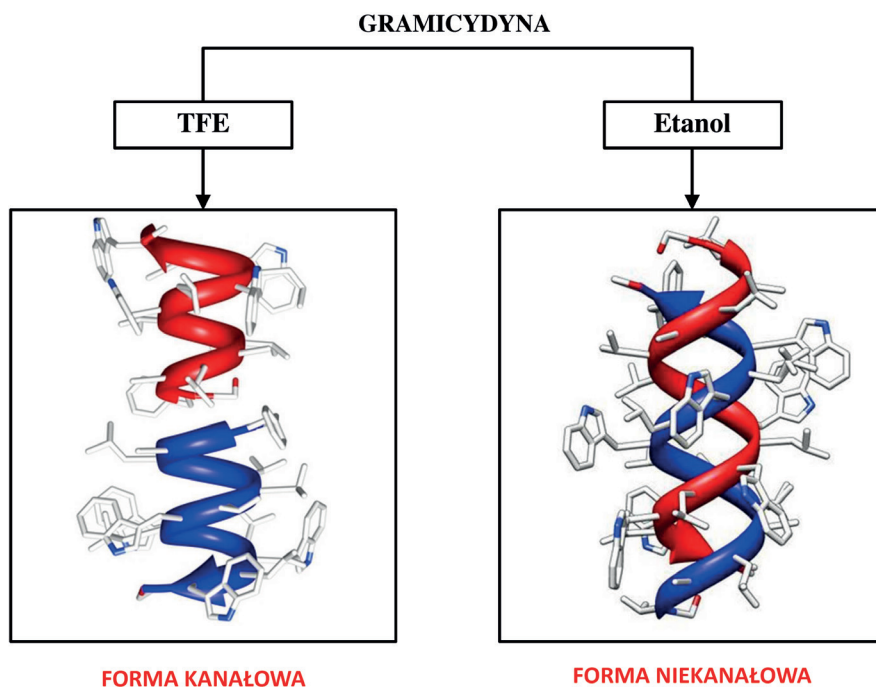
- a) „głowa do głowy”
- b) podwójna helisa

Konformacja podwójnej helisy dominuje w rozpuszczalnikach organicznych. Natomiast konformacja jaką przyjmuje Gramicydyna wbudowująca się do wnętrza błony lipidowej jest zależna od natury rozpuszczalnika, w jakim została wstępnie rozpuszczona (Rys. 12) [104].

Motyw podwójnej helisy, formuje się na skutek tworzenia się pomiędzy dwoma łańcuchami polipeptydowymi licznych, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Następnie łańcuchy aminokwasów związają się w helisy. Tego typu struktura często określana jest symbolicznie jako struktura $\pi\pi^{5,6}$ lub $\pi\pi^{6,4}$, gdzie górny indeks wskazuje liczbę reszt przypadających na jeden skręt w helikalnym monomerze [102, 104, 106]. Jak już zostało nadmienione, początkowa konformacja jaką przyjmuje Gramicydyna wbudowująca się w błonę zależy od rozpuszczalnika. Rozpuszczenie peptydu w roztworach metanol/chloroform, benzen/metanol lub etanolu prowadzi do uzyskania motywu podwójnej helisy uznawanej za formę nie-kanałową [104, 107, 108].

Użycie trifluoroetanolu (TFE) jako rozpuszczalnika prowadzi do uzyskania formy kanałowej Gramicydyny po wbudowaniu się w strukturę błony lipidowej. W helikalnym dimerze, każdy z łańcuchów polipeptydowych tworzy serię wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych. Reszty aminokwasowe na N-końcu każdej helisy tworzą natomiast międzycząsteczkowe wiązania wodorowe dzięki czemu uzyskuje się konformację dimeru „głowa do głowy” ($\beta^{6,3}$). Wnętrze kanału jest zbudowane

wane z polarnego szkieletu peptydowego. Na zewnątrz wyeksponowane są łańcuchy boczne aminokwasów, które są w kontakcie z łańcuchami acylowymi sąsiadujących lipidów oraz pomagają w regulowaniu przewodnictwa kanału. Rozmiar porów kanału jest wystarczająco duży by umożliwić przejście jednododatnim kationom [104, 108].



Rysunek 12. Konformacje dimerów peptydowych Gramicydiny zależne od rodzaju rozpuszczalnika
Figure 12. Solvent dependent Gramicidin dimer conformations

3.2. WPLYW ANESTETYKÓW NA STRUKTURĘ GRAMICYDINY

Działanie środków znieczulających na białka błonowe może opierać się na bezpośrednim wiązaniu się anestetyku do kanału jonowego lub na pośrednim wpływie na jego aktywność przez zaburzenie struktury i dynamiki błony lipidowej [109].

Próby identyfikacji miejsca wiązania się anestetyków do modelowego białka błonowego, jakim jest Gramicydyna, zostały podjęte przez Tang'a i współpracowników, przy wykorzystaniu technik NMR [99], znakowania fotopowinnowactwa [101] czy modelowania molekularnego [110]. Silna zależność częstotliwości rezonansowej protonu amidowego w pierścieniu indolowym od stężenia halotanu pozwoliła ustalić, że strukturalnie selektywne oddziaływania pomiędzy Gramicydyną i środkiem znieczulającym występują w pobliżu reszt tryptofanowych peptydu przyjmującego konformację kanałową. Natomiast, reorganizacja dimeru do

formy podwójnej helisy prowadzi do niemal całkowitego zaniku tego zjawiska. Na tej podstawie wysnuto wniosek, że reszty tryptofanowe nie są jedynym czynnikiem determinującym oddziaływanie anestetyk – Gramicydyna, ale istotne jest również rozmieszczenie łańcuchów bocznych aminokwasów w dimerze peptydowym. Unikalna orientacja pierścieni indolowych względem otoczenia lipidowego, zwłaszcza Trp-9 i Trp-15 pozwala na utworzenie kieszeni amfifilowych preferowanych przez środki znieczulenia ogólnego. Ponadto przypuszcza się, że oddziaływanie Trp-9 z wodą, utrudnione przez bliską obecność łańcucha bocznego Trp-15, jest możliwe po wprowadzeniu do układu cząsteczek anestetyków [99, 101].

UWAGI KOŃCOWE

Najważniejszym wyzwaniem współczesnej anestezjologii jest optymalizacja dawkowania środków znieczulenia ogólnego. Powszechnie praktykowana jest tzw. anestezja złożona polegająca na połączeniu kilku specjalistycznych leków umożliwiających ograniczenie niepożądanego wpływu anestetyków, przy jednoczesnym skutecznym znieczuleniu. Sprezycowanie molekularnego mechanizmu działania środków znieczulenia ogólnego pozwoliłoby uzyskać adekwatną, dostosowaną do potrzeb pacjenta kontrolowaną utratą świadomości. Odwracalność zjawiska anestezji sugeruje, że analizowane zjawisko opiera się na zaburzeniu słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, jak wiązanie wodorowe i siły van der Waalsa. Cząsteczki anestetyków mogą więc wiązać się bezpośrednio z hydrofobowymi regionami białka, wywołując jego zmiany konformacyjne bądź wywierając wpływ na lipidy otaczające receptory prowadzące do modyfikacji strukturalnych oraz organizacyjnych błony, które zaburzają aktywność białek.

Wyniki uzyskane do tej pory wskazują na dwutorowy mechanizm znieczulenia ogólnego, w którym to anestetyki wnikają w obszar interfazy błony lipidowej, gdzie za pomocą obecnych w ich strukturze kwasowych wodorów, oddziałują zarówno z grupami karbonyłowymi lipidów, jak i resztami tryptofanowymi białka.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Larsen, *Anestezjologia*, Tom I, Elsevier Urban & Partner, Wrocław 2013.
- [2] P.G. Barash, B.F. Cullen, R.K. Stoelting, M.K. Cahalan, M.C. Stock, R. Ortega, *Clinical anesthesia*, Lippincott Williams & Wilkins, USA 2009.
- [3] I.I. Eger, I. Edmond, L.J. Saidman, R.N. Westhorpe, *The wondrous story of anesthesia*, Springer New York 2014.
- [4] R.D. Miller, M. Pardo, *Basics for anesthesia*, Elsevier Health Sciences, USA 2011.
- [5] O.C. Wenker, *Int. J. Anesthesiol.*, 1999, **3**, 1.
- [6] F.X. Whalen, D.R. Bacon, H.M. Smith, *Best Pract. Res. Clin. Anaesthesiol.*, 2005, **19**, 323.
- [7] H.C. Hemmings, T.D. Egan, *Pharmacology and Physiology for Anesthesia: Foundations and Clinical Application*, Elsevier Health Sciences, USA 2012.

- [8] G. Torri, *Minerva Anesthesiol.*, 2010, **76**, 215.
- [9] I.I. Eger, I. Edmond, *Am. J. Health Syst. Pharm.*, 2004, **61**.
- [10] T.L. Lemke, D.A. Williams, *Foye's Principles Medicinal Chemistry*, Lippincott Williams & Wilkins, USA 2008.
- [11] E.I. Eger, *Semin. Anesth, Perioperative Medicine and Pain*, 2005, **24(2)**, 89
- [12] S. Mitra, P. Chopra, *Indian J. Anaesth*, 2011, **55(6)**, 556
- [13] R. Liu, R.G. Eckenhoff, *Anesthesiol.*, 2005, **102(4)**, 799.
- [14] G.A. Mashour, S.A. Forman, J.A. Campagna, *Best Pract. Res. Clin. Anaesthesiol.*, 2005, **19(3)**, 349.
- [15] J.A. Campagna, K.W. Miller, S.A. Forman, *N. Engl. J. Med.*, 2003, **348(21)**, 2110.
- [16] C.D. Richards, *J. Anaesth.*, 2002, **89**, 79.
- [17] U. Rudolph, B. Antkowiak, *Nat. Rev. Neurosci.*, 2004, **5**, 709.
- [18] N. Franks, W. Lieb, *Toxicol. Lett.*, 1998, **100-101**, 1.
- [19] A.D. Kaye, A.M. Kaye, R.D. Urman, *Essentials of pharmacology for anesthesia, pain medicine, and critical care*, Springer New York, USA 2015.
- [20] H. Meyer, *Arch. Exp. Path. Pharmacol. (Naunyn Schmiedebergs)*, 1899, **42**, 109.
- [21] S. Taheri, M.J. Halsey, J. Liu, E.I. Eger, D.D. Koblin, M.J. Laster, *Anesth. Analg.*, 1991, **72**, 627.
- [22] N.P. Franks, W.R. Lieb, *Nature*, 1981, **292**, 248.
- [23] R.S. Cantor, *Biochemistry*, 1997, **36(9)**, 2339.
- [24] H. Tsuchiya, M. Mizogami, *Anesthesiol. Res. Pract.*, 2013, **2013**, 1.
- [25] S. Vemparala, L. Saiz, R.G. Eckenhoff, M.L. Klein, *Biophys. J.*, 2006, **91(8)**, 2815.
- [26] K.W. Miller, W.D. Paton, R.A. Smith, E.B. Smith, *Mol. Pharmacol.*, 1973, **9(2)**, 131.
- [27] J.T. Mohr, G.W. Gribble, S.S. Lin, R.G. Eckenhoff, R.S. Cantor, *J. Med. Chem.*, 2005, **48(12)**, 4172.
- [28] R.A. Lerner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1997, **94(25)**, 13375.
- [29] R.G. Eckenhoff, *Mol. Interv.*, 2001, **1**, 258.
- [30] D.D. Koblin, B.S. Chortkoff, M.J. Laster, E.I. Eger, M.J. Halsey, P. Ionescu, *Prog. Anesth. Mech.*, 1995, **3**, 451.
- [31] E. J. Bertaccini, *Pharmaceuticals*, 2010, **3(7)**, 2178.
- [32] N.P. Franks, W.R. Lieb, *Nature*, 1984, **310**, 599.
- [33] N.P. Franks, W.R. Lieb, *Nature*, 1994, **367**, 607.
- [34] H.C. Hemmings, M.H. Akabas, P.A. Goldstein, J.R. Trudell, B.A. Orser, N.L. Harrison, *Trends. Pharmacol. Sci.*, 2005, **26(10)**, 503.
- [35] C. J. Weir, *Critical Care & Pain*, 2006, **6(2)**, 49.
- [36] P. Århem, G. Klement, J. Nilsson, *Neuropsychopharmacol.*, 2003, **28(S1)**, 40.
- [37] R.K. Murray, *Harper's illustrated biochemistry*, McGraw Hill Professional, USA 2015.
- [38] R.H. Garrett, C.M. Grisham, *Biochemistry*, Cengage Learning, USA 2016.
- [39] W. Stillwell, *An Introduction to Biological Membranes: From Bilayers to Rafts*, Newnes, USA 2013.
- [40] G. van Meer, D.R. Voelker, G.W. Feigenson, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2008, **9(2)**, 112.
- [41] G. Pabst, N. Kučerka, M. Nieh, J. Katsaras, *Liposomes, Lipid Bilayers and Model Membranes: From Basic Research to Application*, CRC Press, USA 2014.
- [42] P.V. Escribá, G.L. Nicolson, *Biochim. Biophys. Acta*, 2014, **1838(6)**, 1449.
- [43] P.V. Escribá, J.M. Gonzalez-Ros, F.M. Goni, P.K.J. Kinnunen, L. Vigh, L. Sanchez-Magraner, A.M. Fernandez, X. Busquets, I. Horvath, G. Barcelo-Coblijn, *J. Cell. Mol. Med.*, 2008, **12(3)**, 829.
- [44] P.V. Escribá, P.B. Wedegaertner, F.M. Goñi, O. Vögler, *Biochim. Biophys. Acta*, 2007, **1768(4)**, 836.
- [45] <https://www.khanacademy.org/science/biology> [Data odczytu: 24.08.2017 11:47].
- [46] M. Panasewicz-Gierula, *KOSMOS*, 2009, **58**, 49.
- [47] J.W. Baynes, M.H. Dominiczak, *Medical Biochemistry E-Book*, Elsevier Health Sciences, USA 2014
- [48] K. Dołowy, A. Szewczyk, S. Pikuła, *Błony biologiczne*, Śląsk, Katowice 2003.
- [49] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, W.H. Freeman, USA 2012.

