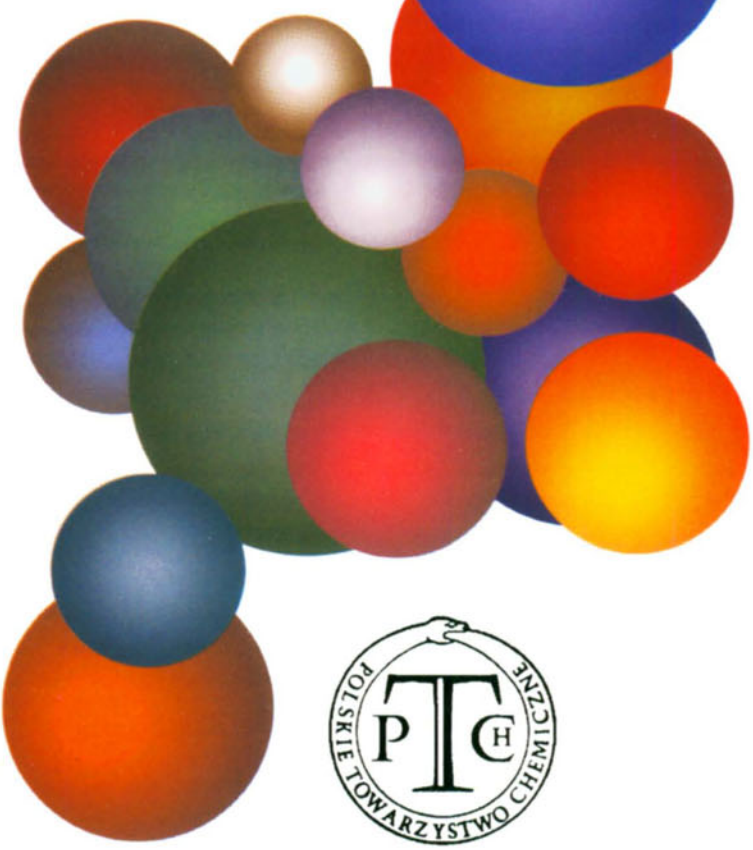
WIADOMOŚCI *chemiczne*



POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

MECHANISTYCZNE ASPEKTY NIEUZGODNIONYCH (4+2)π-ELEKTRONOWYCH CYKLOADDYCJI

MECHANISTIC ASPECTS OF (4+2)π-NON-CONCERTED CYCLOADDITIONS

Radomir Jasiński, Magdalena Kwiatkowska, Andrzej Barański

Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: radomir@chemia.pk.edu.pl

Abstract
Wstęp
1. Reakcje z udziałem 1,3-dipoli
2. Reakcje z udziałem dienów
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Radomir Jasiński – ukończył Politechnikę Radomską w 2000 r. Pracę doktorską (nagrodzoną przez Ministra Edukacji Narodowej i Sportu) obronił w 2004 r. na Politechnice Krakowskiej. Obecnie jest pracownikiem Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej PK. Jego zainteresowania naukowe dotyczą mechanistycznych aspektów reakcji [2+3] cykloaddycji, syntezy sprzężonych nitroalkenów oraz zastosowania metod chemii kwantowej do prognozowania przebiegu reakcji pericyklicznych. Jest współautorem ponad 20 publikacji.

Mgr inż. Magdalena Kwiatkowska – ukończyła Akademię Świętokrzyską. Obecnie jest słuchaczką Międzynarodowego Studium Doktoranckiego przy Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN oraz Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej PK. W ramach pracy doktorskiej zajmuje się kinetyką [2+4] cykloaddycji cyklopentadienu ze sprzężonymi nitroalkenami. Jest współautorką kilku publikacji.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Barański – od 1969 r. jest pracownikiem Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej PK. Obecnie pełni funkcję prodziekana ds. nauki. Jego zainteresowania naukowe dotyczą regio- i stereoselektywności cykloaddycji *N*-tlenków nitryli, nitronów, estrów nitronowych kwasów, azydków i dienów ze sprzężonymi nitroalkenami, reakcji nukleofilowego podstawienia w układach azaaromatycznych, chemii ftalocyjanin oraz zastosowania numerycznych metod chemii kwantowej do prognozowania reaktywności związków organicznych. Jego dorobek naukowy liczy ponad 120 publikacji.

ABSTRACT

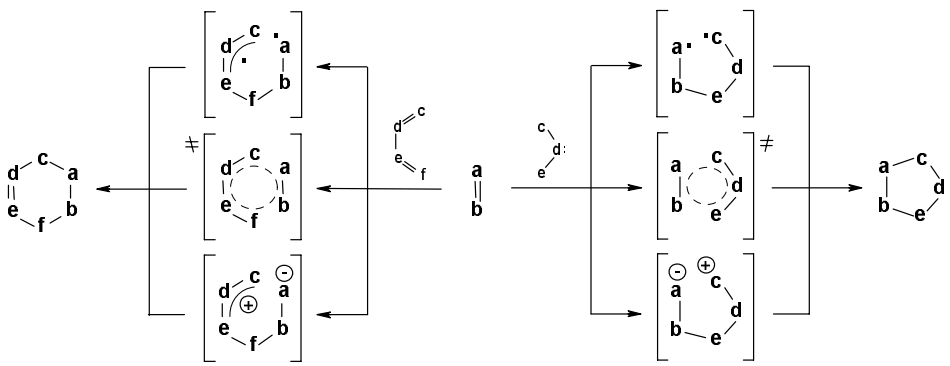
In this work the reported in literature (4+2)π-electron cycloadditions, where a two-step mechanism was postulated and more or less thoroughly documented, has been subjected to a critical analysis. The research has been focused on [2+3] and [2+4] cycloadditions. To-date not many detailed studies, which would lead to unambiguous conclusions have been performed in this area. The two-step reaction mechanism of thiocarbonylylides with 1,2-dicyanoethene derivatives, π-deficient cyclic ylides with 1-(dimethylamino)-propyne and 1,1-dimethoxy-1,3-butadiene with π-deficient ethene derivatives can be considered as the most documented ones. On the other hand, the reports where a non-concerted mechanism of [2+3] cycloaddition of nitrile oxides with dideuteroethenes and [2+4] cycloaddition of 2-methylfurane with 1,2-dicarboxyethene was postulated are less reliable.

Keywords: cycloaddition, Diels-Alder reaction, mechanism, biradical, zwitterion

Słowa kluczowe: cykloaddycja, reakcja Dielsa-Aldera, mechanizm, dirodnik, jon obojnaczy

WSTĘP

W ostatnim czasie powróciła gorąca na przełomie lat 60. i 70. ubiegłego wieku [1–8] dyskusja nad mechanizmem (4+2)π-elektronowych cykloaddycji. W niektórych tego typu reakcjach udokumentowano istnienie acyklicznego produktu pośredniego, co podważyło pogląd o uzgodnionym, cztereocentrowym mechanizmie jako jedynie możliwym. Obecnie dopuszcza się możliwość nieuzgodnionego przebiegu (4+2)π-elektronowych cykloaddycji [9–14]. Mówi się o spektrum mechanizmów – od dirodnikowego, poprzez uzgodniony, z mniej lub bardziej symetrycznym stanem przejściowym, do jonowego (Schemat 1).



Schemat 1

O tym, który mechanizm realizuje się w konkretnym przypadku, w dużym stopniu decyduje różnica między alternatywnymi frontalnymi szczelinami energetycznymi addentów, wyrażana za pomocą indeksu $\Delta\Delta E_{FMO}$ [10, 14]. Niewielka wartość tego indeksu jest charakterystyczna dla reakcji uzgodnionych [15]. Gdy wartość $\Delta\Delta E_{FMO}$ jest mała, ale odległości pomiędzy FMO addentów są duże, możliwy jest mechanizm dwustopniowy z dirodnikowym produktem pośrednim. Z kolei, kiedy $\Delta\Delta E_{FMO}$ oscyluje w granicach kilku eV, możliwy jest dwustopniowy mechanizm jonowy. W prognozach należy także uwzględnić amplitudy orbitali p_z atomów, pomiędzy którymi tworzą się nowe wiązania σ. Jeżeli na jednym z centrów reakcyjnych któregoś z addentów jest ona znacznie wyższa niż na drugim, to fakt ten będzie sprzyjał mechanizmowi dwustopniowemu [14].

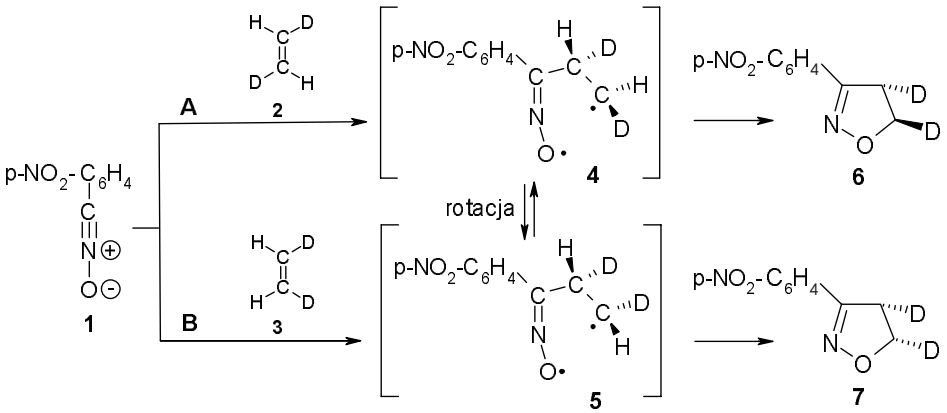
Innego rodzaju informacji o mechanizmie reakcji cykloaddycji dostarczają badania eksperymentalne. Stereospecyficzność, brak produktów pośrednich, mała wrażliwość na polarność środowiska, słaby efekt podstawnikowy, niewielkie entalpie aktywacji, duże ujemne entropie aktywacji – to podstawowe cechy reakcji uzgodnionych [9, 13, 16–18]. W analizach nie można jednak opierać się tylko na jednym kryterium. Takie podejście może prowadzić do fałszywych wniosków [19]. Na przykład, brak stereospecyficzności potwierdza mechanizm wieloetapowy, ale sama ste-

reospecyficzność nie może być wystarczającym dowodem jednoczesności. Bywa bowiem, że inne czynniki, np. oddziaływania steryczne lub coulombowskie powodują zahamowanie rotacji wokół wiązań σ w produkcie pośrednim [11, 20]. Z drugiej strony szybka rotacja substruktur wokół wiązań σ w obrębie dirodnika lub jonu obojnaczego może powodować stereospecyficzność, jeżeli jeden z rotamerów jest silnie uprzywilejowany [11]. Podobna sytuacja występuje w przypadku parametrów aktywacji. Reakcje uzgodnione charakteryzują się dużymi ujemnymi wartościami entropii aktywacji [9, 17], podczas gdy w procesach wieloetapowych zmiany $\Delta S^{\neq}$ są liczbowo mniejsze [21, 22]. Nie znaczy to jednak, że procesy charakteryzujące się dużą ujemną wartością $\Delta S^{\neq}$ muszą być koniecznie uzgodnione. Zdarza się, że dużą ujemną wartość entropii aktywacji wykazują reakcje jonowe, zachodzące przez stadium silnie solwatowanego związku pośredniego [21, 23]. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku entalpii aktywacji. Reakcje uzgodnione charakteryzują się zwykle niskimi wartościami $\Delta H^{\neq}$ [9,17], ale podobnie jak w przypadku entropii niska wartość $\Delta H^{\neq}$ nie jest wystarczającym dowodem na to, że proces nosi znamiona reakcji uzgodnionej. Tak więc tylko kompleksowe podejście, polegające na określeniu stereoselektywności, kinetyki reakcji, parametrów aktywacji itp., uzupełnione kwantowochemicznymi obliczeniami punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej może dać prawidłowy pogląd na mechanizm tytułowych reakcji. Niestety, takich kompleksowych badań w odniesieniu do nieuzgodnionych (4+2)π-elektronowych cykloaddycji jak dotąd wykonano niewiele.

W ramach niniejszej pracy postanowiliśmy poddać krytycznej analizie odnotowane w literaturze przypadki (4+2)π-elektronowych cykloaddycji, dla których w sposób mniej lub bardziej udokumentowany postulowano mechanizm dwustopniowy. Studia te przeprowadziliśmy na przykładzie reakcji [2+3] i [2+4] cykloaddycji, które są obiektem naszych systematycznych badań [m.in. 24–27]. Mamy nadzieję, że prezentowane opracowanie umożliwi Czytelnikowi głębsze zrozumienie zagadnień związanych z mechanizmem (4+2)π-elektronowych cykloaddycji i tym samym przyczyni się do wzrostu zainteresowania nimi chemików-organików w naszym kraju.