- [50] G. Milano, T. Kawakatsu, A. De Nicola, *Phys. Biol.*, 2013, **10**(4), 1.
- [51] P.L. Yeagle, *The Structure of Biological Membranes*, CRC Press, USA 2011.
- [52] S. Przystalski, J. Sarapuk, H. Kleszczyńska, J. Gabrielska, J. Hładyszewski, Z. Trela, J. Kuczera, *Acta Biochim. Polonica*, 2000, **47**, 627.
- [53] R.N. Lewis, D.A. Mannock, R.N. McElhaney, *Curr. Top. Membr.*, 1997, **44**, 25.
- [54] R. Lewis, R.N. McElhaney, *Biochim. Biophys. Acta*, 2013, **1828**(10), 2347.
- [55] M.O. Eze, *Biochem. Educ.*, 1991, **19**(4), 204.
- [56] F.M. Harris, K.B. Best, J.D. Bell, *Biochim. Biophys. Acta*, 2002, **1565**, 123.
- [57] R. Koynova, M. Caffrey, *Biochim. Biophys. Acta*, 1998, **1376**, 91.
- [58] S.C. Chen, J.M. Sturtevant, B.J. Gaffney, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1980, **77**(9), 5060.
- [59] M.J. Ruocco, G.G. Shipley, *Biochim. Biophys. Acta*, 1982, **691**(2), 309.
- [60] K.A. Riske, R.P. Barroso, C.C. Vequi-Suplicy, R. Germano, V.B. Henriques, M.T. Lamy, *Biochim. Biophys. Acta*, 2009, **1788**, 954.
- [61] M.P. Hentschel, F. Rustichelli, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 903.
- [62] C. Leidy, K. Gousset, J. Ricker, W.F. Wolkers, N.M. Tsvetkova, F. Tablin, J.H. Crowe, *Cell Biochem. Biophys.*, 2004, **40**(2), 123.
- [63] A. Gawron, A. Gabizon, Y. Barenholz, *Biochim. Biophys. Acta*, 1990, **1029**, 285.
- [64] O.G. Mouritsen, K. Jorgensen, *Pharm. Res.*, 1998, **15**(10), 1507.
- [65] O. Cramariuc, T. Rog, I. Vattulainen, *Curr. Phys. Chem.*, 2012, **2**, 379.
- [66] I. Ueda, M. Hirakawa, K. Arakawa, H. Kamaya, *Anesthesiology*, 1986, **64**, 67.
- [67] T. Mori, N. Matubayasi, I. Ueda, *Mol. Pharmacol.*, 1984, **25**, 123.
- [68] S.V. Balasubramanian, R.B. Campbell, R.M. Straubinger, *Chem. Phys. Lipids*, 2002, **114**, 35.
- [69] T. Andoh, T.J.J. Blanck, I. Nikonov, E. Recio-Pinto, *Br. J. Anaesth.*, 1997, **78**, 66.
- [70] H. Tsuchiya, *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, 2001, **28**, 292.
- [71] C. Demetzos, *J. Liposome Res.*, 2008, **18**, 159.
- [72] M. Engelke, R. Jessel, A. Wiechmann, H.A. Diehl, *Biophys. Chem.*, 1997, **67**, 127.
- [73] Z.V. Leonenko, D.T. Cramb, *Can. J. Chem.*, 2004, **82**(7), 1128.
- [74] *The structure of biological membranes*, P.L. Yeagle (Red.), Wyd. 2, CRC Press, USA 2005.
- [75] J.L. Slater, C.H. Huang, *Prog. Lipid Res.*, 1998, **27**, 325.
- [76] J. Zeng, P. Lee-Gau Chong, *Biophys. J.* 1995, **68**, 567.
- [77] A.A. Elkordy, *Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*, InTech, USA, 2013.
- [78] T.J. McIntosh, R.V. McDaniel, S.A. Simon, *Biochim. Biophys. Acta*, 1983, **731**, 109.
- [79] U. Vierl, L. LÖbbecke, N. Nagel, G. Cevc, *Biophys. J.*, 1994, **67**, 1067.
- [80] L. LÖbbecke, G. Cevc, *Biochim. Biophys. Acta*, 1995, **1237**, 59.
- [81] M. Kranenburg, M. Vlaar, B. Smit, *Biophys. J.*, 2004, **87**, 1596.
- [82] E.S. Rowe, *Biochem.*, 1983, **22**, 3299.
- [83] M.F.N. Rosser, H.M. Lu, P. Dea, *Biophys. Chem.*, 1999, **81**, 33.
- [84] E. Terama, O.S. Ollila, E. Salonen, A.C. Rowat, C. Trandum, P. Westh, I. Vattulainen, *J. Phys. Chem.*, 2008, **112**(13), 4131.
- [85] M.S.P. Sansom, P.C. Biggin, *Molecular simulations and biomembranes: from biophysics to function*, Royal Society of Chemistry, 2010.
- [86] R.S. Cantor, *Biophys. J.*, 2001, **80**(5), 2284.
- [87] N. Franks, W. Lieb, *Anesthesiol.*, 2004, **101**, 235.
- [88] N. Franks, *Nat. Rev. Neurosci.*, 2008, **9**(5), 370.
- [89] M. Chebib, G.A. Johnston, *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, 1999, **26**(11), 937.
- [90] P.S. Garcia, S.E. Kolesky, A. Jenkins, *Curr. Neuropharmacol.*, 2010, **8**(1), 2.

- [91] R. Søgaard, T.M. Werge, C. Bertelsen, C. Lundbye, K.L. Madsen, C.H. Nielsen, J.A. Lundbæk, *Biochem.*, 2006, **45**(43), 13118.
- [92] A.G. Lee, *Biochim. Biophys. Acta*, 2004, **1666**(1), 62.
- [93] T.C. Jacob, S.J. Moss, R. Jurd, *Nat. Rev. Neurosci.*, 2008, **9**(5), 331.
- [94] P.S. Miller, A.R. Aricescu, *Nature*, 2014, **512**(7514) 270.
- [95] R. Puthenkalam, *Front. Mol. Neurosci.*, 2016, 9.
- [96] R.G. Eckenhoff, J.W. Tanner, *Biophys. J.*, 1998, **75**(1), 477.
- [97] A.A. Battacharya, S. Curry, N.P. Franks, *J. Biol. Chem.* 2000, **275**(49), 38731.
- [98] N.P. Franks, *Biophys. J.*, 1998, **75**(5), 2205.
- [99] P. Tang, J. Hu, S. Liachenko, Y. Xu, *Biophys. J.*, 1999, **77**(2), 739.
- [100] P. Tang, V. Simplaceanu, Y. Xu, *Biophys. J.*, 1999, **76**(5), 2346.
- [101] P. Tang, R.G. Eckenhoff, Y. Xu, *Biophys. J.*, 2000, **78**(4), 1804.
- [102] B.A. Wallace, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 1990, **19**, 127.
- [103] R.J. Dubos, C. Cattaneo, *J. Exp. Med.*, 1939, **70**, 249.
- [104] D.A. Kelkar, A. Chattopadhyay, *Biochim. Biophys. Acta*, 2007, **1768**(9), 2011.
- [105] T.G. Meikle, C.E. Conn, F. Separovic, C.J. Drummond, *RSC Adv.*, 2016, **6**(73), 68685.
- [106] B.A. Wallace, *J. Struct. Biol.*, 1998, **121**(2), 123.
- [107] J.A. Killian, K.U. Prasad, D. Hains, D.W. Urry, *Biochemistry*, 1988, **27**, 4848.
- [108] P.V. LoGrasso, F. Moll, T.A. Cross, *Biophys. J.*, 1988, **54**, 259.
- [109] B.W. Urban, M. Bleckwenn, M. Barann, *Pharmacol. Ther.*, 2006, **111**(3), 729.
- [110] P. Tang, I.Z. Zubrzycki, *Anesthesiol.*, 2000, **93**, 145.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 lutego 2019 roku

**HALOIZYT – NATURALNY ABSORBER
PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO**

**HALLOYSITE – A NATURAL ABSORBER OF
ELECTROMAGNETIC RADIATION**

**Mariusz J. Adamczyk, Karol Kułacz, Katarzyna Małycha,
Michał Pocheć, Kazimierz Orzechowski***

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: kazimierz.orzechowski@chem.uni.wroc.pl*

Praca dedykowana Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Haloizyt, ogólna charakterystyka i geneza
2. Właściwości fizykochemiczne
3. Wybrane zagadnienia teorii absorberów EMR
4. Badane materiały
5. Haloizyt i jego interkalaty jako absorbery promieniowania elektromagnetycznego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Mariusz Julian Adamczyk ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w roku 2010. Praca magisterska dotyczyła badania elektrodyfuzji w nieliniowym efekcie dielektrycznym. W czasie doktoratu zajął się badaniami dielektrycznymi haloizytu i jego interkalatów. Tytuł doktora nauk chemicznych otrzymał w 2014 roku. W tym samym roku podjął studia w Metropolitalnym Wyższym Seminarium Duchownym we Wrocławiu. Obroniona praca magisterska dotyczyła wybranych metateoretycznych problemów filozofii chemii w świetle myśli Pawła Zeidlerera. Mariusz Adamczyk jest obecnie diakonem i przygotowuje się do przyjęcia święceń prezbiteratu.

Mgr inż. Karol Kułacz ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w roku 2017, składając pracę magisterską dotyczącą badania naturalnych absorberów promieniowania elektromagnetycznego. W tym samym roku uzyskał tytuł inżyniera na Wydziale Górnicztwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Praca inżynierska dotyczyła wpływu glinokrzemianów na proces flotacji rud miedzi. Obecnie jest doktorantem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Zajmuje się badaniami dielektrycznymi montmorylonitu i jego interkalatów.



 <https://orcid.org/0000-0001-7705-9957>

Mgr inż. Katarzyna Małycha studia inżynierskie odbywała na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej. Studia magisterskie ukończyła na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej, równocześnie przygotowując pracę magisterską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca magisterska z chemii została obroniona w 2017 roku i dotyczyła badań dielektrycznych i magnetycznych kompozytów absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne. Od października 2018 jest doktorantką na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jej badania dotyczą właściwości dielektrycznych miceli odwróconych.



 <https://orcid.org/0000-0003-2511-6045>

Mgr Michał Pochec ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2018 roku. Jego praca magisterska dotyczyła pomiarów nieliniowego efektu dielektrycznego w sąsiedztwie przemiany fazowej cieczy-ciało stałe w 1-dekanolu. W tym samym roku podjął studia doktoranckie na Wydziale Chemii UWr. Przygotowywana rozprawa dotyczy badań dielektrycznych, strukturalnych, spektroskopowych i teoretycznych w cieczach przechłodzonych i w fazie stałej. W badaniach interesuje się zwłaszcza zjawiskiem przedtopnienia i identyfikacji faz rotacyjnych w ciele stałym.



 <https://orcid.org/0000-0003-3685-7914>

Dr hab. Kazimierz Orzechowski, prof. UWr zajmuje się różnorodnymi technikami dielektrycznymi wykorzystywanymi do badania struktury i dynamiki faz skondensowanych. Jego prace dotyczą między innymi: zjawisk krytycznych w sąsiedztwie ciągłych przemian fazowych, wiązania wodorowego, otrzymywania i badania materiałów opartych na minerałach warstwowych i przeznaczonych do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, dielektrycznych badań układów makromolekularnych i znajdujących się w sąsiedztwie przemian fazowych. Jest współtwórcą śródoperacyjnej sondy dielektrycznej do wykrywania nowotworów piersi.



 <https://orcid.org/0000-0001-7174-9332>

ABSTRACT

The question about the harmfulness of electromagnetic radiation is ever more often raised in scientific discussions it is also interesting for the public. Unfortunately, there are no easy answers and no settled opinion. Followers of the catastrophic vision of the future argue, that the electromagnetic smog never grew as fast as today, and our bodies are probably not prepared for such conditions. Opponents, being accused of favoring telecommunication companies, claim that there are (or were) enough sources of electromagnetic radiation in the natural environment for organisms to learn how to self-protect, either by adaptation or development of specific sensory mechanisms. Questions are raised not only about health aspects, but also about security of data transmission and possible military applications, such as protection against radar localization. We want to present our recent investigations about the uses of natural materials for suppressing electromagnetic waves. The materials in question are ordinary clays, which role in Nature is barely now being discovered. Clay minerals, the basic ingredient of clay, are unusual materials, formed by Nature into nanostructures. Just recently we have begun to understand their role, behavior and possible applications. Those minerals, especially kaolinite and halloysite, are widespread, but in pure form occur only in few places in the world. Polish deposits belong to the richest ones.