1. REAKCJE Z UDZIAŁEM 1,3-DIPOLI

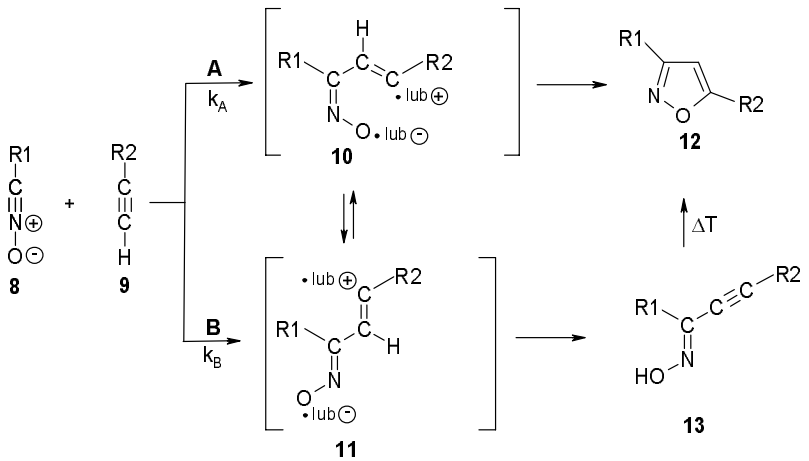
Firestone, główny adwersarz Huisgena w sporze o charakter reakcji [2+3] cykloaddycji, oraz Houk [28] zaproponowali dirodnikowy mechanizm dla reakcji *N*-tlenku *p*-nitrobenzonitrylu **(1)** z *E*- **(2)** i *Z*- **(3)** 1,2-dideuteroetylenami:



Swoje sugestie oparli wyłącznie o kryterium stereoselektywności. W szczególności, za pomocą spektroskopii ^{1}H-NMR udało im się w mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikować niewielkie ilości (ok. 2%) produktów niestereospecyficznego cykloprzyłączenia – **7** w przypadku reakcji **1** z **2** oraz **6** w przypadku reakcji **1** z **3**. Nie udokumentowali jednak obecności rodnikowych produktów pośrednich **4** i **5**. Biorąc pod uwagę fakt, że badania kinetyczne reakcji *N*-tlenków aromatycznych nitryli z prostymi alkenami jednoznacznie potwierdzają ich uzgodniony charakter [29], proponowany przebieg reakcji wydaje się być dyskusyjnym. Nie ma bowiem fizycznego uzasadnienia, aby podstawienie izotopowe mogło wpłynąć na zmianę mechanizmu reakcji [30]. Nie można także wykluczyć, że Autorzy pracy nie dysponowali wystarczająco czystymi izomerami **2** oraz **3** i do reakcji, zamiast indywidualnych połączeń, użyli w rzeczywistości ich mieszanin.

W reakcjach tlenków nitryli **8** z alkinami **9**, obok oczekiwanych izoksazoli **12**, powstają znaczne ilości oksymów **13**, które w warunkach podwyższonej temperatury łatwo ulegają konwersji do izoksazoli **12** [31–33]. Mając ów fakt na uwadze, Beltrame i współpracownicy [34] zasugerowali nieuzgodniony mechanizm reakcji. Zakłada on, że produktami pierwotnymi reakcji są produkty pośrednie **10** i **11** o charakterze dirodników (lub jonów obojnaczych). Pierwszy z nich ulega cyklizacji do **12**, natomiast drugi, w wyniku sigmatropowego przegrupowania atomu wodoru, daje **13**. W pracy brakuje jednak dowodów potwierdzających charakter postulowanych produktów pośrednich. Badania kinetyczne wykonane kilka lat później przez Dondoni i Barbaro [35] wykazały, iż reakcja na obydwu ścieżkach charakteryzuje się niezbyt dużym efektem podstawnikowym (stała ρ w zależności Hammeta dla reakcji zachodzącej na ścieżce **A** wynosi zaledwie 0,52, natomiast na ścieżce **B** – 1,04), małą wrażliwością na polarność środowiska oraz podobnymi wartościami entropii aktywacji ($-\Delta S^{\neq} \approx 25–28$ cal/mol·K). Także energie aktywacji na obydwu ścieżkach niewiele się różnią ($E_a \approx 15$ kcal/mol). W świetle tych danych wydaje się, że proces ma charakter złożony. [2+3] Cykloaddukty powstają zarówno na drodze uzgodnionej (**8+9→12**), jak i nieuzgodnionej reakcji (**8+9→10→12** lub/i **8+9 → 11**

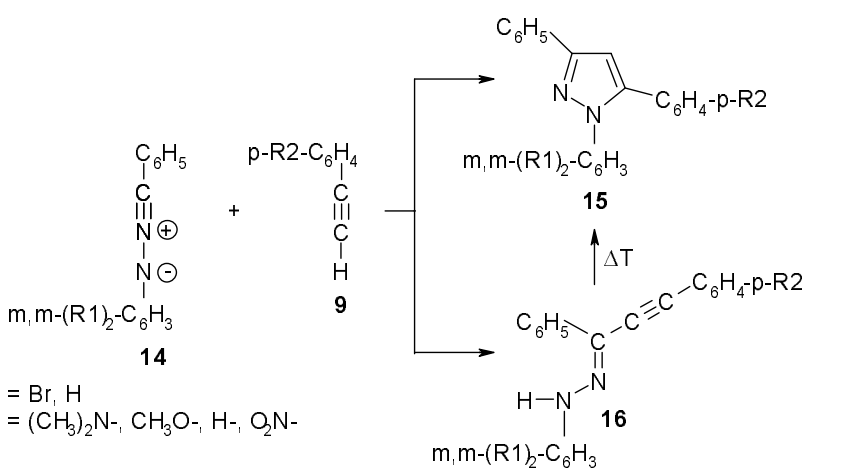
→ **13** → **12**). Warto nadmienić, że w podobnych reakcjach nitryloimin **14** z alkinami **9** odnotowano powstawanie hydrazonów **16** obok pirazoli **15** [36].



R1 = CH_3-, C_2H_5- $(CH_3)_3C$-,
p-CH_3O-C_6H_4-, p-CH_3-C_6H_4-, C_6H_5, p-Cl-C_6H_4, m-Cl-C_6H_4, o,o-Cl_2-C_6H_3-, o,o,p-Cl_3-C_6H_2-

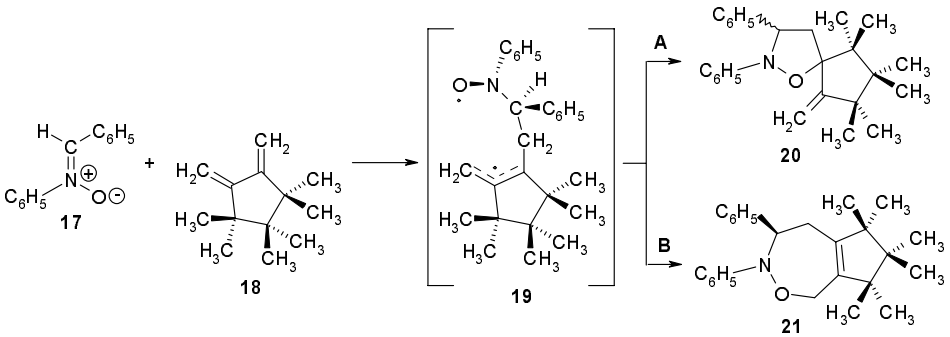
R2 = $C_{10}H_7$-, p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4-, p-CH_3O-C_6H_4-, p-CH_3-C_6H_4-, H-, p-Cl-C_6H_4-, p-Br-C_6H_4-, p-O_2N-C_6H_4-

Mechanizm tworzenia [2+3] cykloadduktów jest tutaj prawdopodobnie analogiczny jak w przypadku reakcji *N*-tlenków nitryli **8** z alkinami **9**.

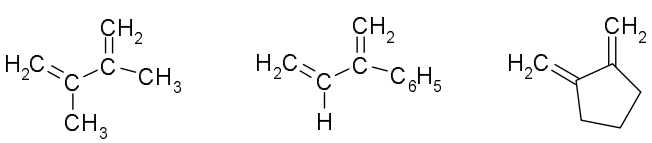


R1 = Br, H
R2 = $(CH_3)_2N$-, CH_3O-, H-, O_2N-

Pierwszy, wiarygodnie udokumentowany przypadek dirodnikowej [2+3] cykloaddycji, opisali Baran i Mayr [37]. Dotyczy on reakcji *Z*-C,N-difenylonitronu **(17)** z 1,2-dimetyleno-3,3,4,4,5,5-heksametylocyklopentanem **(18)**.

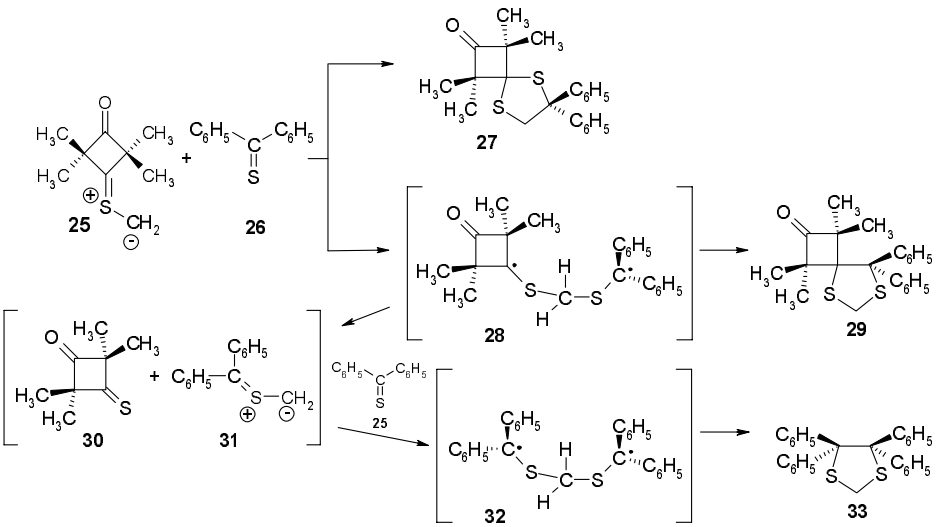


Autorzy pracy zaproponowali nieuzgodniony przebieg reakcji na podstawie obecności w masie poreakcyjnej [3+4] adduktu **21** (18%), którego powstawanie na drodze uzgodnionej cykloaddycji w warunkach termicznych jest wzbronione regułami zachowania symetrii Woodwarda-Hoffmana [38]. Prawdopodobnie w pierwszym etapie tworzy się dirodnikowy produkt pośredni **19**, który następnie ulega cyklizacji z utworzeniem pięcio- (ścieżka A) lub siedmioczłonowego (ścieżka B) cykloadduktu. Asynchronicznemu zbliżeniu centrów reakcyjnych addentów sprzyja niewątpliwie zawada steryczna, spowodowana obecnością sąsiedniego egzocyklicznego podwójnego wiązania. Podobnie [39, 40] przebiegają reakcje tego samego nitronu z dienami **22–24**. W każdym przypadku, obok oczekiwanych [2+3] cykloadduktów, wydzielono odpowiednie [3+4] cykloaddukty.

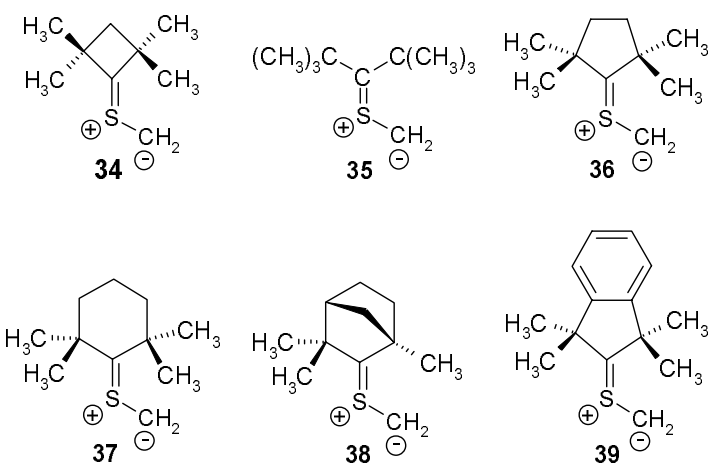


22 **23** **24**

Huisgen i Młostoń postulują obecność dirodnikowego produktu pośredniego w środowisku [2+3] cykloaddycji 2,2,4,4-tetrametylo-1-oksocyklobutylo-3-tio-*S*-metylenoylidu **(25)** z tiobenzofenonem **(26)** [41]. W reakcji tej, obok regioizomerycznych [2+3] cykloadduktów **27** i **29**, powstaje także z 9% wydajnością ditiolan **33**. Fenomen ten autorzy tłumaczą obecnością w środowisku reakcji dirodnika **28**. Ich zdaniem dirodnik **28** ulega cyklizacji do **29** lub też przez stadium eliminacji **30** konwertuje do tiokarbonyloylidu **31**. Z kolei ylid **31**, w wyniku przyłączenia cząsteczki tiobenzofenonu **26**, daje ditiolan **33**. Proponowany mechanizm potwierdzają obliczenia B3LYP/6-31G* [42, 43].

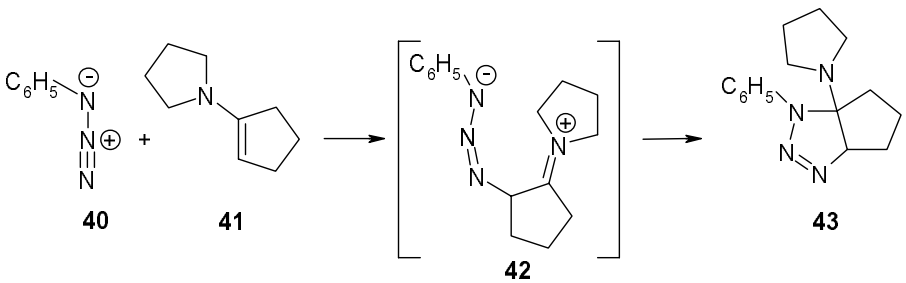


Według podobnego mechanizmu przebiegają reakcje tiobenzofenonu **26** z ylidami **34–39** [44, 45].