Keywords: clay, clay minerals, dielectric relaxation, structure, EMR materials

Słowa kluczowe: glina, minerały ilaste, relaksacja dielektryczna, struktura, materiały EMR

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

EMR	– promieniowanie elektromagnetyczne (ang. <i>electromagnetic radiation</i>)
ϵ^*	– względna zespolona przenikalność elektryczna
ϵ'	– rzeczywista składowa względnej zespolonej przenikalności elektrycznej
ϵ''	– ujemna składowa względnej zespolonej przenikalności elektrycznej
μ^*	– względna zespolona przenikalność magnetyczna
μ'	– rzeczywista składowa względnej zespolonej przenikalności magnetycznej
μ''	– ujemna składowa względnej zespolonej przenikalności magnetycznej
α	– współczynnik (stała) tłumienia
HA	– haloizyt
HA-FA	– interkalat haloizytu z formamidem
HA-NMFA	– interkalat haloizytu z <i>N</i> -metyloformamidem
HA-AA	– interkalat haloizytu z acetamidem
HA-DMSO	– interkalat haloizytu z dimetylosulfotlenkiem
HA-UREA	– interkalat haloizytu z mocznikiem
HA-ACOK	– interkalat haloizytu z octanem potasu
HA-FA-IMI	– interkalat wtórny haloizytu z imidazolem (otrzymany z HA-FA)
HA-NMFA-EDTA	– interkalat wtórny haloizytu z etylenodiaminą (otrzymany z HA-NMFA)
HA-NMFA-AKA	– interkalat wtórny haloizytu z akryloamidem (otrzymany z HA-NMFA)

WPROWADZENIE

Pytanie o szkodliwość promieniowania elektromagnetycznego coraz częściej przewija się w dyskusjach prowadzonych w środowiskach naukowych, jest też interesujące dla opinii publicznej. Odpowiedź nie jest niestety łatwa i mimo podejmowanych prób brak rozstrzygających dowodów. Zwolennicy katastroficznej wizji przyszłości argumentują, że smog elektromagnetyczny nigdy nie rósł tak szybko jak obecnie i prawdopodobnie nasze organizmy nie są przygotowane na takie warunki życia. Oponenti, będąc posądzeni o sprzyjanie koncernom telekomunikacyjnym, twierdzą, że w środowisku naturalnym jest (lub było) dostatecznie wiele źródeł promieniowania elektromagnetycznego, aby organizmy mogły się na nie uodpornić, lub, jeśli jest ono niebezpieczne, wykształcić sensory ostrzegające przed nim. Obok aspektów zdrowotnych podnoszone są również pytania o bezpieczeństwo transmisji danych lub propozycje zastosowań militarnych, jak choćby zabezpieczenie przed lokalizacją radarową. Przegląd, który pragniemy tutaj zaprezentować dotyczy próby zastosowania materiałów naturalnych lub ich chemicznych modyfikacji do tłumienia fal elektromagnetycznych. Materiały, o których mowa, to zwykła z pozoru glina, której znaczenie w przyrodzie i właściwości dopiero teraz odkrywamy. Minerale ilaste, będące podstawowym składnikiem gliny są niezwykle cennymi materiałami, które przyroda uformowała w naturalne nanostruktury. Dopiero nauka XX i XXI wieku zaczyna rozumieć ich rolę, sposób działania i możliwości. Minerale te, a zwłaszcza kaolinit i haloizyt, bo nimi będziemy się tu zajmować, mimo że szeroko rozpowszechnione, to jednak w postaci czystej występują tylko w kilku miejscach na świecie. Polskie złoża należą do najbogatszych.

1. HALOIZYT, OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I GENEZA

Haloizyt jest dioktaedrycznym minerałem ilastym, glinokrzemianem warstwowym typu 1:1 należącym do grupy kaolinitu – serpentynu, do podgrupy kaolinitu [1]. Określenie „dioktaedryczny” oznacza, że w warstwie oktaedrycznej ośmiościany zajmują dwa miejsca na trzy możliwe przypadające na jednostkę strukturalną, trzecie miejsce jest wolne. Typ 1:1 określa budowę pakietu haloizytu: na jedną warstwę oktaedryczną przypada jedna warstwa tetraedryczna, czyli pakiet jest zbudowany z tych dwu warstw ze sobą połączonych. Minerał ten został po raz pierwszy opisany przez Berthiera w 1826 roku [2], natomiast Hofmann ze współpracownikami [3] wykazał jego krystaliczny charakter. Haloizyt jest głównym składnikiem gleb pochodzenia wulkanicznego [4].

Skład chemiczny haloizytu zależy od miejsca jego występowania. Stąd też próbki tego minerału pochodzące z różnych miejsc będą różniły się zawartością procentową poszczególnych składników. Wzór sumaryczny minerału będzie zależał od tego, o jakiej odmianie haloizytu jest mowa. Minerał ten występuje bowiem w przyrodzie jako mieszanina hydrohaloizytu i bezwodnego haloizytu. Wzór sumaryczny

hydrohaloizytu można przedstawić jako $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a haloizytu jako $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [5]. Pod względem budowy haloizyt i kaolinit są podobne do siebie. Różnią się tym, iż w haloizycie powierzchnie są zakrzywione lub zwinięte wskutek niedopasowania warstw oktaedrycznych i tetraedrycznych. W skali molekularnej warstwa silikatowa i grupy OH warstwy gibbsytowej obu minerałów są identyczne [6]. Podstawową jednostką budulcową haloizytu jest pakiet. Każdy pakiet składa się z dwóch warstw: tetraedrycznej warstwy silikatowej $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ i oktaedrycznej gibbsytowej $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$. Nawarstwiający się pakiety dają pełną strukturę minerału. Warstwa silikatowa składa się z tetraedrów (w centrum atom krzemu, w narożach – atomy tlenu), które łączą się narożami z trzema sąsiednimi tetraedrami w ten sposób, że ich środki ciężkości tworzą zdeformowane sześcioboki. Czwartym atomem tlenu warstwa silikatowa łączy się z warstwą oktaedryczną – tak więc obie warstwy są ze sobą związane poprzez wspólny atom tlenu [1]. Warstwa gibbsytowa jest zbudowana z oktaedrów, w których środku znajduje się atom glinu, a w narożach cztery grupy hydroksylowe i dwa atomy tlenu. Pakiety są połączone wiązaniami wodorowymi między tetraedrycznymi tlenami warstwy silikatowej i zewnętrznymi grupami hydroksylowymi warstwy gibbsytowej (z przyległego pakietu). Jedna grupa wodorotlenowa (OH_{in}) leży między warstwami tego samego pakietu, natomiast pozostałe trzy (OH_{ou}) znajdują się pomiędzy dwoma sąsiednimi pakietami i tworzą wiązania wodorowe między warstwą silikatową i warstwą gibbsytową sąsiedniego pakietu [7, 8]. Jak już wspomniano, naturalny haloizyt może występować jako mieszanina hydrohaloizytu (odstęp międzypłaszczyznowy $d_{001} = 10 \pm 0,2 \text{ \AA}$, zwany haloizytem 10 \AA) zawierającego słabo związane międzypakietowe cząsteczki wody i haloizytu (odstęp międzypłaszczyznowy $d_{001} = 7 \pm 0,2 \text{ \AA}$, zwany haloizytem 7 \AA) bez międzypakietowej wody. Obecność wody międzypakietowej w haloizycie 10 \AA jest istotną cechą wyróżniającą ten minerał spośród innych przedstawicieli podgrupy kaolinitu (kaolinit, dickit, nakryt). Jej zawartość w hydrohaloizycie wynosi ok. 12,3% [9]. Hydrohaloizyt jest bardzo niestabilny, łatwo i nieodwracalnie traci wodę międzypakietową. Przy łagodnym ogrzaniu lub nawet w temperaturze pokojowej w powietrzu o małej wilgotności przechodzi w haloizyt 7 \AA . Nie można haloizytu 7 \AA przekształcić w jego uwodnioną formę poprzez np. mieszanie go z wodą. Istnieje jednakże metoda odzyskiwania hydrohaloizytu. Polega ona na interkalowaniu haloizytu 7 \AA octanem potasu, a następnie na wymianie octanu potasu na wodę podczas długotrwałego mieszania interkalatu z wodą. W ten sposób otrzymać można haloizyt 10 \AA jako tzw. interkalat wtórny [10]. Cząsteczki wody międzypakietowej w hydrohaloizycie tworzą wiązania wodorowe między sobą, a również z tlenami warstwy silikatowej i z grupami hydroksylowymi warstwy gibbsytowej [11]. Costanzo i współpracownicy zidentyfikowali dwa typy wody w haloizycie: wodę zaadsorbowaną na powierzchni minerału oraz zasocjowaną wodę międzypakietową [12–14].

Haloizyt przyjmuje zwykle postać wydłużonych rurek, jednak tworzy również rurki krótkie, formy sferyczne i płaskie [2]. Morfologia tego minerału zależy od warunków krystalizacji i występowania geologicznego [15]. Średnica form kulistych

wynosi od 0,05 do ok. 0,50 μm . Długość rurek zawiera się w przedziale od 0,02 do ponad 30 μm , a ich grubość wynosi od ok. 0,05 do 0,2 μm [16]. Morfologię rurkową posiada np. polski haloizyt z kopalni „Dunino” – ok. 30% struktury polskiego minerału to proste nanorurki, które znajdują się między pakietami płytek [17]. Pomiędzy morfologicznymi odmianami haloizytu występują różnice w strukturze. Rurki haloizytowe buduje pięć „zrolowanych” pakietów [18], natomiast formy sferyczne przypominają strukturę cebuli [19].

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

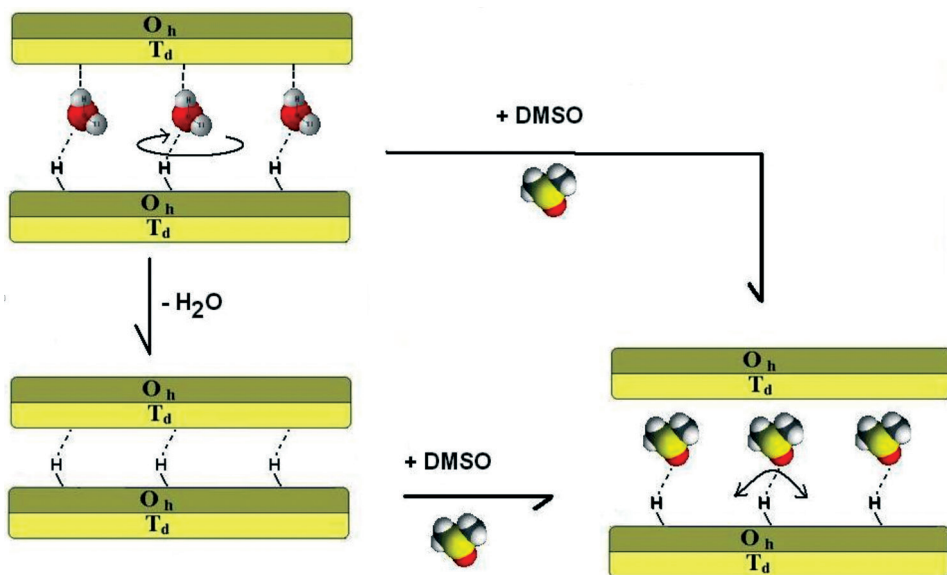
Powierzchnia właściwa haloizytu zależy od pochodzenia próbki. Haloizyt z kopalni „Dunino” na Dolnym Śląsku ma powierzchnię właściwą równą 60,9 m^2g^{-1} [17], haloizyty z Nowej Zelandii i Australii – od 50 do 137 m^2g^{-1} [19, 20]. Pojemność wymiany kationów haloizytu zawiera się w przedziale od 2 do 60 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ i jest większa od pozostałych minerałów z podgrupy kaolinitu (1–15 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$) [2]. Polski haloizyt wykazuje pojemność wymiany kationów na poziomie 55 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ [17]. Pojemność wymiany kationów dla hydrohaloizytu jest większa niż dla haloizytu 7 Å [2]. Stwierdzono również, że wskutek obecności w rurkach kationów występujących w postaci rozpuszczalnych soli, rurkowe formy haloizytu osiągają większe wartości pojemności kationowej od pozostałych form [21]. Na pojemność jonową haloizytu mają wpływ niewysyczone wiązania na krawędziach blaszek minerału. Im mniejszy jest rozmiar blaszek, tym większy jest wzrost pojemności wymiany kationów [22, 23]. Ładunek ten jest równoważony przez uwodnione kationy, sąsiadujące z tetraedryczną stroną przestrzeni międzypakietowej. Podstawienia w warstwie gibbsytowej również powodują wzrost pojemności wymiany kationów (zarówno substitucje jonów Al^{3+} jonami Fe^{2+} , jak i jonów Al^{3+} jonami Fe^{3+}) [15].