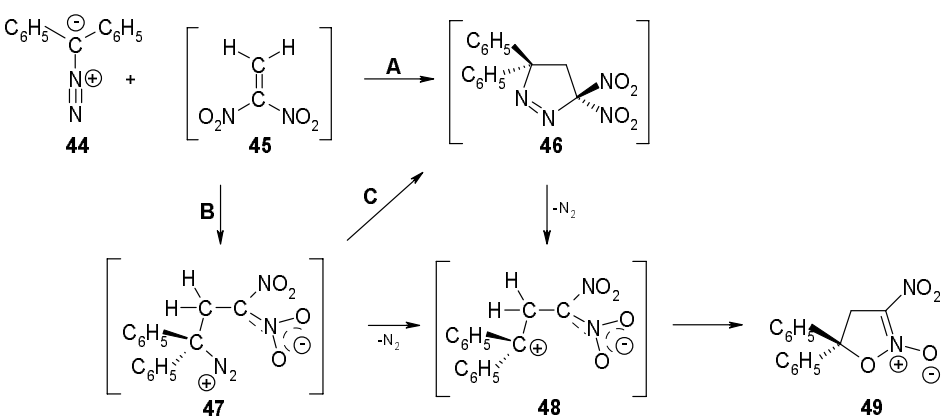


Nieco więcej jest postulowanych przypadków jonowego mechanizmu reakcji [2+3] cykloaddycji. Możliwość takiego mechanizmu rozważano w przypadku [2+3] cykloaddycji azydku fenylu **(40)** z 1-pirolidynocyklopentenem **(41)**, sugerując się silnym wpływem charakteru podstawnika w cząsteczce dipolarofila na szybkość reakcji [46, 47]. W szczególności ustalono, że cykloaddycja ta biegnie 480 000 razy szybciej (!) niż podobna reakcja z udziałem heptenu-1 [48]. Autorzy [46, 47] uważają, że jest to skutkiem stabilizacji ładunków cząstkowych w obrębie struktury jonu obojnaczego lub silnie asymetrycznego, polarnego stanu przejściowego. Asyn-

chronicznemu zbliżeniu centrów reakcyjnych sprzyjają niewątpliwie efekty steryczne. Mała wrażliwość reakcji na polarność środowiska wskazuje jednak, że separacja ładunków w jonie obojnaczym jest niewielka, albo też udział struktury jonowej w analizowanej reakcji nie jest znaczący [46].



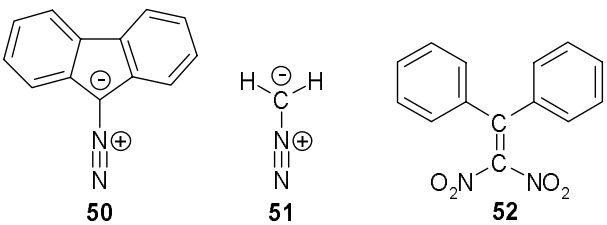
Przez stadium jonu obojnaczego przebiega prawdopodobnie reakcja difenylodiazometanu **(44)** z 1,1-dinitroetylenem **(45)** [49–51]. Autorzy uważają, że jednostopniowe utworzenie pierścienia heterocyklicznego (ścieżka **A**) jest utrudnione ze względu na zawadę steryczną. Sugerują, że w pierwszym etapie reakcji formuje się jedynie wiązanie pomiędzy atomem węgla fragmentu >CNN 1,3-dipola oraz *β*-atomem węgla dipolarofila (ścieżka **B**). Tak powstały produkt pośredni **47** eliminuje cząsteczkę N_2, po czym ulega cyklizacji do *N*-tlenku 3-nitro-5,5-difenylo-4,5-dihydroizoksazolu **(49)**, który w znacznych ilościach (80%) wydzielili z masy poreakcyjnej. Nie można jednak wykluczyć scenariusza, w którym reakcja diazometanu **44** z alkenem **45** prowadzi poprzez jon obojnaczy do dihydropirazolu **46** (ścieżki **B** i **C**), który w wyniku eliminacji cząsteczki N_2 ulega konwersji do *N*-tlenku **49**.



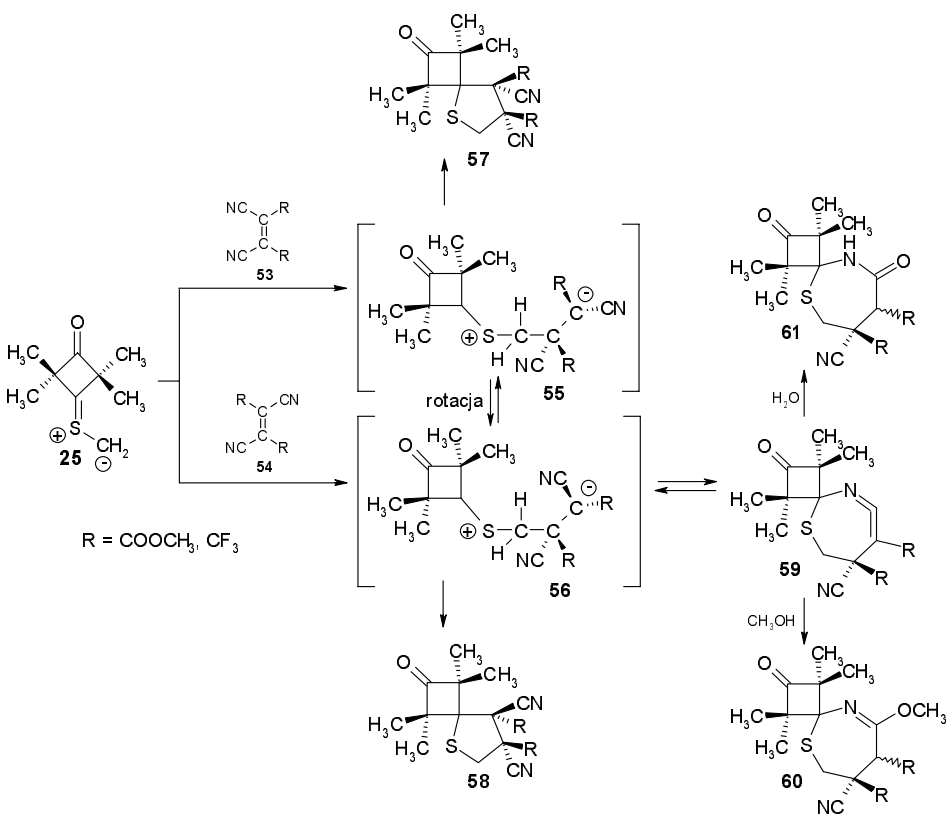
Wariant ten wydaje się być o tyle wiarygodny, że w przypadku podobnych reakcji *α*-diazoketonów z dinitroetylenem **45** pierwotnymi produktami są odpowiednie dihydropirazole, które udało się wydzielić [51]. W literaturze [52] znane są liczne

przypadki spontanicznej eliminacji N_2 z nitropodstawionych dihydropirazoli. Niestety, w pracach [49–51] brak jest dowodów potwierdzających obecność jonu obojnaczego w środowisku reakcji.

Podobnie przebiegają reakcje 9-diazofluorenu **50** z dinitroetylenem **45** oraz diazometanu **51** z 1,1-dinitro-2,2-difenyloetylenem **52** [50, 51].

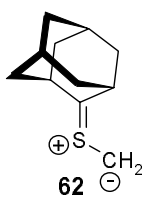


Zdecydowanie głębszy charakter ma dyskusja mechanizmu reakcji *S*-metylenoylidu **25** z *Z*- **(53)** i *E*- **(54)** tetrapodstawionymi etylenami, zainicjowana przez Huisgena i Młostonia [53–55].

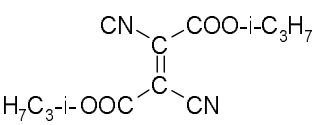


Proponują oni jonowy przebieg reakcji, sugerując się utratą stereospecyficzności oraz silnym wpływem polarności środowiska na stereoselektywność [54, 56, 57]. Ci sami Autorzy [55, 58–61] ustalili ponadto, że w reakcjach tych powstają także [3+4] cykloaddukty **59**, które istnieją w równowadze termodynamicznej z jonami obojnaczymi **56**. [3+4] Addukty udało się im wychwycić metanolem, a uzyskane z wydajnościami sięgającymi 64% połączenia **60**, wydzielić i jednoznacznie zidentyfikować. Podobnie wychwycono [3+4] addukty przy użyciu wody uzyskując połączenia **61**. W przypadku reakcji z udziałem 1,2-di(trifluorometylo)-1,2-dicyjanoetylenów [3+4] cykloaddukt **59** udało się wydzielić z masy poreakcyjnej i udokumentować jego konstytucję na drodze analizy rentgenostrukturalnej [59, 60, 62].

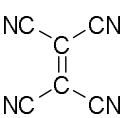
Analogiczny przebieg mają [2+3] cykloaddycje *S*-metylenoylidów **25**, **37**, **39**, **62** z tymi samymi π-deficytowymi alkenami **53** i **54**, 1,2-dicyjano-1,2-dikarboalkoksyetylenem **63** oraz teteracyjanoetylenem **64** [53–56, 60, 61]:



62

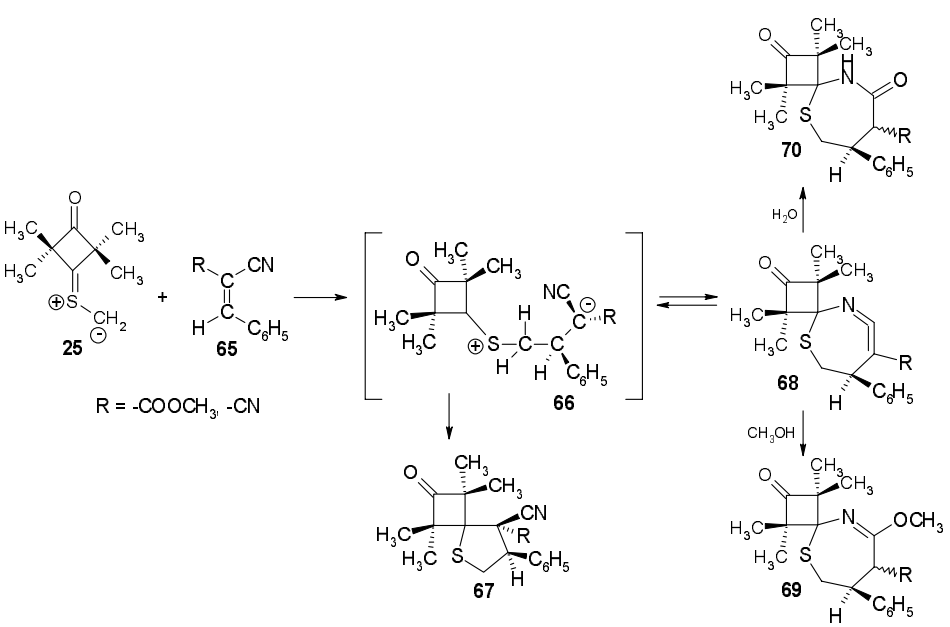


63



64

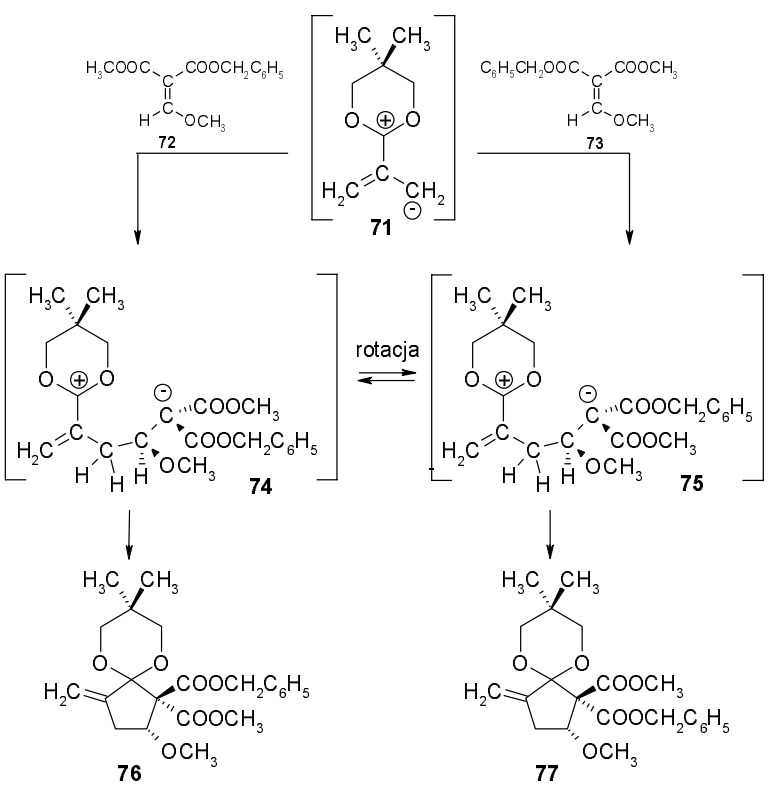
W podobnej reakcji ylidu **25** z 1-cyjano-1-karbometoksy-2-fenyloetylenem (**65**, R = $COOCH_3$) niestereospecyficzne [2+3] cykloaddukty nie tworzą się [63].



Prawdopodobnie jednak i tutaj cykloaddycja jest procesem stopniowym, przy czym proces zamknięcia heterocyklicznego pierścienia jest procesem bardziej uprzywilejowanym energetycznie, niż rotacja w obrębie struktury jonu obojnaczego **66**. Potwierdzono bowiem eksperymentalnie obecność w masie poreakcyjnej [3+4] cykloadduktu **68**, który musi tworzyć się przez stadium jonu obojnaczego. Podobny [3+4] cykloaddukt zidentyfikowano także wśród produktów cykloaddycji ylidu **25** z 1,1-dicyjano-2-fenyloetylenem (**65**, R = CN).

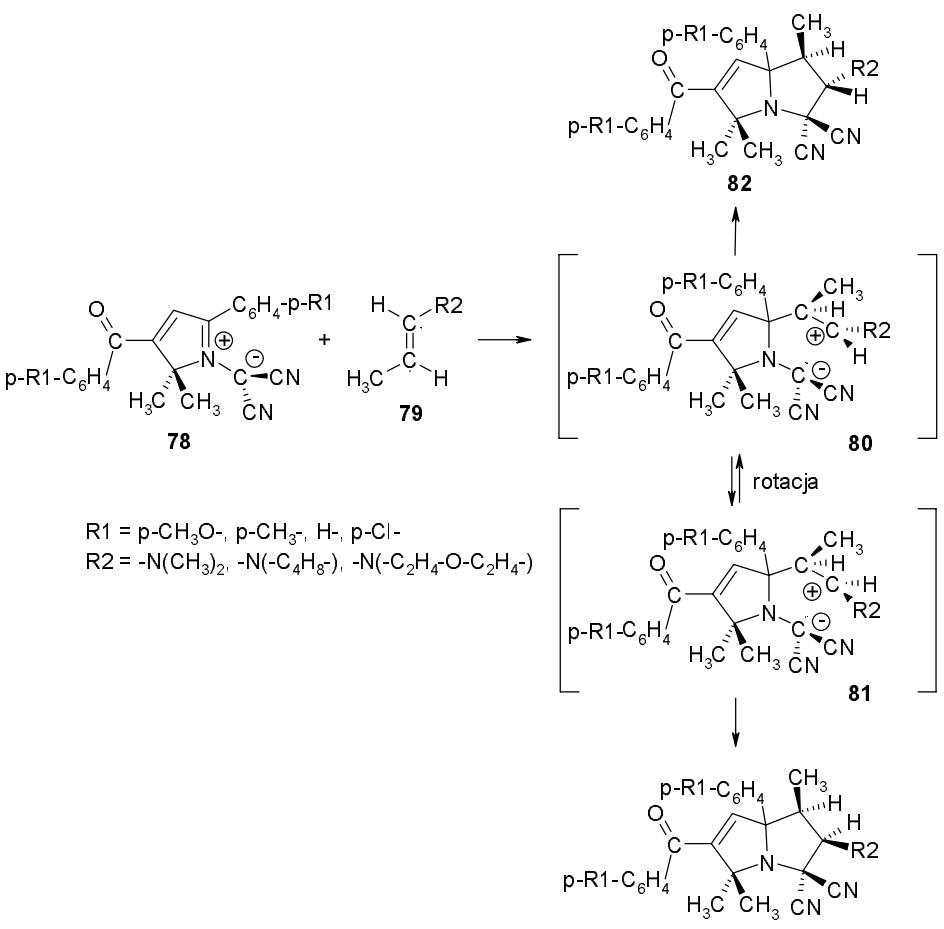
W reakcjach *S*-ylidów **25**, **37**, **39**, **62** z alkenami **53**, **54**, **63–65** mechanizmowi dwustopniowemu sprzyja silny efekt ekranowania jednego z atomów węgla fragmentu >C=SCH_2 1,3-dipola oraz skrajnie wysoka π-deficytowość dipolarofila. Interesujące uzupełnienie badań Huisgena i Młostonia stanowi analiza FMO przedmiotowych reakcji. Jak podają Autorzy pracy [15], wartości indeksu $\Delta\Delta E_{FMO}$ są dla tych reakcji wyjątkowo duże i przyjmują wartości 5,4–7,1 eV. Charakter oddziaływań FMO jest zatem zbieżny z oczekiwaniami. Także wykonane niedawno [64] obliczenia B3LYP/6-31G* wskazują na możliwość istnienia jonu obojnaczego na ścieżce konwersji substratów do produktów.

Duże ilości (powyżej 40%) niestereospecyficzych cykloadduktów zidentyfikowali Yamago i współpracownicy [65] w produktach cykloaddycji cyklopropylidenodioksanu **71** z *Z*- i *E*-1-karbometoksy-1-karbobenzoksy-2-metoksyetylenami **72**, **73**.



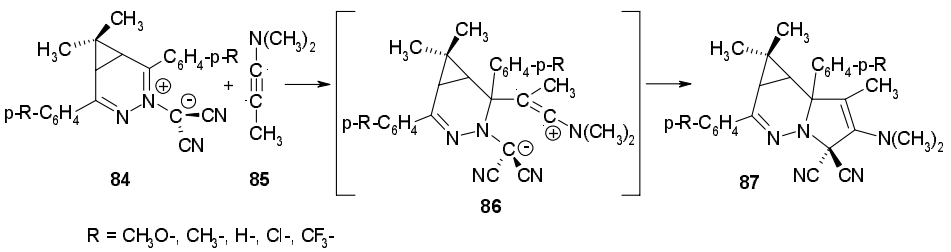
Na tej podstawie zaproponowali jonowy przebieg reakcji. Nie uzyskali wprawdzie bezpośrednich dowodów obecności jonu obojnaczego w środowisku cykloaddycji, ale teza ta wydaje się dość wiarygodna ze względu na znaczną π-deficytowość alkenów. Ponadto jednostopniowe zamknięcie pierścienia utrudniają obecne w cząsteczce dipolarofila duże objętościowo grupy estrowe. Szybko zachodząca $E \leftrightarrows Z$ izomeryzacja cykloadduktów **76** i **77**, skutkująca utratą stereospecyficzności reakcji, jest tu raczej mało prawdopodobna.

Porównywalne ilości produktów stereo- i niestereospecyficznych **82** i **83** uzyskał także Weber ze współpracownikami [66] w przypadku [2+3] cykloaddycji ylidów **78** z enaminami **79**. Również tutaj relatywnie duża ilość produktów niestereospecyficznych (do 56%) sugeruje dwustopniowy mechanizm reakcji. Jest on tym bardziej prawdopodobny, że przy atomach węgla tworzących pięcioczłonowy pierścień brak jest „kwaśnych" atomów wodoru, których obecność mogłaby ułatwić izomeryzację pierwotnych (stereospecyficznych) produktów reakcji.



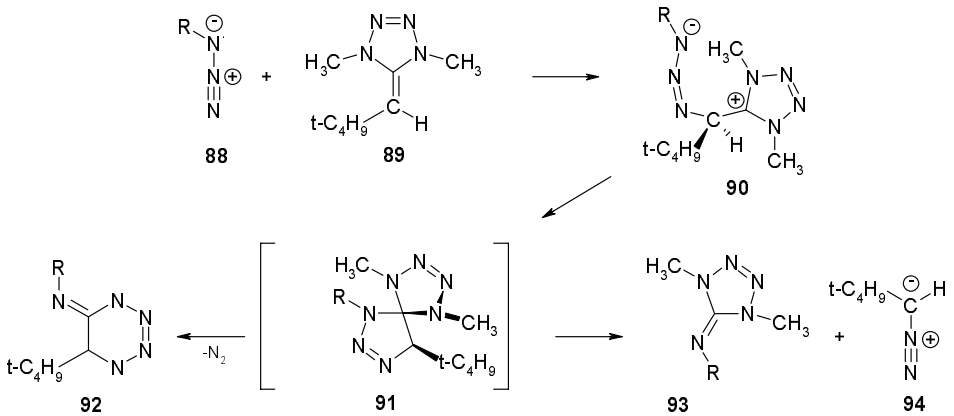
Podobnie przebiegają reakcje enamin **79** z ylidami **84**. Niezależnie od charakteru podstawników w pierścieniach fenylowych 1,3-dipola, w reakcjach tych powstaje mieszanina stereospecyficznych i niestereospecyficznych [2+3] cykloadduktów w stosunku ok. 1:1.

Obszerny materiał dowodowy przytoczono w pracy [67] dla udokumentowania jonowego charakteru reakcji ylidów **84** z 1-(*N,N*-dimetyloamino)-propynem **(85)**:



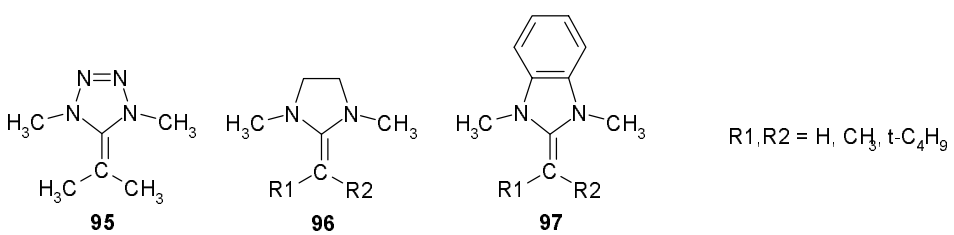
Jest to pierwszy i, jak dotąd, jedyny opisany w literaturze przypadek, gdy dowiedziono jonowego charakteru [2+3] cykloaddycji, nie tylko w wyniku szczegółowej analizy składu masy poreakcyjnej, ale również na drodze kompleksowych badań kinetycznych. Autorzy pracy ustalili, że reakcje te charakteryzują się dużymi wartościami stałych szybkości, w porównaniu z typowymi reakcjami [2+3] cykloaddycji. Odnotowana została przy tym bardzo ostra, Hammetowska zależność pomiędzy stałymi σ podstawników R, a stałymi szybkości – dla reakcji ylidu **84** z R = CF_3 (σ_p = 0,54) stała szybkości jest ponad 26 razy większa niż dla analogicznej reakcji z udziałem ylidu **84** z R = CH_3O (σ_p = –0,27). Na dwustopniowy charakter [2+3] cykloaddycji **84** z **85** wskazuje także duża jej wrażliwość na polarność środowiska. W szczególności, stała szybkości reakcji w toluenie (E_T = 33,9) jest prawie 90 razy mniejsza niż w dimetylosulfotlenku (E_T = 45,6). Warto przypomnieć, że w reakcjach uzgodnionych wpływ charakteru podstawników sprzężonych z centrami reakcyjnymi oraz polarności rozpuszczalnika na szybkość reakcji jest wielokrotnie słabszy [9, 18]. Dwustopniowemu mechanizmowi cykloaddycji **84** z **85** sprzyja niewątpliwie możliwość delokalizacji ładunku w strukturze tworzącego się przejściowo jonu obojnaczego oraz znaczne ekranowanie terminalnych atomów 1,3-dipola.

Bezpośredni dowód jonowego przebiegu [2+3] cykloaddycji azydków **88** z tetrazoliną **89** uzyskali Quast i współpracownicy [68, 69]. Ustalili oni, że reakcje wymienionych addentów w temperaturze pokojowej prowadzą do jonów obojnaczych **90**, które wyizolowali i jednoznacznie zidentyfikowali na drodze analizy rentgenostrukturalnej. Zamknięcie pierścienia heterocyklicznego następuje dopiero w temperaturze około 80°C. Reakcji towarzyszy rozkład powstających [2+3] cykloadduktów **82** do *tert*-butylodiazometanu **94**, tetrazoli **93** oraz tetrazyn **92**. Zdaniem Autorów, obecność tych produktów w masie poreakcyjnej świadczy o tworzeniu się azolin **91**, a więc potwierdza jonowy charakter reakcji.



R = CH_3SO_2, p-CH_3-C_6H_4-SO_2, $(CH_3)_2N$-SO_2, p-NO_2-C_6H_4, o,p-$(NO_2)_2$-C_6H_3, o,o,p-$(NO_2)_3$-C_6H_2

Analogicznie w reakcji z azydkami **88** zachowują się azoliny **95–97**:



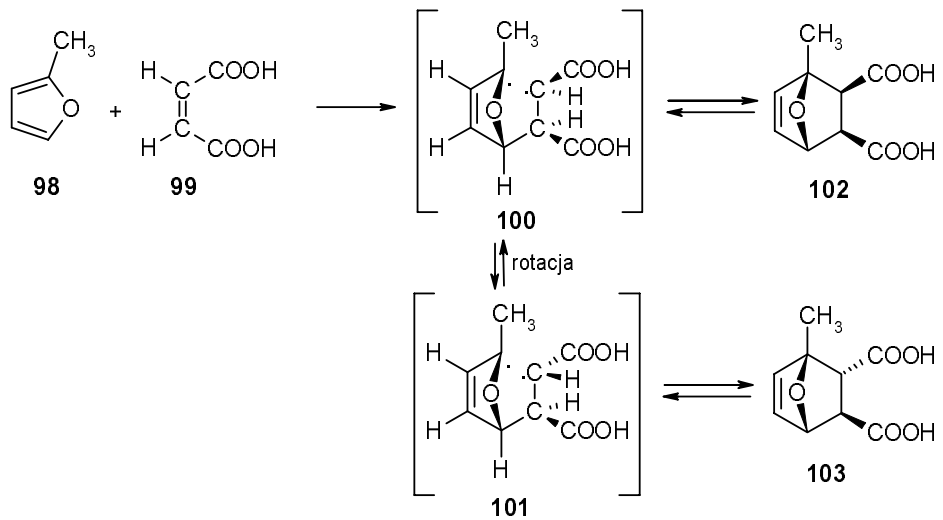
R1,R2 = H, CH_3, t-C_4H_9

Oprócz przytoczonych doniesień, istnieje również szereg prac [m.in. 70–73] dotyczących stopniowego przebiegu reakcji [2+3] cykloaddycji w obecności metalicznych katalizatorów. Ich bliższe omówienie wykracza jednak poza ramy niniejszego przeglądu.