Interesującą własnością minerałów ilastych jest ich zdolność do oddziaływania z substancjami nieorganicznymi i organicznymi. Może to zachodzić na drodze adsorpcji na powierzchni ziaren minerału, wymiany kationów lub interkalacji [24]. Interkalacja haloizytu polega na wnikanii cząsteczek gościa między pakiety minerału, co powoduje zerwanie wiązań wodorowych pomiędzy tlenami warstwy tetraedrycznej a wodorami warstwy oktaedrycznej i powstanie nowych wiązań między gospodarzem (minerałem) a gościem (interkalantem organicznym lub nieorganicznym). Proces ten powoduje zwiększenie odległości między pakietami wzdłuż krystalograficznej osi c, co jest obserwowane na dyfraktogramach proszkowych. Interkalaty nie są stechiometrycznymi związkami i można je zaliczyć do bertolidów. Powstałe w wyniku omawianego procesu interkalaty mają inne właściwości fizykochemiczne niż wyjściowe materiały.

Interkalacja solami jonowymi nosi nazwę *intersalacji*. W przypadku hydrohaloizytu proces polega na zastąpieniu wody międzypakietowej przez sól. Jony soli formują pojedynczą warstwę w przestrzeni między sąsiednimi pakietami. Niektóre sole, jak np. octan potasu, mogą też tworzyć warstwę podwójną. Interkalaty haloizytu

10 Å zawierające sole jonowe otrzymuje się poprzez zwykłe mieszanie minerału ze stężonymi wodnymi roztworami soli, w których rolę kationu pełnią najczęściej jony jednowartościowe. Interkalat haloizytu 10 Å i haloizytu 7 Å z octanem potasu można również uzyskać w wyniku procesu *mechanochemicznego*, polegającego na ucieraniu minerału ze stałym interkalantem. Intersalacja zachodzi łatwo, jeśli sole spełniają następujące warunki [10]: a) składają się z dużych kationów o małej energii hydratacji (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+); b) zbudowane są z dużych anionów (np. Cl^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $C_2H_5COO^-$). Kationy soli mogą być uwięzione w di-trygonałnych lukach warstwy silikatowej. Aniony ustawiają się dookoła schowanego kationu, neutralizując w ten sposób nadmiar ładunku dodatniego [2].

Związki organiczne posiadające zdolność do interkalacji haloizytu są polarne i zawierają grupy donorowe i akceptorowe (jedną z nich lub obie naraz). Dzięki temu mogą tworzyć wiązania wodorowe z warstwą gibbsytową i/lub silikatową. Interkalujące do przestrzeni międzypakietowej cząsteczki gościa mogą się z nim wiązać na różne sposoby, w zależności od rodzaju posiadanych grup funkcyjnych. Interkalanty podzielono na trzy grupy ze względu na sposób ich oddziaływania z minerałem [25]. Do pierwszej grupy należą molekuly, które tworzą silne wiązania wodorowe z warstwą krzemotlenową, np. hydrazyna, mocznik, formamid, acetylamid. W drugiej grupie są cząsteczki z silnymi oddziaływaniami dipolowymi, które mogą oddziaływać z warstwą krzemotlenową, np. dimetylosulfotlenek. Grupę trzecią stanowią sole metali alkalicznych z krótkołańcuchowymi kwasami karboksylowymi, przede wszystkim z kwasem octowym i propionowym.



Rysunek 1. Sposoby interkalacji dimetylosulfotlenku między warstwy haloizytu
Figure 1. Ways of intercalation of dimethylsulfoxide into haloisite layers

Interkalacja molekuł do haloizytu 10 Å jest bardziej zależna od własności interkalantów niż cech minerału [2], z kolei interkalacja haloizytu 7 Å zależy przede wszystkim od własności minerału: jego pochodzenia i morfologii, zawartości żelaza, obecności i typu zanieczyszczeń [16, 26]. Duże rozmiary blaszek, sfer czy rurek haloizytu i mała zawartość żelaza sprzyjają interkalacji [2]. Wynika z tego, że różne próbki haloizytu będą wykazywały różną skłonność do interkalacji. Na Rysunku 1 przedstawiono schematycznie proces interkalacji cząsteczek DMSO do hydrohaloizytu i haloizytu.

Wyróżniamy zatem interkalaty pierwotne i wtórne. Interkalaty pierwotne – powstają poprzez bezpośrednie interkalowanie cząsteczek pomiędzy pakiety haloizytu; haloizyt tworzy interkalaty pierwotne np. z mocznikiem, dimetylosulfotlenkiem, octanem potasu, formamidem, *N*-metyloformamidem, acetamidem. Interkalaty wtórne – powstają w wyniku wymiany wcześniej zainterkalowanych molekuł przez inne molekuły. Interkalację wtórną stosujemy jeśli nie udaje się otrzymać interkalatu w procesie bezpośrednim. Z interkalatu haloizytu z *N*-metyloformamidem można uzyskać interkalaty z akryloamidem i etylenodiaminą; z interkalatu z formamidem otrzymuje się interkalat z imidazolem. Jako interkalat wtórny uznać można również hydrohaloizyt uzyskany z interkalatu z octanem potasu po wymianie cząsteczek octanu potasu na wodę.

3. WYBRANE ZAGADNIENIA TEORII ABSORBERÓW EMR

Absorber EMR to materiał pochłaniający fale elektromagnetyczne. Przy opisie takich substancji podstawowe znaczenie mają dwie wielkości: przenikalność elektryczna $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ i przenikalność magnetyczna $\mu^* = \mu' - j\mu''$. Są to liczby zespolone, gdzie j jest jednostką urojoną, ϵ' i μ' są składowymi rzeczywistymi związanymi z gromadzeniem energii, natomiast ϵ'' i μ'' to składowe urojone opisujące dysypację energii elektrycznej i magnetycznej, wynikającej z przewodnictwa, rezonansu i zjawisk relaksacyjnych. Głównymi wymaganiami, które winien spełniać dobry absorber EMR są [27–32]: a) minimalizacja odbicia promieniowania od jego powierzchni; b) wysokie wartości ϵ'' i μ'' ; c) absorpcja promieniowania EMR w szerokim zakresie częstotliwości; d) brak konieczności użycia zewnętrznego pola magnetycznego lub elektrycznego. Do opisu właściwości absorbujących substancji używa się różnych wielkości fizycznych. Dla materiałów dielektrycznych najlepiej stosować stałą tłumienia α , będącą rzeczywistą składową współczynnika propagacji γ [27]:

$$\alpha = \operatorname{Re}(\gamma) = \operatorname{Re}\left(j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu\epsilon}\right) \quad (1)$$

gdzie f jest częstotliwością fali, c prędkością światła w próżni. Uwzględniając część rzeczywistą i urojoną przenikalności elektrycznej i magnetycznej dla materiałów niemagnetycznych ($\mu' = 1$, $\mu'' = 0$) wzór przybiera prostą postać:

$$\alpha = \frac{2\pi f}{\sqrt{2}c} \left(-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) \quad (2)$$

Im większa stała tłumienia α materiału, tym lepsze właściwości absorbujące. Jak wynika z powyższego wzoru, α jest największe przy dużych wartościach ε'' i małych ε' . Należałoby, zatem poszukiwać materiałów o takiej właśnie charakterystyce. W rzeczywistych dielektrykach wysokie wartości ε'' są związane z wysokimi wartościami ε' (co obniża α).

Absorbery EMR mają wiele potencjalnych zastosowań. Oprócz ochrony przed niekorzystnym działaniem niejonizującego promieniowania elektromagnetycznego na środowisko i organizmy żywe (elektromagnetyczna kompatybilność dla urządzeń elektronicznych, redukcja tła elektromagnetycznego), można je wykorzystać w sektorze wojskowym i cywilnym. Dzięki pochłanianiu promieniowania elektromagnetycznego absorbery EMR są niewidoczne dla radarów, mogą więc być z powodzeniem stosowane jako materiały maskujące. Materiały EMR znalazły też zastosowanie w konstruowaniu komór ciszy elektromagnetycznej i ochrony kabli przesyłających dane [27]. Badania nad absorberami EMR są ważną gałęzią współczesnej nauki o materiałach. Konstruowane absorbery są oparte na kompozytach polimerowych wypełnionych alotropowymi odmianami węgla, kompozytach ferrytu strontu ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), sadzy i kauczuku nitrylowego [33], czy też zmodyfikowanym grafenie [35]. Właściwości dielektryczne i magnetyczne kompozytów polimerowych wypełnionych alotropowymi odmianami węgla mogą być dosyć łatwo modyfikowane poprzez zmianę węglowego wypełniacza lub matrycy polimerowej. Właściwości matryc polimerowych zależą nie tylko od składu chemicznego, ale też od morfologii wypełniacza węglowego i jego składu. Dodatkowym atutem materiałów polimerowych jest ich mały ciężar i łatwość formowania. Polimery z wypełnieniem opartym na alotropowych odmianach węgla wykazują zdolność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w stosunkowo dużym zakresie częstotliwości. Materiały te są jeszcze w fazie badań laboratoryjnych [27].

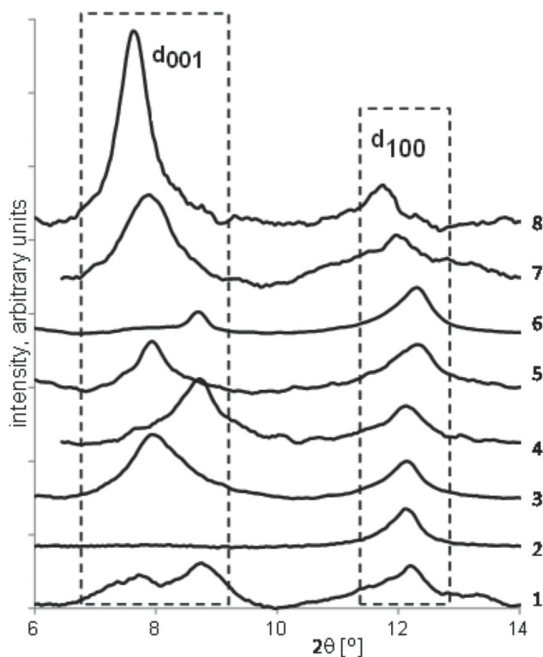
4. BADANE MATERIAŁY

Haloizyt, którego badania opisano w niniejszej pracy pochodził z kopalni „Dunino” na Dolnym Śląsku. Właścicielem kopalni jest firma PTH INTERMARK. Kopalnia odkrywkowa „Dunino” to jedna z trzech kopalni haloizytu na świecie (pozostałe dwie znajdują się w Stanach Zjednoczonych i Nowej Zelandii). Polskie złoża haloizytu są szacowane na 10–12 mln ton. Minerale używany do badań został nieodpłatnie przekazany przez firmę PTH INTERMARK. Firma ta prowadzi pracę kopalni. Do badań relacjonowanych w tym przeglądzie używano zarówno haloizytu naturalnego, jak i minerału oczyszczonego. Badanie skały surowej niesie niebezpieczeństwo, że obserwowane właściwości będą spowodowane obecnością niekontrolowanych zanieczyszczeń. Haloizyt, zgodnie z opisem zamieszczonym

wcześniej, jest materiałem nietrwałym. Szczególnie dotyczy to jego uwodnionej odmiany – hydrohaloizytu. Z tego względu dołożono starań, aby badane próbki nie były w istotny sposób modyfikowane w trakcie przygotowania. W czasie oczyszczania naturalna skała była rozcierana, wielokrotnie przemywana wodą i kilkakrotnie bezwodnym etanolem. Po odwirowaniu materiał suszono w temperaturze pokojowej.

Podczas otrzymywania interkalatów używano haloizytu oczyszczanego w wyżej opisany sposób. Interkalaty haloizytu otrzymywano głównie metodą interkalacji z cieczy, w niektórych zaś przypadkach stosowano również metodę mechanochemiczną.

W celu potwierdzenia skuteczności interkalacji stosuje się rutynowo rentgenografię proszkową (XRD). Mineral przyjmujący do przestrzeni międzypakietowej cząsteczki gościa zwiększa stałą sieciową d_{001} i jest to dowodem na powodzenie procesu. Rysunek 2 przedstawia zestawienie wybranych widm proszkowych. Badania te wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego przy wykorzystaniu dyfraktometru proszkowego D8 ADVANSE i promieniowania o długości 1,5418 Å.

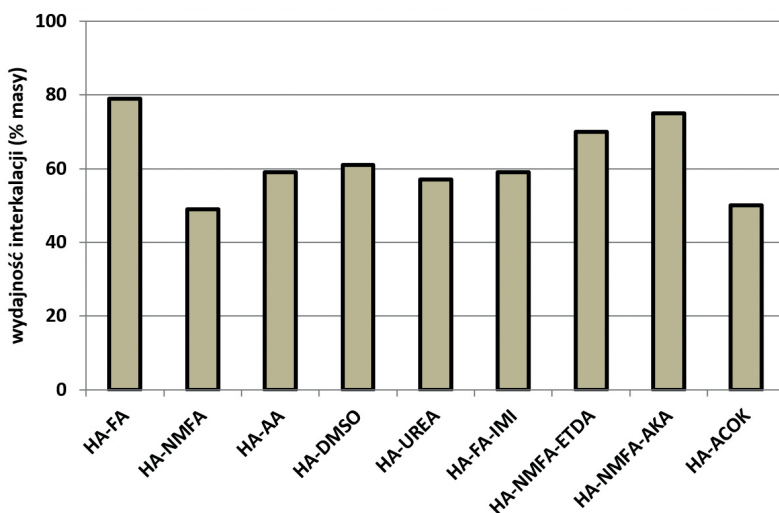


Rysunek 2. Widmo proszkowe XDR: 1 – naturalny haloizyt, 2 – haloizyt suszony, 3 – interkalat z acetamidem, 4 – interkalat z octanem potasu, 5 – interkalat z dimetylosulfotlenkiem, 6 – interkalat z formamidem, 7 – interkalat z mocznikiem, 8 – interkalat z N-metyloformamidem

Figure 2. XRD spectrum of: 1- natural halloysite, 2 – dried halloysite, 3 - intercalate with acetamide, 4 – intercalate with potassium acetate, 5 – intercalate with dimethylsulfoxide, 6 – intercalate with formamide, 7 – intercalate with urea, 8 – intercalate with N-methylformamide

Dla ułatwienia porównania otrzymanych rezultatów otrzymane zależności skalowano do sygnału od d_{100} , odjęto również tło.