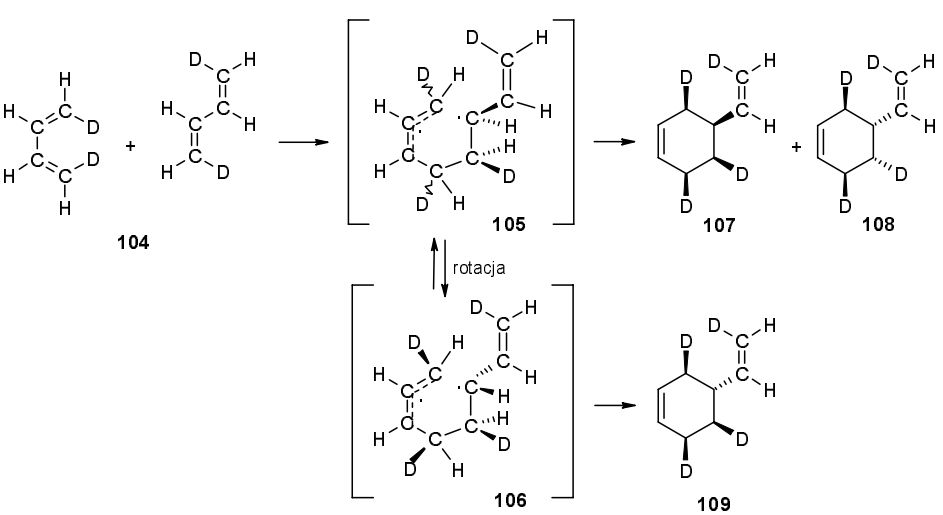
2. REAKCJE Z UDZIAŁEM DIENÓW

Także reakcje [2+4] cykloaddycji mogą realizować się jako procesy nieuzgodnione. I tak, Telen i Firestone [74] proponują dirodnikowy mechanizm [2+4] cykloaddycji 2-metylofuranu **98** z *Z*-1,2-dikarboksyetylenem **(99)** na podstawie obecności w masie reakcyjnej śladowych ilości (0,1%) niestereospecyficznego adduktu **103**. Nie dowiedli jednak, że jest on pierwotnym, a nie wtórnym produktem reakcji. Obecność w cząsteczce **102** „kwaśnych" atomów wodoru stwarza możliwość izomeryzacji **102** ⇆ **103**. Podobny proces odnotowano np. dla produktu [2+3] cykloaddycji alkenu **99** z diazometanem **51** [9]. Gdyby jednak dopuścić obecność acyklicznych produktów pośrednich w środowisku reakcji, to bardziej prawdopodobnym wydaje się produkt pośredni jonowy niż rodnikowy. 1,2-dikarboksyetylen **99**

należy bowiem do grupy silnie π-deficytowych dienofili [75], zaś 2-metylofuran **98** jest dienem o stosunkowo niskim IP [76]. W konsekwencji, wartość indeksu $\Delta\Delta E_{FMO}$, w przypadku dyskutowanej cykloaddycji, jest bliższa wartościom obserwowanym w reakcjach jonowych niż dirodnikowych [2+4] cykloaddycji.



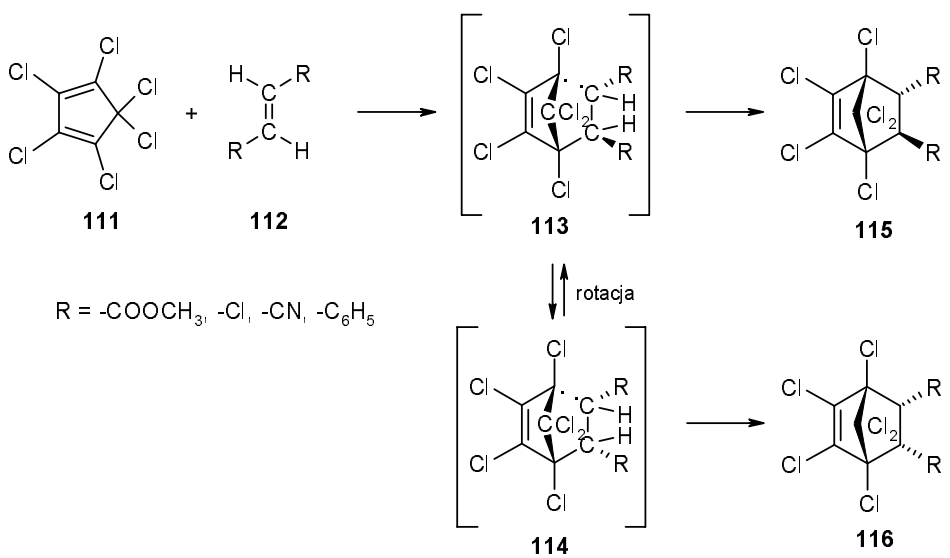
Kryterium stereochemicznym kierował się również Stephenson ze współpracownikami [77], sugerując dirodnikowy mechanizm dimeryzacji 1,4-dideuterobutadienu **(104)**. Powyższa teza wydaje się bardziej wiarygodna w zestawieniu z doniesieniem Telena i Firestone'a [74]. W tym bowiem przypadku, ilość produktu niestereospecyficznego **(109)** jest o dwa rzędy wielkości większa (~10%).



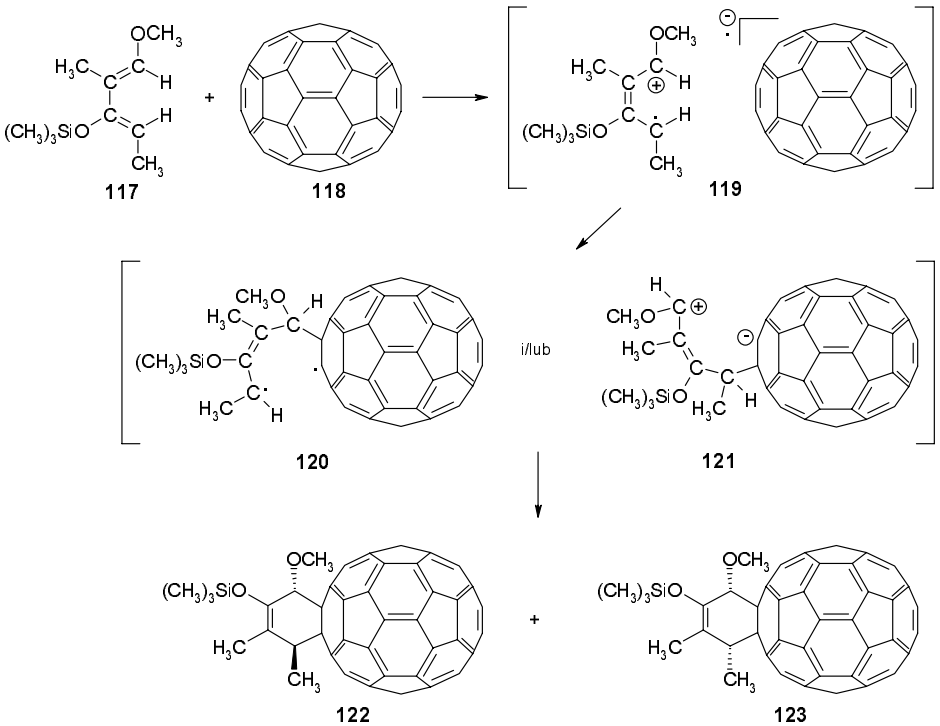
Niestety, tu także brakuje dowodów na to, że produkt niesterospecyficzny jest produktem pierwotnym reakcji, a nie wtórnym.

Warto nadmienić, że w podobnej dimeryzacji *E*-1,3-dideutero-1,3-pentadienu **(110)** wydzielono jedynie stereospecyficzne [2+4] cykloaddukty [78, 79].

Mocniejszy dowód stereochemiczny, świadczący o dwustopniowym mechanizmie, uzyskał Mark [80] dla reakcji heksachlorocyklopentadienu **(111)** z *E*-1,2-dipodstawionymi etylenami **112**. W szczególnosci ustalił on, że w reakcji dienu **111** z *E*-1,2-dichloroetylenem tworzy się aż 95% niestereospecyficznego produktu **116**. Udział niestereospecyficznych cykloadduktów w reakcjach **111** z *E*-1,2-dikarbometoksy-, *E*-1,2-difenylo-, *E*-1,2-dicyjanoetylenami wynosi odpowiednio 27%, 29% i 43%. Zdaniem Autora pracy, dirodnikowe produkty pośrednie **113** i **114** stabilizowane są przez podstawniki związane z fragmentem substruktury alkenu oraz atomy chloru substruktury dienu (efekt ciężkiego atomu [11]). To sprawia, że proces rotacji wokół σ wiązania w obrębie dirodnika może konkurować z reakcją zamknięcia sześcioczłonowego pierścienia [81].

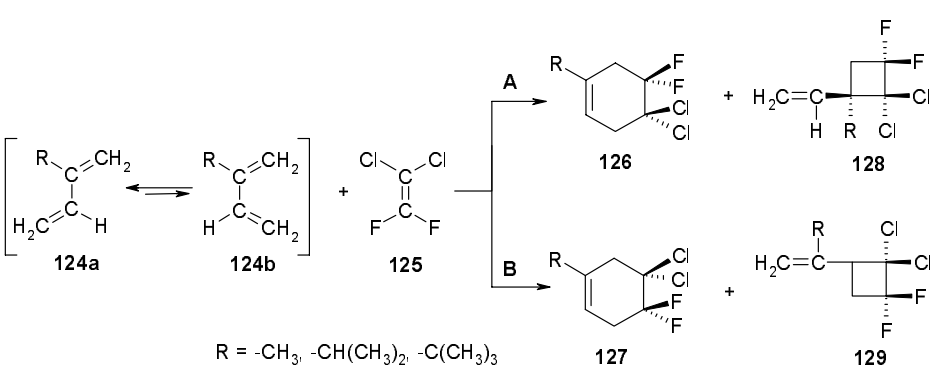


Porównywalne ilości stereospecyficznych **(123)** i niestereospecyficzych **(122)** [2+4] cykloadduktów uzyskano w reakcjach dienu **117** z fullerenem **118**.

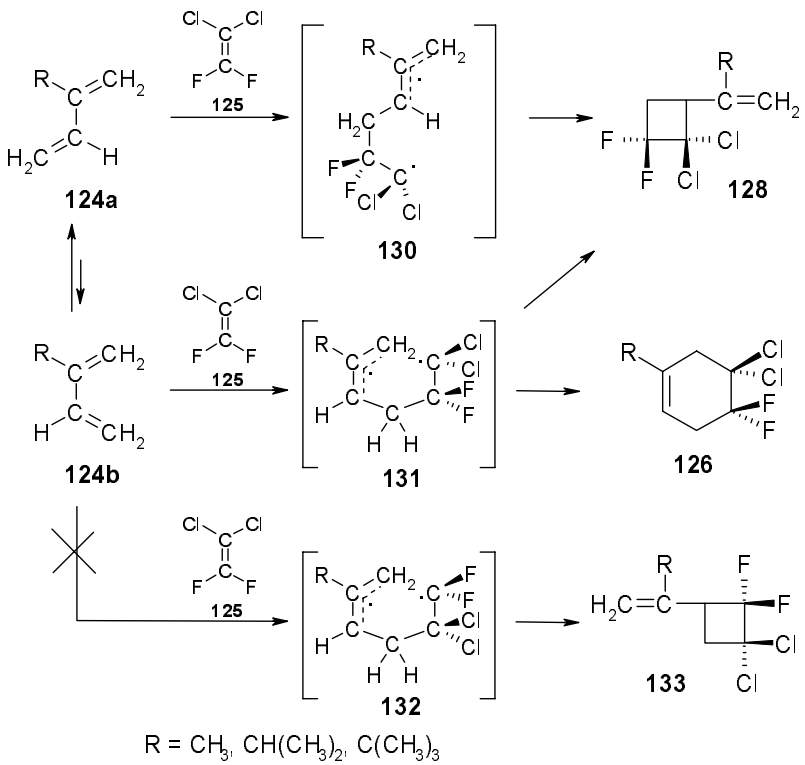


Autorzy pracy [82] proponują mechanizm, w którym utworzenie dirodnikowego lub jonowego produktu pośredniego zachodzi przez stadium kompleksu CT. Jego obecność w środowisku reakcji udokumentowano na drodze spektralnej. Możliwość nieuzgodnionego mechanizmu potwierdza także fakt, że addukty **113** i **114** tworzą się zarówno na drodze termicznej, jak i fotochemicznej cykloaddycji.

Bartlett ze współpracownikami [83–85] postulują nieuzgodniony przebieg cykloaddycji butadienów **124a**, **124b** z 1,1-dichloro-2,2-difluoroetylenem **(125)**. W reakcjach tych, obok cykloheksenów **126** i **127**, powstają w znacznych ilościach cyklobutany **128** i **129** (Tab. 1), których synteza w warunkach termicznych na drodze uzgodnionej cykloaddycji jest zabroniona regułami Woodworda-Hoffmana [38].



Autorzy prac [83–85] uważają, że w przypadku ścieżki **A** w pierwszym etapie z dienów **124a**, **124b** powstają strukturalnie różne dirodnikowe produkty pośrednie **130** i **131**, zawierające jeden z dwu niesparowanych elektronów na allilowym fragmencie. Tego typu rodniki charakteryzują się konfiguracyjną stabilnością [86], co powoduje, że rotacja wokół C-C wiązań fragmentu allilowego, w porównaniu z rotacją wokół innych C-C wiązań w cząsteczce, jest znacznie utrudniona. W konsekwencji, dirodnikowy produkt pośredni **130** ulega rekombinacji wyłącznie do odpowiedniego cyklobutanu, natomiast dirodnik **131** może ulegać konwersji zarówno do cykloheksenu, jak i cyklobutanu.

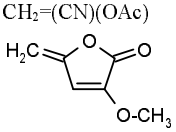
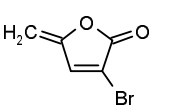


Pośredniego dowodu obecności rodnikowych produktów pośrednich w środowisku reakcji dostarcza struktura tworzących się halogenocyklobutanów. Jak wiadomo [11], atomy chloru lepiej stabilizują rodnikowe centra niż atomy fluoru. Jeżeli zatem cyklobutan **128** powstaje w wyniku rodnikowej [2+2] cykloaddycji dienu **124a** z 1,1-dichloro-2,2-difluoroetylenem, to jego prekursorem może być wyłącznie rodnik **130** lub **131**, a nie rodnik **132**. Cyklizacja tego ostatniego powinna bowiem doprowadzić do 1,1-dichloro-2,2-difluoro-3-alkenylocyklobutanu **133**, którego w masie reakcyjnej nie stwierdzono. Według Reutova [87], entalpie tworzenia zaproponowanych przez Bartletta dirodników **130** i **131** są o około 8 kcal/mol niższe niż

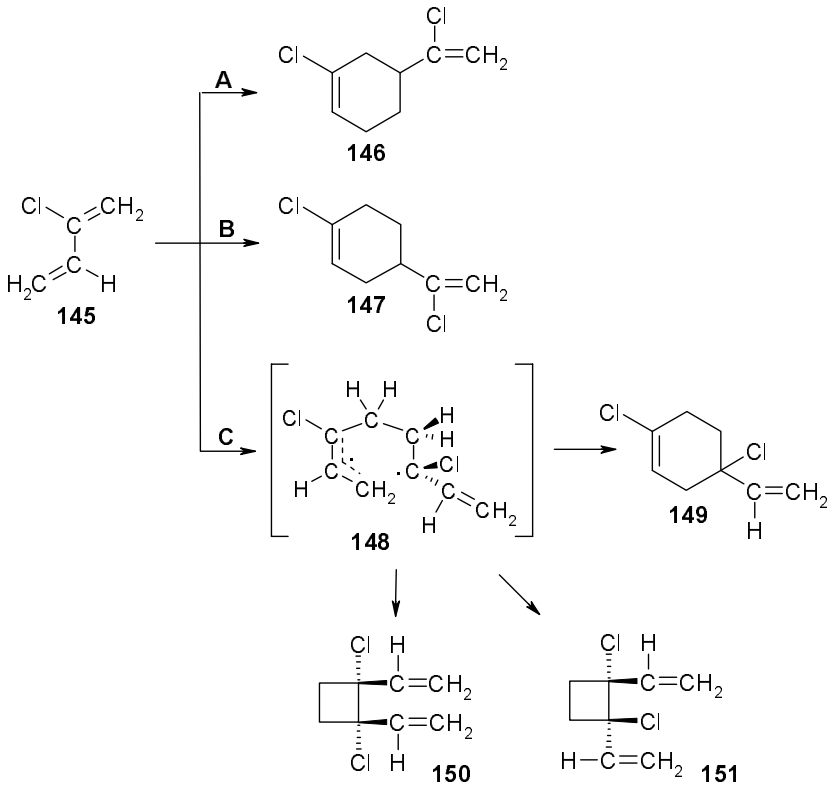
izomerycznych rodników **132**. Analogicznie zinterpretować można przebieg reakcji zachodzącej zgodnie ze ścieżką **B**.

W podobny sposób z dienami reagują 1,1,2-trifluoroetylen **135**, 1,1-dichloroetylen **136**, octan α-cyjanowinylu **137**, 5-metyleno-2(5*H*)-furanony **138** i **139**, 1,2-dichloro-1,2-difluoroetylen **140** oraz alkiny **141–144** (Tab. 1).

Tabela 1

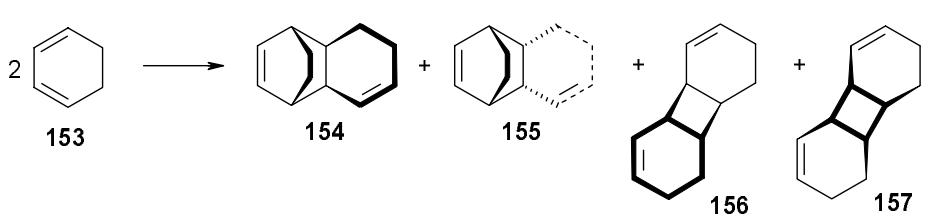
Dien		Dienofil		Wyd. adduktów [%]		Lit.
				[2+2]	[2+4]	
$CH_2{=}CC(CH_3)_3{-}CH{=}CH_2$	**124**	$CF_2{=}CCl_2$	**116**	55	45	[83, 84]
$CH_2{=}CCH(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2$				84	16	
$CH_2{=}CCH_3{-}CH{=}CH_2$				98	2	
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$				99	1	[88, 89]
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	**124**	$CHF{=}CF_2$	**135**	86	14	[88,89]
		$CCl_2{=}CH_2$	**136**	35	65	
		$CH_2{=}(CN)(OAc)$	**137**	14	86	
			**138**	10	76	[90]
			**139**	5	79	
	133	*E*-CFCl=CFCl	**140**	2	98	[83, 84]
$CH_2{=}CH{-}C(OSiC_6H_5){=}CF_2$	**134**	$HC{\equiv}CCOOC_2H_5$	**141**	45	55	[91]
		$HC{\equiv}CCOC_2H_5$	**142**	44	56	
		$HC{\equiv}CCOC_3H_7$	**143**	43	57	
		$HC{\equiv}CCOC_6H_5$	**144**	49	51	

Podczas termicznej dimeryzacji chloroprenu **(145)** tworzą się trzy izomeryczne [2+4] cykloaddukty oraz dwa stereoizomeryczne [2+2] cykloaddukty [92, 93]. Na podstawie wyznaczonych wartości objętości aktywacji ($\Delta V^{\neq}$), Stewart [92, 93] postuluje uzgodniony mechanizm na ścieżkach prowadzących do cykloheksenów **146** i **147** oraz rodnikowy na ścieżce prowadzącej do cykloheksenu **149** i cyklobutanów **150**, **151**. W szczególności dla reakcji biegnącej przez stadium produktu pośredniego (ścieżka **C**) $\Delta V^{\neq}$ wynosi ok. –22 cm^3/mol, podczas gdy dla reakcji uzgodnionych (ścieżki **A** i **B**) odpowiednio –31 oraz –29 cm^3/mol. Tworzeniu dirodnikowego produktu pośredniego w analizowanej reakcji sprzyja obecność atomów chloru w sąsiedztwie rodnikowych centrów [11].



Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku reakcji *E*,*E*-2,4-heksadienu **(152)** z *E*-1,2-dichloro-1,2-difluoroetylenem **(140)**. Tu, oprócz stereospecyficznych [2+4] cykloadduktów oraz stereoizomerycznych cyklobutanów, powstaje około 1% niestereospecyficznego [2+4] cykloadduktu [94–96].

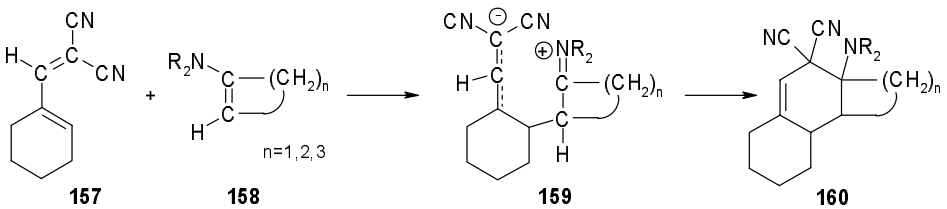
Jeśli obecność [2+2] adduktów w masach poreakcyjnych przyjąć za wystarczający dowód dwustopniowego przebiegu reakcji, to nie można wykluczyć nieuzgodnionego mechanizmu także w przypadku dimeryzacji 1,3-cykloheksadienu **(153)** [97–99].



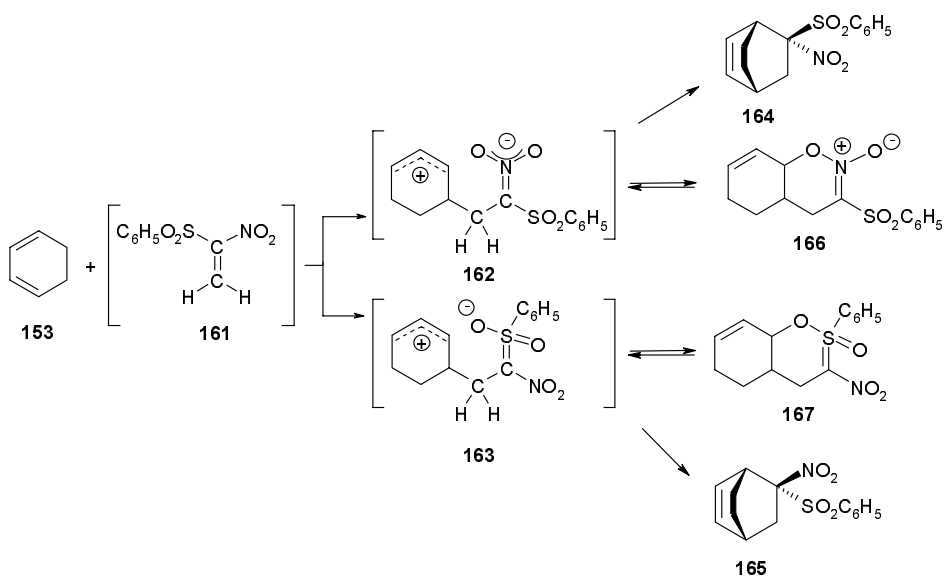
W wielu pracach można doszukiwać się dowodów jonowego przebiegu [2+4] cykloaddycji. Tworzeniu jonowych produktów pośrednich sprzyja π-deficytowy cha-

rakter dienofila i π-donorowy charakter dienu albo *vice versa* – π-deficytowy charakter dienu i π-donorowy charakter dienofila. W obydwu przypadkach konsekwencją takiego usytuowania FMO addentów jest duża wartość indeksu $\Delta\Delta E_{FMO}$.

Pierwsze doniesienia o jonowym mechanizmie [2+4] cykloaddycji pojawiły się już w latach 60. ubiegłego stulecia. Gompper [100] wyizolował jon obojnaczy **159** tworzący się w reakcji dienu **157** z enaminami **158**. Nie podaje jednak szczegółów przeprowadzonych eksperymentów.



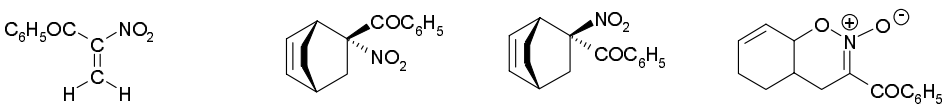
Wade i Murray [101] zaproponowali jonowy mechanizm [2+4] cykloaddycji cykloheksadienu **153** z winylosulfonem **161**.



W reakcji tej, oprócz karbocyklicznych [2+4] cykloadduktów **164**, **165**, wydzielili produkty heterodienowej syntezy **166** oraz **167**. Możliwość jonowego mechanizmu reakcji prowadzących do **166** i **167** nie budzi wątpliwości [102]. Znamiennym natomiast jest to, że podczas ogrzewania **166** uzyskano jedynie bicyklookten **164**, natomiast w analogicznej reakcji z udziałem **167** – wyłącznie bicyklookten **165**. Zgodnie z zasadą mikroskopowej odwracalności reakcji [103], można więc

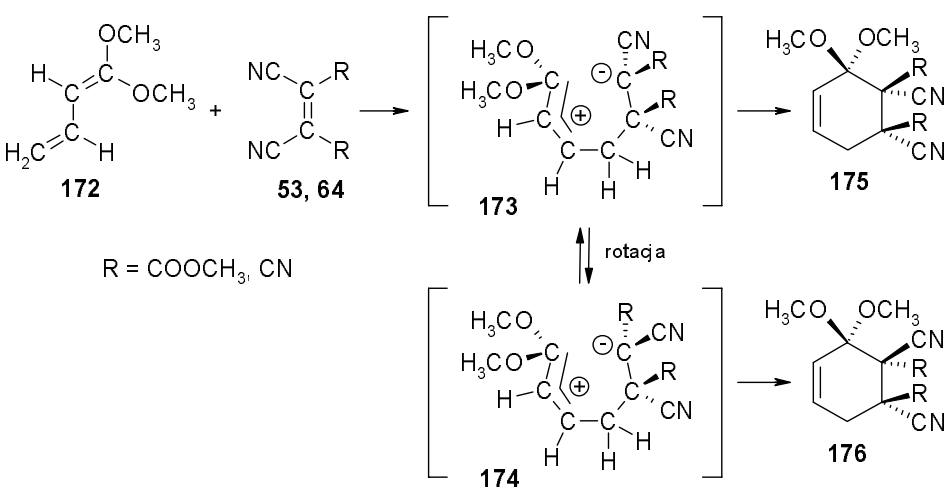
przyjąć, że synteza [2+4] cykloadduktów **164**, **165** także przebiega przez stadium jonu obojnaczego. W innym bowiem przypadku, zarówno wśród produktów konwersji adduktu **166**, jak i **167** powinny być obecne obydwa izomeryczne bicyklookteny **164**, **165**.