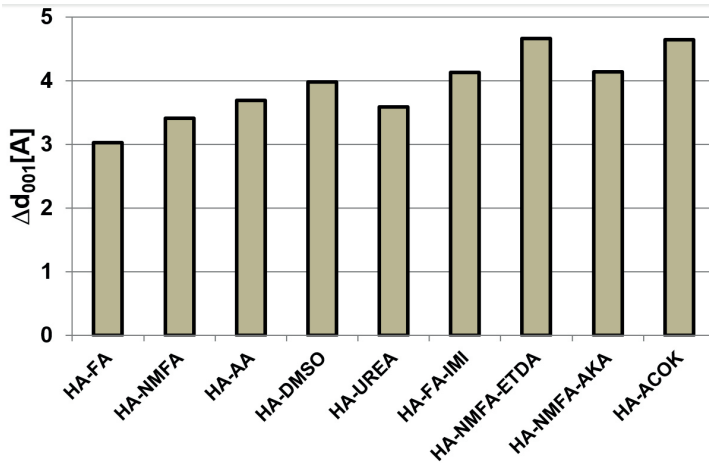
Otrzymane interkalaty były mieszaniną wyjściowego materiału (haloizytu) i interkalowanych pochodnych. Zawartość interkalatów była oszacowana na podstawie porównania intensywności sygnałów pochodzących od niezmienionego materiału (d_{001} ok. 7 Å) i interkalatu. Oszacowane w ten sposób wydajności zilustrowane są na Rysunku 3.



Rysunek 3. Wydajność interkalacji: HA-FA haloizyt z formamidem, HA-NMFA haloizyt z *N*-metyloformamidem, HA-AA haloizyt z acetamidem, HA-DMSO haloizyt z dimetylosulfotlenkiem, HA-UREA haloizyt z mocznikiem, HA-FA-IMI interkalat wtórny haloizyt–formamid–imidazol, HA-NMFA-ETDA interkalat wtórny haloizyt–*N*-metyloformamid–etylenodiamina, HA-NMFA-AKA interkalat wtórny haloizyt–*N*-metyloformamid–akryloamid, HA-ACOK haloizyt z octanem potasu

Figure 3. Efficiency of intercalation: HA-FA halloysite with formamide, HA-NMFA halloysite with *N*-methylformamide, HA-AA halloysite with acetamide, HA-DMSO halloysite with dimethylsulfoxide, HA-UREA halloysite with urea, HA-FA-IMI secondary intercalate halloysite–formamide–imidazole, HA-NMFA-ETDA secondary intercalate halloysite–*N*-methylformamide–ethylenodiamine, HA-NMFA-AKA secondary intercalate halloysite–*N*-methylformamide–acrylamide, HA-ACOK halloysite with potassium acetate

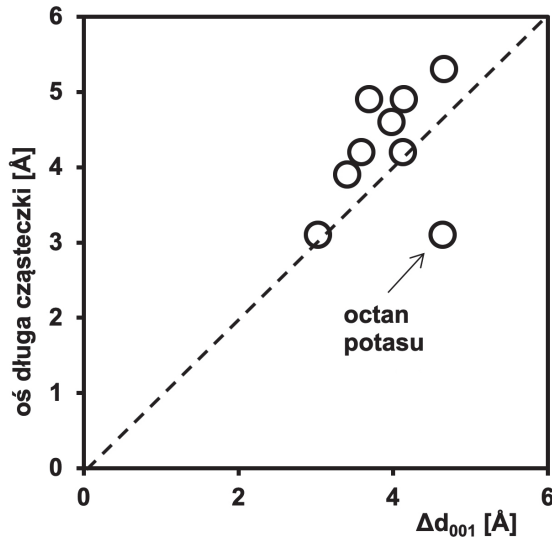
Widma proszkowe XRD pozwalały nie tylko na kontrolę wydajności procesu interkalacji, ale również na wyznaczenie przyrostu odległości międzypakietowej w wyniku wprowadzenia cząsteczek gościa. Zestawienie rozsunień liczonych jako różnica odległości d_{001} dla interkalatu i dla haloizytu przedstawione jest na Rysunku 4. Najmniejsze rozsuniecie pakietów zaobserwowano dla interkalatu z formamidem, największe dla interkalatu z imidazolem.



Rysunek 4. Rozsuniecie pakietów haloizytu spowodowane interkalacją. Oznaczenia takie same jak na Rysunku 3

Figure 4. Displacement of halloysite layers due to intercalation. Captions are the same as in Figure 3

Porównanie wymiarów gościa i rozsunienia pakietów jest wskazówką dotyczącą sposobu ulokowania interkalanta w warstwie glinokrzemianu, w szczególności sposobu jego wiązania z warstwami. Pozwala to również na wnioskowanie co do swobody ruchów cząsteczki gościa pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Rysunek 5 przedstawia porównanie rozsunienia pakietów z osią długą cząsteczek (obliczoną za pomocą programu *Hyperchem*).



Rysunek 5. Porównanie rozsunienia warstw haloizytu z osią długą interkalowanych cząsteczek

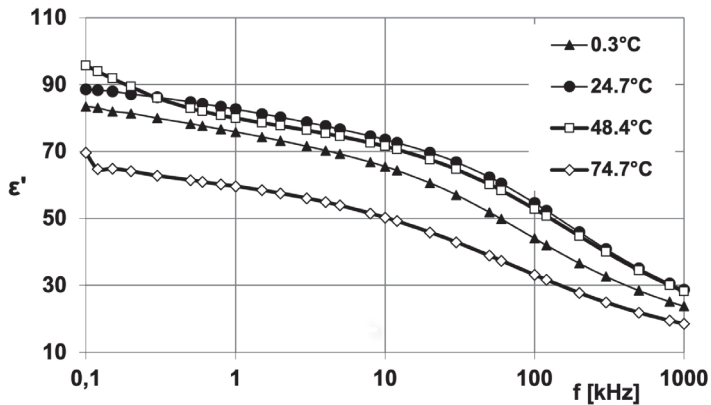
Figure 5. Comparison of displacement of halloysite layers and long axis of the intercalated molecules

Jak widzimy, rozsunięcie warstw dobrze koreluje z wymiarami cząsteczek. Od korelacji odbiega jedynie octan potasu, dla którego rozsunięcie warstw jest większe niż wynikałoby to z jego rozmiarów. Przepuszczalnie jest to związane z jonowym charakterem octanu potasu i dalekim zasięgiem oddziaływań kulombowskich. Przepuszczamy, że warstwy są utrzymywane dzięki przyciąganiu między jonem potasu ulokowanym we wnęce warstwy gibbsytowej i jonem octanowym związanym z warstwą glino–tleno–wodorotlenową.

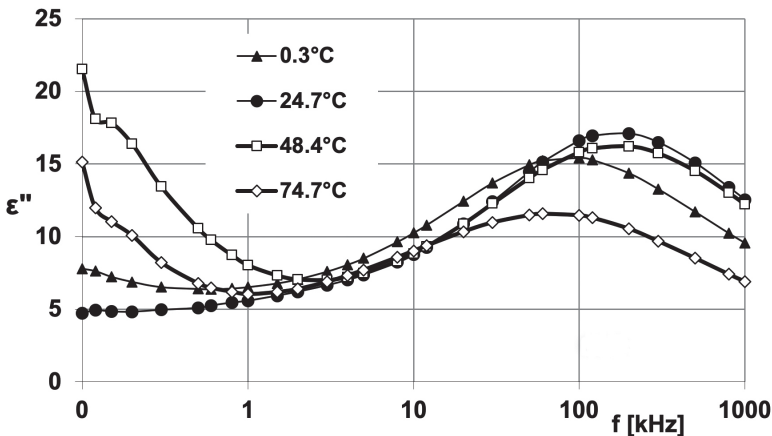
5. HALOIZYT I JEGO INTERKALATY JAKO ABSORBERY PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Aby ocenić zdolność materiału do tłumienia fal elektromagnetycznych konieczne jest poznanie przenikalności elektrycznej i magnetycznej, i ich zależności od częstotliwości. Haloizyt i jego interkalaty mogą wykazywać pewne właściwości magnetyczne, założyliśmy jednak, że przenikalność magnetyczna badanych materiałów jest praktycznie równa przenikalności próżni. Badania dielektryczne prowadzono w zakresie częstotliwości od 0,1 kHz do 1 MHz i dla temperatur w zakresie od ok. -150 do 120°C mierząc rzeczywistą (ϵ') i urojoną (ϵ'') składową przenikalności elektrycznej [36, 37]. Pomiarów prowadzono zarówno dla próbek proszkowych, stosując technikę zastosowaną wcześniej dla kaolinitu [38], jak i dla próbek uformowanych w postaci pastylek. Dla próbek proszkowych doświadczalne wartości przenikalności elektrycznej korygowano ze względu na upakowanie. Stwierdzono, że dla haloizytu wartości przenikalności maleją w szeregu: haloizyt naturalny, haloizyt przemywany wodą i suszony na powietrzu, haloizyt przemywany etanolem i suszony na powietrzu. Spadek ten jest prawdopodobnie związany ze zmniejszeniem ilości wody międzyziarnej, wody zaadsorbowanej na powierzchni ziaren, ale przede wszystkim wody międzypakietowej, która – jak się wydaje – ma decydujące znaczenie dla obrazu dielektrycznego haloizytu. Proces relaksacyjny zaobserwowano w próbkach haloizytu, jak również interkalatu haloizytu z formamidem i *N*-metyloformamidem. W pozostałych interkalatach w postaci proszków nie stwierdzono relaksacji w badanym przedziale częstotliwości.

Dla pastylek otrzymano nieco inny obraz zjawisk dielektrycznych. Dla proszkowych próbek haloizytu naturalnego przenikalność elektryczna mierzona dla np. 200 Hz w temperaturze pokojowej wynosiła ok. 1300 jednostek, tymczasem w materiale przygotowanym w postaci pastylki w podobnych warunkach przenikalność osiąga zaledwie 100 jednostek. Przykładowy rezultat badań przeprowadzonych dla haloizytu suszonego przed pomiarem przedstawiają Rysunki 6 i 7.



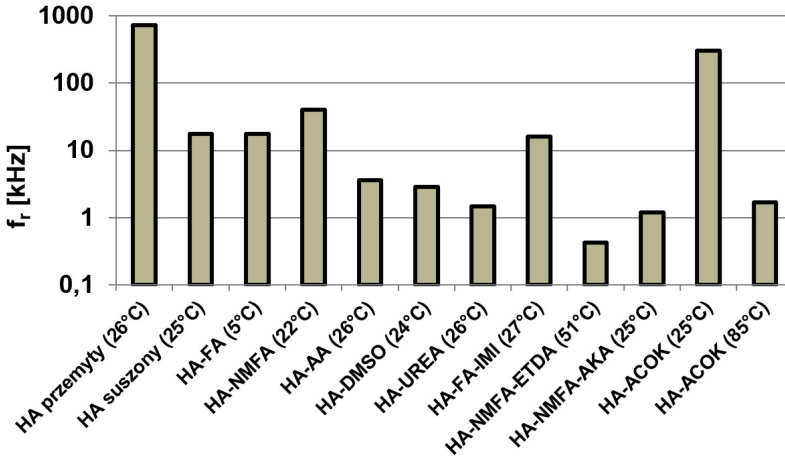
Rysunek 6. Rzeczywista składowa przenikalności elektrycznej suchego haloizytu
Figure 6. Real component of the electric permittivity of dry halloysite



Rysunek 7. Ujemna urojona składowa przenikalności elektrycznej suchego haloizytu
Figure 7. Negative imaginary component of the electric permittivity of dry halloysite

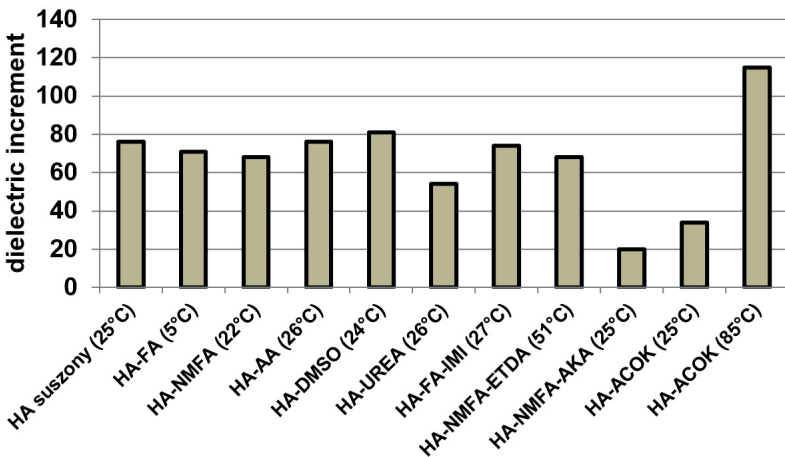
Relaksację niskoczęstotliwościową tłumaczymy polaryzacją przestrzenną związaną z migracją ładunków powierzchniowych obecnych na ziarnach. Przypuszczamy, że dla materiału sypkiego ruch ładunków ograniczony jest do rozmiarów ziarna, natomiast proces prasowania próbek prowadzi do pojawienia się kontaktów między ziarnami, pozwalając na migrację ładunków na znacznie większe odległości. Duża droga migracji musi powodować przesunięcie dyspersji do niższych częstotliwości leżących prawdopodobnie poza zakresem stosowanym w badaniach. Przypuszczamy, że jest to główna przyczyna dużych różnic pomiędzy rezultatami otrzymanymi dla materiałów proszkowych i pastylek. Silny wzrost przenikalności, podobny do tego obserwowanego dla próbek proszkowych, powinien być obecny dla niższych częstotliwości. Postulowane przesunięcie obszaru występowania dużych

polaryzacji do niskich częstotliwości otwiera możliwość badania procesów molekularnych maskowanych poprzednio polaryzacją przestrzenną i powierzchniową. Dla wszystkich materiałów badanych w postaci pastylek zaobserwowano relaksację dielektryczną w przedziale częstotliwości 0,1–1000 kHz. Rysunek 8 przedstawia porównanie częstotliwości relaksacyjnych, a Rysunek 9 inkrementów dielektrycznych obserwowanych procesów.