Podobnie przebiega cykloaddycja cykloheksadienu **153** z 1-benzoilonitroetylenem **(168)** [101]. W reakcji tej, obok cykloadduktów **169** i **170**, uzyskano *N*-tlenek 4,5-dihydrooksazyny **171**:



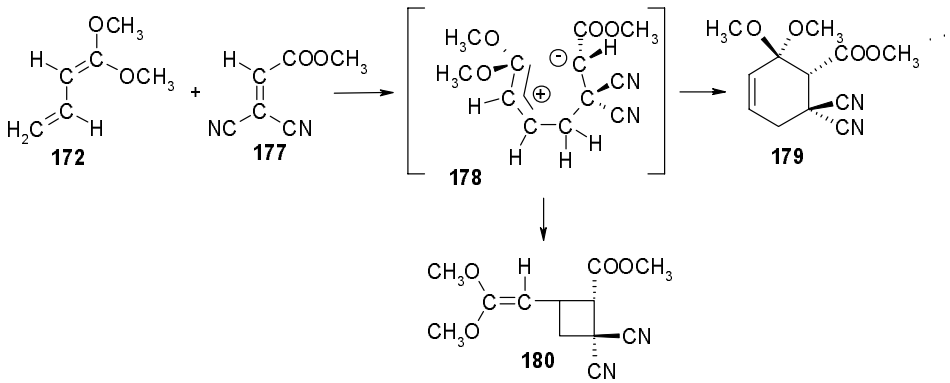
168 **169** **170** **171**

Sustmann ze współpracownikami [104] postulują jonowy mechanizm [2+4] cykloaddycji 1,1-dimetoksy-1,3-butadienu **(172)** z ekstremalnie π-deficytowymi etylenami. Autorzy pracy w reakcji dienu **172** z *Z*-1,2-dicyjano-1,2-dikarbometoksyetylenem **53** uzyskali mieszaninę izomerycznych cykloheksenów – zarówno z zachowaniem **(175)**, jak i odwróceniem **(176)** pierwotnej stereokonfiguracji dienofila. Istnienia jonu obojnaczego dowiedli wychwytując go metanolem. W analogiczny sposób potwierdzili obecność jonu obojnaczego w reakcji dienu **172** z tetracyjanoetylenem **64**. Dwustopniowy charakter tej ostatniej reakcji sugerują także badania kinetyczne, w szczególności niewielka wartość entropii aktywacji ($-\Delta S^{\neq} = 6{,}2$ cal/mol*K) [104].

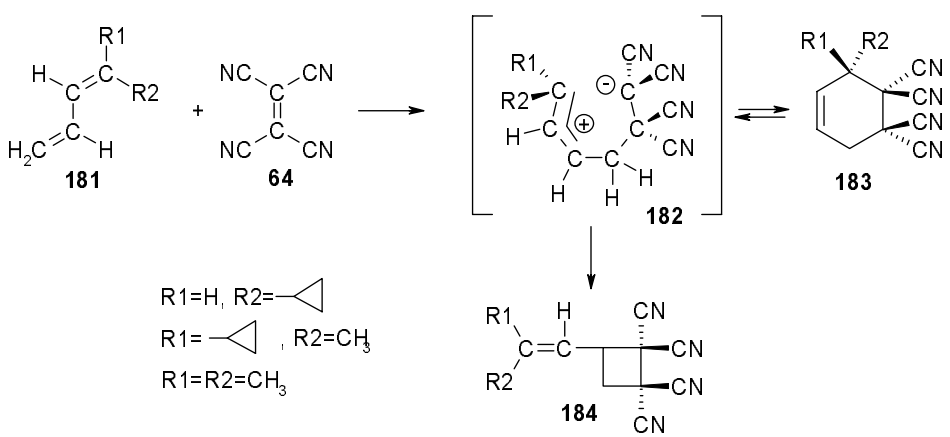


W podobny sposób, w reakcji 1,1-dimetoksybutadienu **172** z 1,1-dicyjano-2--karbometoksynitroetylenem **(177)** został zidentyfikowany jonowy intermediat **178**

[104]. Dwustopniowy charakter procesu potwierdza obecność w masie poreakcyjnej [2+2] adduktu **180**, którego synteza na drodze jednostopniowej cykloaddycji w warunkach termicznych jest zabroniona regułami Woodwarda-Hoffmana [38].



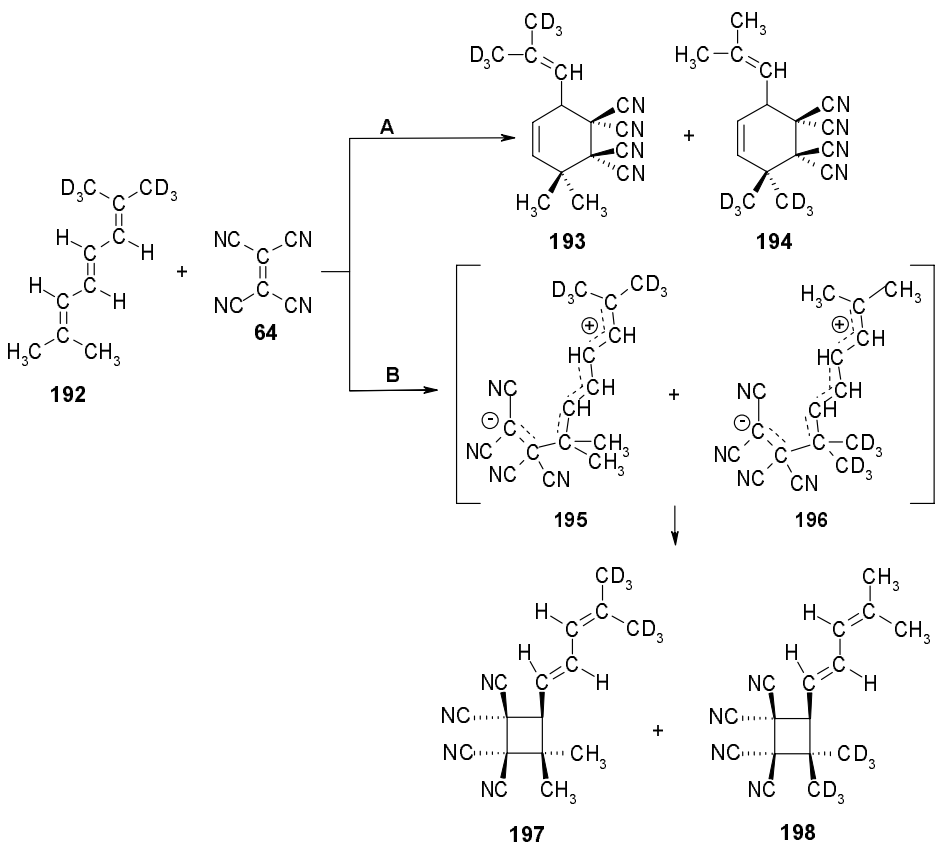
Także Stewart [105, 106] i Kataoka [107], w reakcjach 1,1-dipodstawionych butadienów **181** z tetracyjanoetylenem **64**, obok [2+4] cykloadduktów **183**, uzyskali [2+2] cykloaddukty **184**. Odnotowali przy tym silny wpływ polarności rozpuszczalnika na stosunek tworzących się [2+2] i [2+4] cykloadduktów.



Sugerując się obecnością w masie poreakcyjnej niestereospecyficznych [2+4] cykloadduktów oraz [2+2] cykloadduktów, za prawdopodobny można uznać jonowy mechanizm także w przypadku cykloaddycji cyklopentadienu **133** z *Z*-1-fenylo-1--nitro-2-karbometoksynitroetylenem **(185)** [108], 1-dimetyloamino-1,3-butadienu **(186)** [109, 110], 1,4-bisdimetyloamino-1,3-butadienu **(187)** [111, 112], z 1,2-dicyjano-1,2-dikarbometoksyetylenem **53**; 1,4-dimetylo-2,3-dimetylenoheksahydropira-

zyny **(188)** i t-butoksy-1,3-butadienu **189** z tetracyjanoetylenem **64** [113] oraz *Z,Z*-heksadienu **190** i t-butoksy-1,3-butadienu **189** z 4-fenylo-1,2,4-triazolino-3,5--dionem **(191)** [114,115].

W świetle prac Stewarta [105, 106], Katoki [107] i Sustmanna [104] zaskakująco brzmią doniesienia Vassilikogiannakisa i Orfanopoulosa [116], którzy dla reakcji 2,7-dimetylo-2,4,6-oktatrienu **(192)** z tetracyjanoetylenem **64** sugerują uzgodniony mechanizm w reakcji zachodzącej na ścieżce **A**, prowadzącej do [2+4] cykloadduktów **193**, **194**, oraz mechanizm jonowy w reakcji zachodzącej na ścieżce **B**, prowadzącej do [2+2] cykloadduktów **197**, **198**. Nie podają jednak przekonywujących dowodów potwierdzających tę tezę.



PODSUMOWANIE

W świetle przedstawionego materiału widać, że dane eksperymentalne, w oparciu o które Autorzy prac postulują dwustopniowy charakter (4+2)π-elektronowych cykloaddycji, mają bardzo zróżnicowaną wartość. Obok doniesień, w których wnio-

ski odnośnie mechanizmu reakcji formułowane są wyłącznie na podstawie obecności (częstokroć bardzo nieznacznej) niestereospecyficznych cykloadduktów w surowych masach poreakcyjnych, istnieją również takie, w których Autorzy zadali sobie trud odnalezienia dowodów istnienia acyklicznych produktów pośrednich na drodze konwersji substratów do produktów. Za wiarygodnie udokumentowany można uznać m.in. dwustopniowy charakter reakcji tiokarbonyloylidów z pochodnymi 1,2-dicyjanoetylenu [m.in. 53–64], π-deficytowych cyklicznych ylidów z *N,N*-dimetyloaminopropynem [66] oraz 1,1-dimetoksy-1,3-butadienu z silnie π-deficytowymi pochodnymi etylenu [104].

W podsumowaniu należy nadmienić, że w ostatnim czasie zostały zainicjowane teoretyczne studia m.in. nad reakcjami (4+2)π-elektronowej cykloaddycji azydku metylu, trifenylonitronu i furanu ze sprzężonymi nitroalkenami [27, 117–119]. Autorzy tych prac, opierając się na wynikach obliczeń kwantowomechanicznych, prognozują dwustopniowy przebieg studiowanych reakcji. Obecnie brak jest danych dotyczących doświadczalnej weryfikacji tych prognoz, ale istnieją przesłanki aby sądzić, że w najbliższej przyszłości się pojawią pogłębiając dzisiejszą wiedzę na temat (4+2)π-elektronowych cykloaddycji.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1963, **2**, 633.
[2] R. Huisgen, J. Org. Chem., 1968, **33**, 2291.
[3] M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 1984, **106**, 209 i odnośniki tam cytowane.
[4] R.A. Firestone, J. Chem. Soc. A, **1970**, 1570.
[5] R.A. Firestone, J. Org. Chem., 1972, **37**, 2181.
[6] R. Huisgen, J. Org. Chem., 1976, **41**, 403.
[7] K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 1977, **99**, 511.
[8] J.J. Sauer, R. Sustmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1980, **19**, 779.
[9] R. Huisgen [w:] *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Ed. Padwa E., Wiley Interscience, New York 1984, t. I, r. 1.
[10] R. Huisgen, [w:] *Advances in Cycloaddition*, vol. 1, JAI Press 1988.
[11] R.A. Firestone, Tetrahedron, 1999, **55**, 14459.
[12] D.A. Singleton, B.E. Schulmeier, C. Hang, A.A. Thomas, S.-W. Laung, S.R. Merrigan, Tetrahedron, 2001, **57**, 5149.
[13] F. Fringuelli, A. Taticchi, *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*, Wiley: West Sussex, Eng., 2002.
[14] R. Huisgen, G. Mloston [w:] *Modern Problem of Organic Chemistry*, 2004, **14**, 23.
[15] R. Jasiński, A. Lyubimcev, A. Ciężkowska, A. Barański, Izv. VUZ (Khim. Khim. Tekh.), 2004, **47**, 136.
[16] A.S. Onishchenko, *Dienovyi sintez*, Izdatelstvo AN SSSR, Moskwa 1963.
[17] A Wasserman, *Diels-Aldes Reactions – Organic Backgrounds and Physico-Chemical Aspects*, Elsevier 1965.
[18] R. Huisgen, Pure Appl. Chem., 1980, **52**, 2283.
[19] A. Barański, Polish J. Chem., 1989, **63**, 483.