Rysunek 8. Częstotliwość relaksacyjna haloizytu (HA przemity), haloizytu suszonego (HA suszony) i badanych interkalatów. Oznaczenia takie jak na Rysunku 3

Figure 8. Relaxation frequency of halloysite (HA przemity), dry halloysite (HA suszony) and intercalates. Captions are the same as in Figure 3

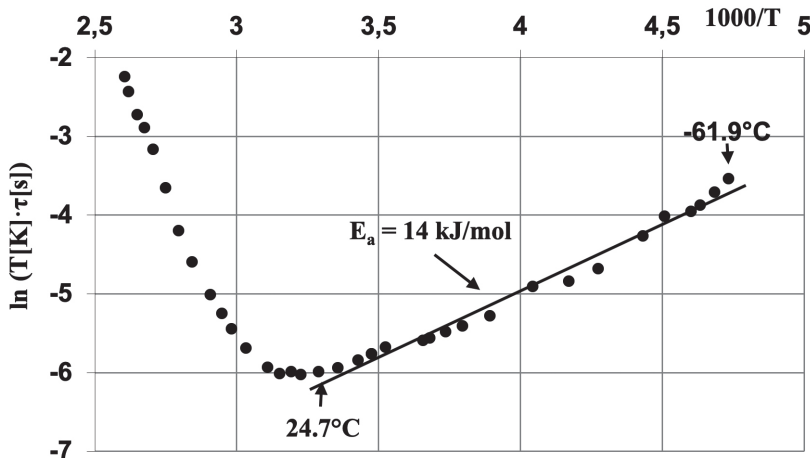


Rysunek 9. Inkrementy dielektryczne dla haloizytu suszonego (HA suszony) i badanych interkalatów. Oznaczenia takie jak na Rysunku 3

Figure 9. Dielectric increments of dry halloysite (HA suszony) and intercalates. Captions are the same as in Figure 3

Widzimy, że wprowadzenie cząsteczek gościa znacznie zwiększa średni czas relaksacji (zmniejsza częstotliwość relaksacyjną). Od schematu odbiega octan potasu, w tym jednak przypadku można to tłumaczyć obecnością międzypakietowej wody, która zwykle towarzyszy octanowi potasu w procesie interkalacji. Korelacja między wzrostem średniego czasu relaksacji i obecnością cząsteczek gościa jest ewidentna, wydaje się jednak, że istotną rolę w relaksacji odgrywa też woda, i to nie tylko w przypadku octanu potasu. Wnioskować można o tym na podstawie dziwnych zmian czasu relaksacji dla wyższych temperatur.

Dla większości badanych materiałów, zwłaszcza badanych w postaci pastylek, ale też jako proszki, zaobserwowano, że w wyższych temperaturach czas relaksacji rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Ilustruje to Rysunek 10.

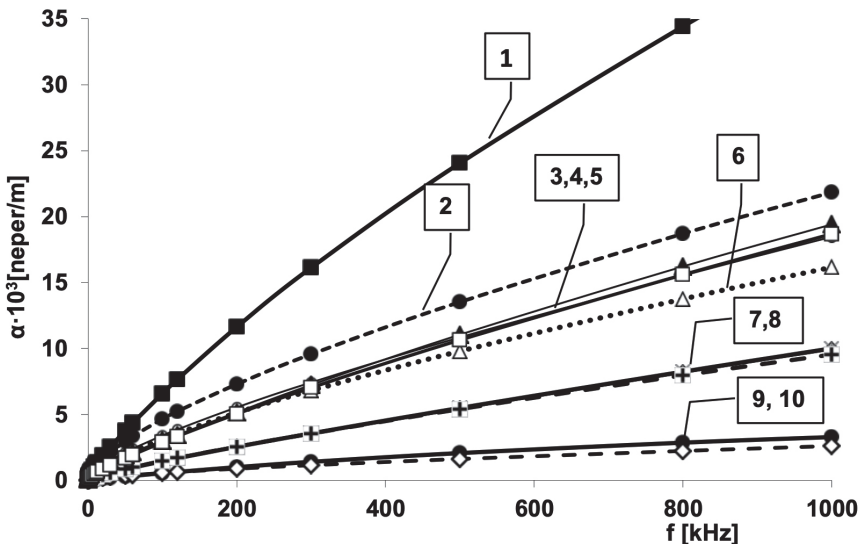


Rysunek 10. Wykres Eyringa dla haloizytu: logarytm iloczynu temperatury i czasu relaksacji w funkcji odwrotności temperatury

Figure 10. Eyring plot for hallosite: logarithm of a product of temperature and relaxation time in function of inverse of temperature

Jest to sprzeczne ze wzorem Eyringa, sugeruje bowiem ujemną energię aktywacji. Za obserwowany efekt „cofania się” maksimum absorpcji przy wzroście temperatury może odpowiadać utrata wody znajdującej się w przestrzeniach międzywarstwowych. Powoduje to zmiany strukturalne w obszarze warstwy, a to powinno skutkować zwiększeniem energii aktywacji dla ruchów cząsteczek aktywnych w relaksacji dielektrycznej. Pogląd ten potwierdzają widma termogawimetryczne pokazujące spadek masy próbek w przedziale temperatur, w których dochodzi do anomalnych zmian czasów relaksacji. Wspomnianych zmian czasu relaksacji nie zaobserwowano dla interkalatów haloizytu z akryloamidem, etylenodiaminą i *N*-metyloformamidem. Przypuszcza się jednak, że są one obecne w wyższych temperaturach niż stosowane w eksperymencie. Dla wyjaśnienia anomalnych zmian czasu relaksacji zaproponowano model, w którym energia aktywacji jest funkcją temperatury. Jeśli wraz ze wzrostem temperatury przebiega proces starzenia próbki

lub zmiany jej składu i związane z tym utrudnienie ruchów cząsteczek odpowiedzialnych za relaksację, wówczas energia aktywacji rośnie, a to powoduje obserwowany wzrost czasu relaksacji ze wzrostem temperatury. Podsumowując badania dielektryczne należy podkreślić, że niezwykle właściwości dielektryczne posiada już sam haloizyt – naturalny minerał. Chemiczne próby modyfikacji minerału nie prowadzą do jakościowych zmian, okazuje się jednak, że ciekawe właściwości relaksacyjne są uwydatnione i mogą być obserwowane w większym przedziale temperatur. Celem modyfikacji było wprowadzenie do przestrzeni międzypakietowej haloizytu cząsteczek zdolnych do polaryzacji dipolowej, a przez to zwiększających rzeczywistą i urojoną składową przenikalności. Czy się to udało? W kilku przypadkach tak. Znacząco wyższe wartości przenikalności otrzymano dla interkalatu z formamidem i imidazolem, zaś wyraźna relaksacja dielektryczna była obserwowana w proszkowej próbce formamidu. Interesujący i ważny z punktu widzenia zastosowań był interkalat z octanem potasu. Dla niego otrzymane wartości były szczególnie duże. Nie wiąże się tego w sposób jednoznaczny z polaryzacją elektryczną, choć i ten mechanizm jest możliwy do rozważenia. Przypuszcza się jednak, że zasadniczą rolę odgrywa higroskopijność octanu potasu, co powoduje znaczny wzrost przewodnictwa powierzchniowego ziaren, przewodnictwa stałoprądowego oraz duże efekty polaryzacyjne. Obok celów poznawczych, prezentowana praca miała również cel praktyczny, zmierzający do wskazania efektywnych i tanich absorberów promieniowania.



Rysunek 11. Współczynnik tłumienia (neper/m) w funkcji częstotliwości: 1 – haloizyt, 2 – HA-NMFA, 3 – HA-ACOK, 4 – suchy haloizyt, 5 – HA-FA-IMI, 6- HA-FA, 7- HA-UREA, 8 – HA-AA, 9 – HA-NMFA-AKA, 10 – HA-NMFA-EDTA. Oznaczenia takie jak na Rysunku 3

Figure 11. Attenuation coefficient (neper/m) in function of frequency: 1 – halloisite, 2 – HA-NMFA, 3 – HA-ACOK, 4 – dry halloisite, 5 – HA-FA-IMI, 6- HA-FA, 7- HA-UREA, 8 – HA-AA, 9 – HA-NMFA-AKA, 10 – HA-NMFA-EDTA. Captions the same as in Figure 3

Tłumienie elektrycznej składowej promieniowania zależy zarówno od rzeczywistej, jak i urojonej składowej przenikalności. Korzystając z rezultatów przeprowadzonych badań obliczono współczynnik tłumienia dla haloizytu i wszystkich badanych interkalatów, biorąc pod uwagę doświadczalne wartości przenikalności dla temperatury ok. 25°C. Rysunek 11 przedstawia rezultaty obliczeń.

UWAGI KOŃCOWE

Otrzymane rezultaty uczą nas pokory wobec Natury. Największy współczynnik tłumienia posiada naturalny haloizyt zawierający słabo związaną wodę wewnątrz przestrzeni międzywarstwowych. Spośród przebadanych modyfikacji haloizytu najlepsze pod względem tłumienności są interkalaty zawierające *N*-metyloformamid. Porównanie przedstawione na Rysunku 11 dotyczy haloizytu przemywanego wodą i stosunkowo krótko suszonego na powietrzu. Dłuższe suszenie, w bardziej agresywnych warunkach, drastycznie zmniejsza tłumienność minerału. W odróżnieniu od haloizytu, właściwości tłumienne interkalatów są bardziej stabilne. Ogrzewane nawet do umiarkowanie wysokich temperatur (40–50°C) nie zmniejszają swojej tłumienności w tak dużym stopniu jak minerał naturalny. Biorąc to pod uwagę, otrzymane interkalaty wydają się być obiecującymi materiałami do konstrukcji tanich absorberów promieniowania elektromagnetycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Stoch, *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [2] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, *Clay Miner.*, 2005, **40**(4), 383.
- [3] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, *Angew. Chem.*, 1934, **47**, 0539.
- [4] A. Golchin, P. Clarke, J.A. Baldock, T. Higashi, J.O. Skjemstad, J.M. Oades, *Geoderma*, 1997, **76**(3-4), 155.
- [5] K.P. Nicolini, C.R.B. Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **338**(2), 474.
- [6] R.L. Frost, J. Kristof, E. Mako, J.T. Klopogge, *Am. Mineral.*, 2000, **85**(11-12), 1735.
- [7] D.L. Bish, *Clays Clay Miner.*, 1993, **41**(6), 738.
- [8] R.L. Frost, J.T. Klopogge, *J. Raman Spectrosc.*, 2000, 6.
- [9] N. Kohyama, *Clays Clay Miner.*, 1978, **26**(1), 25.
- [10] K. Wada, *Am. Mineral.*, 1961, **46**(1-2), 78.
- [11] S. B. Hendricks, M.E. Jefferson, *Am. Mineral.*, 1938, **23**(12), 863.
- [12] P. Costanzo, R. Giese, M. Lipsicas, C. Straley, *Nature*, 1982, **296**, 549.
- [13] P.M. Costanzo, *Clays Clay Miner.*, 1984, **32**(1), 29.
- [14] P.M. Costanzo, *Clays Clay Miner.*, 1984, **32**(5), 419.
- [15] M. Soma, G. Churchman, B. Theng, *Clay Miner.*, 1992, **27**(4), 413.
- [16] G. Churchman, B. Theng, *Clay Miner.*, 1984, **19**(2), 161.
- [17] I. Legocka, E. Wierzbicka, T.M.J. AL-Zahari, O. Osawaru, *Polimery*, 2013, **58**, 24.
- [18] J.B. Dixon, *Clays Clay Miner.*, 1974, **22**(1), 127.

- [19] G. Churchman, T. Davy, L. Aylmore, R. Gilkes, P. Self, *Clay Miner.*, 1995, **30**, 89.
- [20] K. Birrell, M. Fieldes, K. Williamson, *Am. Mineral.*, 1955, **40**, 1.
- [21] C. Ma, R.A. Eggleton, *Clays Clay Miner.*, 1999, **47(2)**, 174.
- [22] B. Delvaux, *Clays Clay Miner.*, 1992, **40(4)**, 446.
- [23] R.D. Hart, R.J. Gilkes, S. Siradz, B. Singh, *Clays Clay Miner.*, 2002, **50(2)**, 198.
- [24] R. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J. Klopogge, *Thermochim. Acta*, 1999, **327(1–2)**, 155.
- [25] R.L. Frost, *Clays Clay Miner.*, 1997, **45(4)**, 551.
- [26] F. Franco, M.D.R. Cruz, *Clay Miner.*, 2004, **39(2)**, 193.
- [27] F. Qin, C. Brosseau, *J. Appl. Phys.*, 2012, **111(6)**, 061301.
- [28] K. Pitman, M. Lindley, D. Simkin, J. Cooper, *Iee Proc.-F Radar Signal Process.*, 1991, **138(3)**, 223.
- [29] X.F. Zhang, X.L. Dong, H. Huang, B. Lv, J.P. Lei, C.J. Choi, *J. Phys. Appl. Phys.*, 2007, **40(17)**, 5383.
- [30] X. Yuan, H. Wang, B. Zha, G. Hou, P. Hou, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201(16–17)**, 7130.
- [31] F.B. Meng, H.G. Wang, F. Huang, Y.F. Guo, Z.Y. Wang, D. Hui, Z.W. Zhou, *Compos. Part B Eng.*, 2018, **137**, 260.
- [32] J. Kang, D. Kim, Y. Kim, J.-B. Choi, B.H. Hong, S.W. Kim, *2D Mater.*, 2017, **4(2)**, 025003.
- [33] S. Vinayasree, M.A. Soloman, V. Sunny, P. Mohanan, P. Kurian, M.R. Anantharaman, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **82**, 69.
- [34] V. Sunny, D.S. Kumar, P. Mohanan, M.R. Anantharaman, *Mater. Lett.*, 2010, **64(10)**, 1130.
- [35] X. Sun, J.P. He, G.X. Li, J. Tang, T. Wang, Y.X. Guo, H.R. Xue, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1(4)**, 765.
- [36] M. Adamczyk, *Dielektryczne właściwości haloizytu i jego interkalowanych pochodnych*, rozprawa doktorska, Wrocław 2014.
- [37] M. Adamczyk, M. Rok, A. Wolny, K. Orzechowski, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 024101.
- [38] K. Leluk, K. Orzechowski, K. Jerie, A. Baranowski, T. Slonka, J. Glowinski, *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, **71(5)**, 827.

Praca wpłynęła 25 lutego 2019 roku.

INFORMACJE

PODZIĘKOWANIA

*„Człowiek jest wielki nie przez to co posiada,
lecz przez to, kim jest,
nie przez to, co ma,
lecz przez to, czym dzieli się z innymi”
JAN PAWEŁ II*

Komitet Redakcyjny „Wiadomości Chemicznych” składa najserdeczniejsze podziękowania Jego Magnificencji Rektorowi Uniwersytetu Wrocławskiego – Panu Profesorowi Adamowi Jezierskiemu oraz Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego – Pani Profesor Annie Trzeciak za wsparcie finansowe udzielone na wydanie zeszytu poświęconego Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy Jego urodzin.

Komitet Redakcyjny „Wiadomości Chemicznych” składa również serdeczne podziękowania Panu Profesorowi Kazimierzowi Orzechowskiemu za ogromne zaangażowanie w powstanie zeszytu poświęconego Profesorowi Aleksandrowi Kollowi z okazji 80. rocznicy Jego urodzin.

*prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Redaktor Naczelny*

MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowoczesnie zarządzanym przedsiębiorstwem.

Produkujemy laboratoryjne demineralizatory, zaprojektowane zgodnie z wytycznymi polskich i europejskich norm, wykorzystując najnowsze technologie oczyszczania wody.

Jesteśmy w stanie zaplanować całą gospodarkę wodną w laboratorium, z pełną dokumentacją kwalifikacyjną.

Hydrolab aktualnie posiada w swojej ofercie ponad sto modeli urządzeń do oczyszczania wody.



Selwa jest firmą założoną przez dobrze znanych Państwu ludzi, działających w branży sprzętu laboratoryjnego i aparatury naukowo-badawczej produkowanej przez światowych liderów.

Głównym celem firmy jest zapewnienie Państwu profesjonalnego doradztwa w zakresie doboru aparatury, optymalizacji konfiguracji i wykorzystania dokładnie zgodnie z Państwa potrzebami.

Nasze ponad 15-sto letnie doświadczenie w tej branży pozwala dopasować naszą ofertę dokładnie do Państwa potrzeb.

Świadczymy również jako jedna z niewielu firm na rynku, kompletne rozwiązania łącznie z wdrożeniem metod pod konkretne Państwa wymagania. Sprzęt przez nas sprzedany będzie, po skończeniu wdrożenia, gotowy do pracy bez konieczności wykonywania dodatkowych działań z Państwa strony i poświęcania Waszego cennego czasu.

Z naszymi partnerami zawarliśmy umowy na zasadach wyłączności i uprawniające nas do sprzedaży, serwisowania a przede wszystkim wsparcia technicznego i aplikacyjnego oferowanego sprzętu na terenie Polski.

Oferowany przez naszą firmę aparatura posiada certyfikaty zgodności CE, spełnia warunki GLP oraz GMP i jest wytwarzana przez producentów, którzy mają wdrożone systemy zarządzania jakością ISO 9000.

**ZMARŁ PROF. DR HAB. INŻ. JACEK NAMIEŚNIK,
REKTOR POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ**



Z Politechniką Gdańską związany był przez całą swoją karierę zawodową. W 1967 roku rozpoczął studia na Wydziale Chemicznym. Od 1995 roku kierował Katedrą Chemii Analitycznej, jednego z najprężniejszych i najlepiej rozpoznawalnych na arenie międzynarodowej polskich ośrodków naukowych w zakresie chemii analitycznej i środowiskowej. Prof. Namieśnik był jednym z najbardziej aktywnych polskich chemików, zarówno pod względem naukowym, dydaktycznym, kształcenia młodej kadry, jak i organizacji życia akademickiego. Wypromował 66 doktorów (14 jako współpromotor).

Był specjalistą z zakresu chemii analitycznej i chemii środowiska. Jego dorobek cieszy się dużym zainteresowaniem w środowisku naukowym. To autor lub współautor ponad 800 prac opublikowanych w czasopismach z listy JCR oraz około 200 prac, które ukazały się w innych czasopismach. Prof. Namieśnik ma na swoim koncie 10 przyznanych patentów, w tym jeden europejski.

Na macierzystym Wydziale pełnił funkcję prodziekana ds. kształcenia oraz dwukrotnie funkcję dziekana.

Od 2016 roku Rektor Politechniki Gdańskiej oraz wiceprzewodniczący Konferencji Rektorów Polskich Uczelni Technicznych.

Za swoją działalność wielokrotnie nagradzany i odznaczany. Dwukrotnie uhonorowany tytułem doktora *honoris causa*, Nagrodą Naukową Miasta Gdańska im. Jana Heweliusza, licznymi Nagrodami Prezesa Rady Ministrów oraz Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Odznaczony Krzyżem Komandorskim Orderu Odrodzenia Polski i innymi najwyższymi odznaczeniami Państwowymi.

Prof. Jacek Namieśnik był również wiceprzewodniczącym Konferencji Rektorów Polskich Uczelni Technicznych (KRPUT). Należał do Komitetu Chemii Analitycznej PAN, a przez dwie kadencje pełnił funkcję przewodniczącego tegoż komitetu. W latach 2007–2016 udzielał się jako członek Centralnej Komisji do spraw Stopni i Tytułów.

Urodził się 10 grudnia 1949 r. w Mogilnie. Prywatnie mąż Krystyny, ojciec dwóch córek: Katarzyny i Justyny, dziadek dwojga wnucząt. Interesował się historią Francji, chętnie jeździł na rowerze.

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja czasopisma „Wiadomości Chemicznych” zwraca się do wszystkich Autorów z prośbą o dołączanie do zgłaszanych prac, numerów ORCID (dla wszystkich autorów danej pracy). Numery te będą zamieszczane przy Państwa nazwiskach w tekstach, które będą publikowane.

CENY PRENUMERATY NA ROK 2019

Redakcja miesięcznika PTChem „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2019 r. będzie wynosiła **252 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych. Dla członków PTChem **20 zł**. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

PTChem Warszawa, ul. Freta 16
Bank BGŻ
54 2030 0045 1110 0000 0261 6290

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2019 wraz ze składką członkowską, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

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

PTChem Warszawa, ul. Freta 16
Bank BGŻ
54 2030 0045 1110 0000 0261 6290



**XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie
16 - 18 czerwca 2019, Bachotek k. Brodnicy**

1. Tytuł konferencji

XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (XIII KSD; www.ksd.umk.pl)

2. Termin i miejsce

16-18.06.2019r., **miejsce:** Ośrodek Konferencyjno-Wypoczynkowy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Bachotek, k. Brodnicy

3. Dane organizatora

Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego IX KSD, Dziekan Wydziału Chemii UMK

– prof. dr hab. Edward Szlyk

Komitet organizacyjny

- prof. dr hab. H. Kaczmarek - Kierownik Studiów Doktoranckich WCh UMK
- dr hab. I. Łakomska, prof. UMK
- dr hab. U. Kielkowska
- dr hab. J. Ścianowski
- dr hab. J. Nowaczyk
- dr hab. A. Nowaczyk
- dr A. Filipiak-Szok
- dr A. Kmieciak
- mgr S. Grabska
- mgr S. Kowalska
- mgr N. Stachowiak

4. Zasięg konferencji

XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (XIII KSD) **ma zasięg ogólnopolski**. Każdego roku przyjeżdżają do nas doktoranci z Uczelni oraz Jednostek Badawczych z całej Polski (podczas X KSD w 2016 roku gościliśmy doktorantów m.in. z UMK, CM UMK w Bydgoszczy, UKW, UTP w Bydgoszczy, UW, PW, WAT w Warszawie, AGH, UJ w

BIURO KONFERENCJI:

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU

Wydział Chemii

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

e-mail: ksd@umk.pl

www.ksd.umk.pl



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU





**XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie
16 - 18 czerwca 2019, Bachotek k. Brodnicy**

Krakowie, UŁ, PŁ w Łodzi, UG, GUM w Gdańsku, UŚ w Katowicach, UW, UM we Wrocławiu, UP, UM w Poznaniu, UP w Lublinie, UWM w Olsztynie, ZUT, PUM w Szczecinie, UJK w Kielcach, PCz w Częstochowie, UZ w Zielonej Górze oraz Instytuty PAN z Warszawy, z Sopotu, z Lublina).

5. Przewidywana liczba uczestników

Przewidywana liczba Uczestników, zaproszonych Gości, członków Jury, Kadry Naukowej, Komitetu Organizacyjnego w liczbie **200 osób**).

6. Charakter konferencji (cykliczna, jednorazowa)

konferencja charakter cykliczny. W tym roku organizowana jest już po raz trzynasty, a swój początek ma z 2008 roku.

7. Opis merytoryczny

XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (XIII KSD) jest skierowane do doktorantów, młodych doktorów, przedstawicieli świata nauki reprezentujących wszystkie uczelnie wyższe, jednostki PAN z całej Polski, a także Europy. **XIII KSD** ma charakter interdyscyplinarny i kierowane jest do młodych adeptów nauki realizujących swoje badania w zakresie chemii, fizyki i nauk technicznych, farmacji, medycyny, biologii i nauk przyrodniczych. Podczas Seminarium uczestnicy prezentują wyniki w formie komunikatu ustnego lub posteru na trzech równoległe trwających sekcjach: nauk chemicznych, biologiczno-medycznych i techniczno-fizycznych. Wszystkie wystąpienia są oceniane przez specjalistów z danej dziedziny, którymi są pracownicy naukowcy wydziałów naszego Uniwersytetu oraz innych szkół wyższych. Najlepsze wystąpienia ustne oraz postery są nagradzane przez komisje oceniające dane dziedziny wiedzy. Dzięki temu spotkaniu naukowcy nie tylko mogą zaprezentować wyniki badań własnych i zapoznać się z tematyką badawczą kolegów, ale także jest to wyjątkowa okazja do wymiany pomysłów, wspólnych dyskusji i nawiązania współpracy międzyuczelnianej.

BIURO KONFERENCJI:

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: ksd@umk.pl
www.ksd.umk.pl



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU





**XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie
16 - 18 czerwca 2019, Bachotek k. Brodnicy**

KSD odbywa się pod patronatem honorowym J.M. Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika - prof. dr hab. A. Tretyna, Dziekana Wydziału Chemii UMK - prof. dr hab. E. Szłyka, Prezydenta Miasta Torunia - Michała Zaleskiego, Marszałka Województwa Kujawsko-Pomorskiego – P. Calbeckiego, PTChem Oddział Toruński, SITPChem.

8. Wnioskowana forma wsparcia:

- wsparcie finansowe;
- przekazanie materiałów promujących firmę (m.in. notatniki, długopisy, teczki, torby, itp.);
- ufundowanie nagród przyznanych za najlepsze wystąpienia ustne i posterowe.

W zamian za wsparcie finansowe zaoferować możemy:

- umieszczenie logo firmy/insynuacji Sponsora i Patrona na stronie internetowej Konferencji (www.ksd.umk.pl), w broszurach i plakatach informacyjnych, w materiałach konferencyjnych;
- możliwość uczestnictwa przedstawicieli firmy w uroczystym rozpoczęciu bądź zakończeniu Konferencji, lub podczas trwania Konferencji (stoisko firmowe);
- umieszczenie dostarczonego baneru, plakatu w Sali Obrad na Wydziale Chemii;
- umieszczenie nazwy Patrona i Sponsora w pisemnym sprawozdaniu z konferencji

Jednocześnie zobowiązujemy się do przedstawienia materiałów konferencyjnych, broszur, plakatów, itp. oraz sprawozdań, w których ukaże się relacja z konferencji.

Lączę wyrazy szacunku

Prof. dr hab. Edward Szłyk
Dziekan Wydziału Chemii UMK
Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego XIII KSD

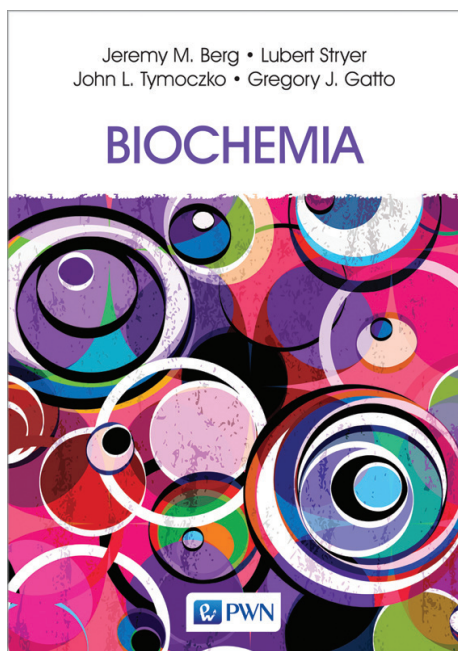
BIURO KONFERENCJI:

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: ksd@umk.pl
www.ksd.umk.pl



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU



**Biochemia**

Autor:

Jeremy M. Berg, Lubert Stryer,
John L. Tymoczko, Gregory J. Gatto

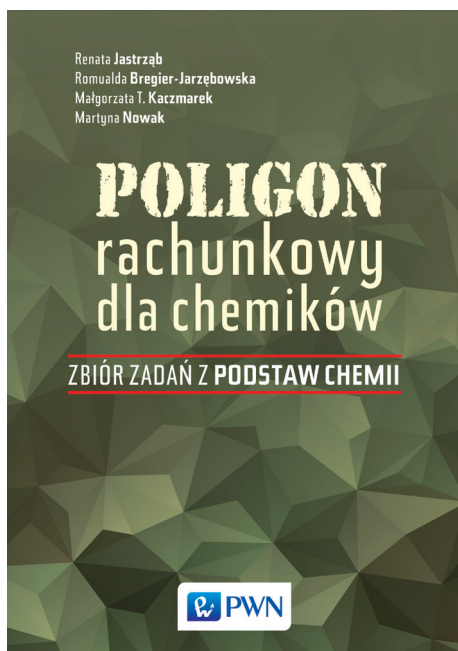
Wyd. V / październik 2018 / s. 1118

Typ oprawy: miękka

Cena: 249 zł

Wydawca: Wydawnictwo Naukowe
PWN

Najpopularniejszy podręcznik biochemii na świecie! Najnowsza wersja podręcznika zawiera ogrom informacji dotyczących biochemii, genetyki i fizjologii organizmów, ze szczególnym uwzględnieniem procesów zachodzących w organizmie człowieka. Autorzy jeszcze bardziej skupili się na klarownym i sprawnym przedstawianiu zagadnień biochemicznych oraz omówili ważne dla biochemii nowe odkrycia. W całym podręczniku jaśniej zdefiniowano wiele podstawowych pojęć wzmacniając ich opisy licznymi zastosowaniami w nowych badaniach naukowych. Każdy z 36. rozdziałów rozpoczyna się krótkim spisem treści danego rozdziału, a kończy podsumowaniem omawianego materiału. Poszczególne rozdziały zawierają zadania umożliwiające samoocenę zrozumienia zagadnień, testy wielokrotnego wyboru, testy, w których udziela się krótkich odpowiedzi, testy dopasowania, zadania problemowe oraz rozwiązania wszystkich typów zadań. Przystępny tekst i porządek przedstawianych zagadnień uzupełniają rysunki obrazujące poszczególne zagadnienia.



***Poligon rachunkowy dla chemików.
Zbiór zadań z podstaw chemii***

Autor: Małgorzata Kaczmarek, Renata Jastrzęb, Romualda Bregier-Jarzębowska, Martyna Nowak

Wyd. I / sierpień 2018 / s. 218

Typ oprawy: miękka

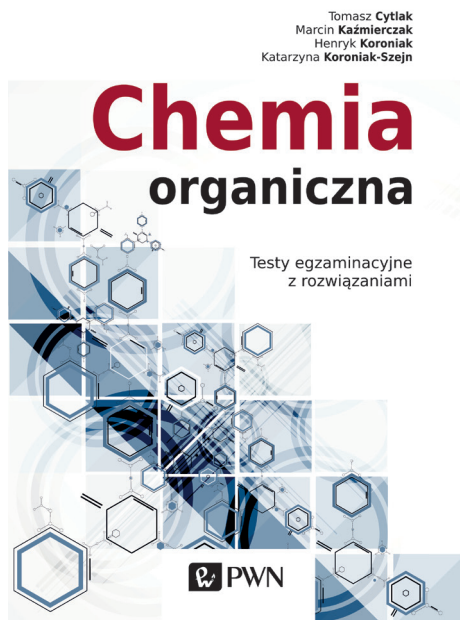
Cena: 69 zł

Wydawca: Wydawnictwo Naukowe PWN

Ta książka to niezbędny podręcznik, który pozwoli przetrwać studentom pierwszych lat studiów chemicznych oraz kierunków pokrewnych. Jego celem jest ugruntowanie nabytej już wiedzy, jak również wprowadzenie zagadnień, które nie są realizowane w szkole średniej, a w wielu przypadkach są niezbędne w pracy chemika. Materiał zebrany w zbiorze obejmuje zagadnienia z:

- obliczeń bazujących na podstawowych prawach chemicznych,
- stężeń oraz ich przeliczania,
- mieszania roztworów,
- rozpuszczalności,
- pisania równań reakcji redukcji i utleniania oraz
- zadań opartych o równania reakcji.

Wszystkie zadania poprzedzone są krótkim wstępem teoretycznym wraz z szeroko opisanymi przykładami.



***Chemia organiczna.
Testy egzaminacyjne z rozwiązaniami***

Autor: Marcin Kaźmierczak,
Tomasz Cytlak,
Katarzyna Koroniak-Szejn, Hen-
ryk Koroniak

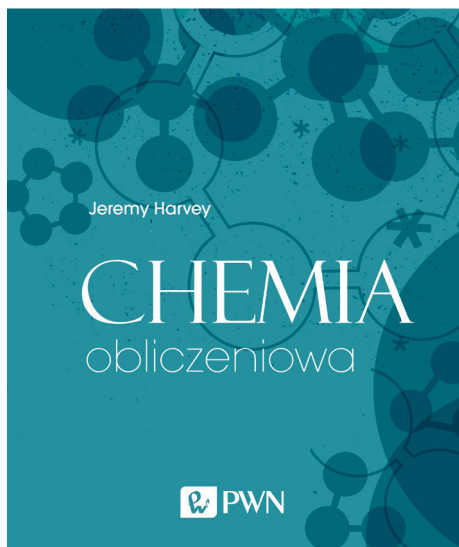
Wyd. I / sierpień 2019 / s. 200

Typ oprawy: miękka

Cena: 59 zł

Wydawca: Wydawnictwo Naukowe PWN

Publikacja zawiera testy egzaminacyjne wraz z metodologią ich rozwiązywania. Prowadzi czytelnika krok po kroku, tak, by nauczył się korzystania z uzyskanej wiedzy przy rozwiązywaniu konkretnych problemów. Książka skierowana do studentów kierunków chemicznych wszystkich uczelni wyższych. Może być pomocą dydaktyczną dla wykładowców chemii organicznej.

**Chemia obliczeniowa**

Autor: Jeremy Harvey

Wyd. I / lipiec 2019 / s. 220

Typ oprawy: miękka

Cena: 69 zł

Wydawca: Wydawnictwo Naukowe PWN

Publikacja wprowadza studentów w różnorodne komputerowe metody obliczeniowe. Zawiera liczne przykłady i aplikacje pokazujące znaczenie obliczeń komputerowych dla badań i przemysłu chemicznego, pytania na końcu każdego rozdziału, rozwiązania do ćwiczeń oraz różnorodne zastosowania chemii obliczeniowej zademonstrowane poprzez liczne przykłady.

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

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł
Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

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

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

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

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

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

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

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

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

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręć, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 zł.

Od substacji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk – NAKŁAD WYCZERPANY.

Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna

Chemosensory optyczne oraz materiały rozpoznawcze dla jonów metali w roztworach, Krzysztof Kledzik, cena 22,00 zł.

Obliczenia teoretyczne stałej ekranowania magnetycznego i stałych strzężeń spinowo-spinowych. Teobald Kupka cena 20,00 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław lub na e-mail: czasopisma@ptchem.pl. Opłaty należy wносить na konto: PTChem Warszawa, ul. Freta 16, Bank BGŻ 54 2030 0045 1110 0000 0261 6290.

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne **wartościowe** materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkową ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informację na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.
- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNISW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamania i naruszania zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. **stron nadliczbowych** tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”. Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również **za strony drukowane w kolorze** (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).
- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.
- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, **nie numerujemy działów**: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane. Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., **nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych**).
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).
- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.
- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).
- **Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:**
 - tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
 - pełne imiona i nazwiska autorów wraz z numerami ORCID,
 - pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
 - pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
 - spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

- **Kolejne strony pracy powinny zawierać:**

- **notki o autorach** pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji),

- **obszerne streszczenie pracy w języku angielskim** (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz **słowa kluczowe** – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,
- **wykaz stosowanych skrótów** – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI – selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. *Selective Serotonin Reuptake Inhibitor*),
- **dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.**
- **Tabele, rysunki, fotografie**
Tabele i rysunki **powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście** oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczytki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.
Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).
Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, **każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.**
- **Piśmiennictwo cytowane**
Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.
W przypadku **artykułów z czasopism tradycyjnych**, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, **numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką**, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.
[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473.
[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, **51**, 3.
W przypadku **książek** najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.
[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.
[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999
W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.
[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać **jeden** plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szczytki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkował **czarno-białym wydrukiem wersji papierowej**. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przysyłać pocztą elektroniczną na adres: czasopisma@ptchem.pl, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

W osiemdziesiątą rocznicę urodzin Profesora Aleksandra Kolla	163
Peter WOLSCHANN, Alfred KARPEN: Blue-shifted formyl C-H stretching frequencies in hydrogen-bonded and halogen-bonded complexes of benzaldehyde, <i>N</i> -benzylideneamine and <i>N</i> -benzylidene-methylamine	165
Aneta JEZERSKA, Jarosław J. PANEK: Mobilność protonu w mostkach wodorowych wybranych pochodnych zasad Mannicha	179
Zbigniew GALEWSKI, Izabela KORBECKA, Natalia OSIECKA-DREWNIAK: Analiza termo-optyczna (TOA) jako narzędzie badań zjawisk topnienia	201
Adam W. AUGUSTYNIAK, Anna M. TRZECIAK: Katalizatory palladowe immobilizowane w materiałach typu MOF aktywne w reakcjach uwodornienia	221
Halina SZATYŁOWICZ, Tadeusz Marek KRYGOWSKI: O zależnościach pomiędzy aromatycznością i efektem podstawnikowym w układach jednopierścieniowych	243
Martyna HOROCHOWSKA, Katarzyna CIEŚLIK-BOCZULA, Maria ROSPENK: Wpływ anestetyków wziewnych na modelową błonę biologiczną	263
Mariusz J. ADAMCZYK, Karol KUŁACZ, Katarzyna MAŁYCHA, Michał POCHĘC, Kazimierz ORZECZOWSKI: Haloizyt – naturalny absorber promieniowania elektromagnetycznego	287
Informacje	141

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Wojciech BAL: Dobry amyloid β ? Właściwości chemiczne peptydów $A\beta_{4-x}$ wskazują na ich znaczenie
- Jakub GRUSZKA, Julita MALEJKO, Beata GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ: Nanocząstki tlenku tytanu(IV) – zastosowanie w produktach użytkowych, badania właściwości i oznaczanie techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną pracującą w trybie pojedynczej cząstki
- Dominika ZYCH, Joanna DRZEŹDŻON, Lech CHMURZYŃSKI, Dagmara JACEWICZ: Zastosowanie polikarboksy-lanowych związków kompleksowych w tworzeniu sieci metaloorganicznych typu MOF
- Piotr PETELEZ: Jak hartowało się doktoranta – szkoła naukowa Profesora Kazimierza Gumińskiego



Patronat Narodowy
Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej
Andrzeja Dudy
w Stulecie Odzyskania Niepodległości



62. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Warszawa, 2-6 września 2019

www.zjazdptchem2019.ch.pw.edu.pl

ORGANIZATORZY I INSTYTUCJE WSPIERAJĄCE