[20] W.J. Orville-Thomas, *Internal rotation in molecules*, Wiley, London 1974.
[21] S.G. Entelis, *Reaction kinetics in the liquid phase*, Wiley 1976.
[22] K. Schwietlick, *Kinetische Metoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
[23] Yu. Ya. Fialkov, *Rastvoritiel kak sredstvo upravlenia khimicheskim processom*, Khimya, Leningrad 1990.
[24] R. Jasinski, A. Baranski, Polish J. Chem., 2006, **80**, 1493.
[25] M. Kwiatkowska, R. Jasiński, A. Barański, Czasopismo Techn. PK (Chemia), 2006, **4Ch**, 95.
[26] R. Jasiński, A. Barański, Khim. Geteroskl. Soed., **2006**, 1545.
[27] A. Baranski, R. Jasinski, K. Zurowski, J. Phys. Org. Chem., 2003, **16**, 279.
[28] K.N. Houk, R.A. Firestone, L.L. Munchausen, P.H. Mueller, B.H. Arison, L.A. Garcia, J. Am. Chem. Soc., 1985, **107**, 7227.
[29] P. Caramella, P. Grünanger [w:] *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Ed. Padwa E., Wiley Interscience, New York 1984, t. I, r. 3.
[30] L. Melander, W.H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J.Wiley & Sons, New York, 1980
[31] S. Morrocchi, A. Ricca, A. Zanarotti, G. Bianchi, R. Gandolfi, P. Grünanger, Tetrahedron Lett., **1969**, 3329.
[32] S. Morrocchi A. Ricca, A. Zanarotti, Lincei Rend. Sc. Fis. Mat. e Nat., 1970, **48**, 231.
[33] A. Battaglia, A., Dondoni, Tetrahedron Lett., **1970**, 1221
[34] P. Beltrame, P. Sartirana, C. Vitani, J. Chem. Soc. B, **1971**, 814.
[35] A. Dondoni, G. Barbaro, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, **1974**, 1591.
[36] S. Morrocchi, A. Ricca, A. Zanarotti, Tetrahedron Lett., **1970**, 3215.
[37] J. Baran, H. Mayr, J. Am. Chem. Soc., 1987, **109**, 6519.
[38] R.B.Woodward, R.Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie: Weinheim, FRG, 1971.
[39] J. Baran, H. Mayr, J. Org. Chem., 1989, **54**, 5774.
[40] H. Mayr, J. Baran, U.W. Heigl, Gazz. Chim. Ital., 1991, **121**, 373.
[41] R. Huisgen, G. Mloston, A. Probstl , Heteroatom Chem., 2001, **12**, 136.
[42] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc., 2003, **125**, 14425.
[43] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, Eur. J. Org. Chem., **2005**, 1505.
[44] R. Huisgen, X. Li, G. Mloston, C. Fulka, Eur. J. Org. Chem., **2000**, 1695.
[45] R. Huisgen, G. Mloston, H. Giera, E. Langhals, K. Polborn, R. Sustmann, Eur. J. Org. Chem., **2005**, 1519.
[46] R. Huisgen, L. Mobius, G. Szeimies, Ber., 1965, **98**, 1138.
[47] R. Huisgen, G. Szeimies, Ber., 1965, **98**, 1153.
[48] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Mobius, Ber., 1967, **100**, 2494.
[49] F.A. Gabitov, A.L. Fridman, A.D. Nikolayeva, Zh. Org. Khim., 1969, **5**, 2245.
[50] A.L. Fridman, F.A. Gabitov, Patent ZSRR 348570; C.A. 1973, **78**, 29752.
[51] F.A. Gabitov, A.L. Fridman, W.D. Surkov, Zh. Org. Khim., 1972, **8**, 2457.
[52] A. Barański, W.I. Kelarev, Khim. Geteroskl. Soed., **1990**, 435 i prace cytowane tam.
[53] R. Huisgen , E. Langhals, G. Mloston, T. Oshima, J. Rapp, J. Heterocyclic Chem., 1987, **24**, S-1.
[54] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, J. Am. Chem. Soc., 1986, **108**, 6401.
[55] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, J. Org. Chem., 1986, **51**, 4085.
[56] R. Huisgen, G. Mloston, H. Giera, E. Langhals, Tetrahedron, 2002, **58**, 507.
[57] G. Mloston, R. Huisgen, H. Giera., Tetrahedron, 2002, **58**, 4185.
[58] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, Helv. Chim. Acta., 2001, **84**, 1805.
[59] R. Huisgen, E. Langhals, G. Mloston, T. Oshima, Heterocycles, 1999, **29**, 2069.

[60] R. Huisgen, H. Giera, G. Mloston G., Tetrahedron, 2005, **61**, 6143.
[61] G. Mloston, E. Lahghals, R. Huisgen, Tetrahedron Lett., 1989, **30**, 5373.
[62] R. Huisgen, E. Langhals, J. Org. Chem., 1990, **55**, 1412.
[63] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mloston, A.B. Padias, H.K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 266.
[64] L.P. Domingo, T. Picher, Tetrahedron, 2004, **60**, 5053.
[65] S. Yamago, S. Ejiri, M. Nakamura, E. Nakamura. J. Am. Chem. Soc., 1993, **115**, 5344.
[66] T. Böhm , A. Weber, J. Sauer , Tetrahedron, 1999, **55**, 9535.
[67] K. Elender, P. Riebel, A. Weber, J. Sauer, Tetrahedron, 2000, **56**, 4261.
[68] H. Quast, D. Regnat, E-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1990, **29**, 695.
[69] H. Quast, M. Ach, S. Ivanova, E-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, Liebigs Ann. Chem., **1996**, 1551.
[70] V.O. Rodionov, V.V. Fokin, M.G. Finn, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, **44**, 2210.
[71] G. Homo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, V.V Fokin, L. Noodlean, K.B., Sharpless, J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, 210.
[72] X. Yan, Q. Peng. Y. Zhang, K. Zhang, W. Hong, Z. Hou, Y. Wu, Angew. Chem., 2006, **118**, 2013.
[73] S. Kobayashi, K.A. Jorgensen, *Cycloaddition Reaction in Organic Synthesis*, Wiley, Weinheim 2002.
[74] L.A. Telen, R.A. Firestone, Tetrahedron, 1999, **55**, 14269.
[75] R. Sustmann, H. Troll, Tetrahedron Lett., 1972, 4271
[76] W.F. Travien, *Elektronnaja struktura i swoistva organicheskikh molekuł*, Moskwa, Chimija 1998.
[77] L.M. Stephenson, R.V. Gammer, S. Current, J. Am. Chem. Soc., 1975, **97**, 5909.
[78] J.A. Berson, P.B. Dewon, R. Malherbe, J.A. Jenkins, J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 5937.
[79] J.A. Berson, R. Malherbe, J. Am. Chem. Soc., 1975, **97**, 5910.
[80] V. Mark, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3179.
[81] R. A. Firestone, Heterocycles, 1987, **25**, 61
[82] K. Mikami, S, Matsumoto, Y. Okubo, M. Fujitsuka, O. Ito, T. Suenobu, S. Fukuzumi, J. Am. Chem. Soc., 2000, **122**, 2236
[83] P.D. Bartlett, G.E.H. Wallbillich, L.K. Montgomery, J. Org. Chem., 1967, **32**, 1290.
[84] P.D. Bartlett, G.E.H. Wallbillich, A.S. Wingrove, J.S. Swenton, L.K. Mongomery, B.D. Kramer, J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, 2049.
[85] P.D. Barlett, Science, 1968, **159**, 833.
[86] A. Buchachenko, A.M. Wasserman, *Stabilnye radikały*, Khimya, Moskwa 1973.
[87] O.A., Reutov, A.L. Kurtz, K.P. Butin, *Organiczeskaja Khimya*, t. 4, s. 250, BINOM, Moskwa 2004.
[88] P. D. Bartlett, The Chemical Society, Quart. Rev., 1970, **4**, 473.
[89] J. Little, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 4020.
[90] C. Ochoa, E. Ortuno, R. Ortuno, Tetrahedron Lett., 1995, **36**, 749.
[91] Jin F., Xu Y., Huang W., J. Fluorine Chem., 1995, **71**, 1
[92] C.A.Jr. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 1971, **93**, 4815.
[93] C.A.Jr. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 1972, **94**, 635.
[94] P.D. Bartlett, L.K. Montgomery, B. Seidel, J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 616.
[95] R. Wheland, P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 1970, **92**, 3822.
[96] P.D. Bartlett, J.J-B. Mallet, J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 143.
[97] F.-G. Klarner, B. Krawczyk, V. Ruster, U.K. Deiters, J. Am. Chem. Soc., 1994, **116**, 7646.
[98] F.-G. Klärner, B.M. Dogan, M.J. Ermer, W. von E. Doering, M.P. Cohen, Angew. Chem., 1986, **98**, 109.

[99] F.-G. Klärner, B.M. Dogan, M.J. Ermer, W.von E.Doering, M.P. Cohen, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1986, **25**, 108.
[100] R. Gompper, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1969, **8**, 312.
[101] P.A. Wade, J.K. Murray Jr., S. Shah-Patel, H.T. Le, Chem. Commun., **2002**, 1090.
[102] S. Denmark, A. Thorarensen, Chem. Rev., 1996, **96**, 137.
[103] R.A.Y. Jones, *Fizyczna chemia organiczna, mechanizmy reakcji chemicznych*, PWN Warszawa 1988.
[104] R. Sustmann, S. Tappanchai, H. Bandmann, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 12555.
[105] C.A.Jr. Stewart, J. Am. Chem Soc., 1962, **84**, 117.
[106] C.A.Jr. Stewart, J. Org. Chem., 1963, **28**, 3320.
[107] F. Kataoka, N. Shimizu, S. Nishida, J. Am. Chem. Soc., 1980, **102**, 711.
[108] M. Kinoshita, H. Yanagisawa, S. Doi, E. Kaji, S.Umezawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969, **42**, 194
[109] R. Sustmann, M. Rogge, U. Nuchter, H. Bandmann, Chem. Ber., 1992, **125**, 1656.
[110] R. Sustmann, M. Rogge, U. Nuchter, J. Harvey, Chem. Ber., 1992, **123**, 1665.
[111] R. Sustmann, K. Lucking, G. Kopp, M. Rese, Angew. Chem., 1989, **101**, 1701.
[112] R. Sustmann, K. Lucking, G. Kopp, M. Rese, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989, **28**, 1713.
[113] E.M. Clennan, K.K. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 1987, **109**, 2475.
[114] E.M. Clennan, A.D. Earlywine, J. Am. Chem. Soc., 1987, **109**, 7104.
[115] F. Jensen, C.F., Foote, J. Am. Chem. Soc., 1987, **109**, 6376.
[116] G. Vassilikogiannakis i M. Orfanopoulos, Tetrahedron Lett., 1998, **39**, 8891.
[117] A. Barański, J. Mol. Struct. (TheoChem), 2000, **499**, 185.
[118] R. Jasiński, E. Brandel, A.Barański, Polish J. Chem., 2004, **78**, 83.
[119] M. Bujak, A. Barański, Czasopismo Techn. PK (Chemia), 2004, **1Ch**, 13.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 kwietnia 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

ZASTOSOWANIE CHEMII RADIACYJNEJ W MODYFIKACJI MATERIAŁÓW I OCHRONIE ŚRODOWISKA

APPLICATION OF RADIATION CHEMISTRY IN MATERIALS MODIFICATION AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Andrzej G. Chmielewski

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

oraz

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

Abstract
Wprowadzenie
1. Podstawy reakcji chemicznych indukowanych radiacyjnie.
2. Duże źródła promieniowania jonizującego
3. Radiacyjna modyfikacja właściwości materiałów
   3.1. Radiacyjna modyfikacja polimerów
   3.2. Radiacyjna modyfikacja właściwości materiałów nieorganicznych
   3.3. Zastosowanie promieniowania jonizującego w syntezie nanomateriałów
4. Zastosowanie promieniowania jonizującego w ochronie środowiska
   4.1. Radiacyjne usuwanie SO_2 i NO_x z gazów odlotowych
   4.2. Radiacyjna degradacja lotnych związków organicznych w strumieniach gazowych
   4.3. Radiacyjna utylizacja CO_2
   4.4. Radiacyjne oczyszczanie ścieków
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Andrzej G. Chmielewski ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej w 1967 roku, tam również otrzymał stopień doktora (1974). Stopień doktora habilitowanego uzyskał w Instytucie Inżynierii Chemicznej PW w 1984 roku, a tytuł naukowy profesora w roku 1992. W latach 1967–1983 pracował i pracuje obecnie (od roku 2002) na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. W 1983 roku podjął pracę w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej, gdzie w latach 1986–2002 pełnił funkcję Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych, a od 1983 do chwili obecnej jest kierownikiem Zakładu Jądrowych Metod Inżynierii Procesowej. W latach 1976–77 pracował jako Postodctoral Research Associate w University of Tennessee, Knoxville, USA. W latach 2003–2005 był zatrudniony w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu. Od roku 1990 jest redaktorem naczelnym czasopisma „Nukleonika".

ABSTRACT

Radiation chemistry is a part of the physical chemistry similary like photo-chemistry, plasma-chemistry, ultrasonic-chemistry etc. Ionizing radiation produces abundant secondary electrons (Fig. 1). Following these primary events, the ions, secondary electrons and excited molecules undergo further transformations, exchanging charges and energy and reacting with surrounding molecules, thereby producing free radicals and other reactive species which finally evolve into new stable products. Three main sources of radiation are applied for radiation processing [2]. These are electron accelerators [12], gamma sources [11] and X-ray unit based on e^-/X conversion process [14].

Radiation processing was used early on for polymer modification [15, 16]. The intermediates formed during material irradiation can follow several reaction paths that result in disproportion, hydrogen abstraction, arrangements and/or the formation of new bonds. Nowadays, the modification of polymers [1] covers radiation cross-linking (Fig. 2), radiation-induced polymerization (graft polymerization and curing) (Fig. 4) and the degradation of polymers (Fig. 3) [32]. Some polymers predominantly undergo crosslinking other degradation (Tab. 1). However new techniques allow crosslinking of polymers which were considered to be degradable only, like PTFE [18] and cellulose derivatives [25]. Regarding natural polymers the biggest application concerns rubber pre-crosslinking in tire industry [23]. The processing of natural polymers is also being developed to elaborate new biodegradable materials [25]. The radiation crosslinked wires and cables show excellent heat resistance (long-term thermal stability and short-term thermal stability) as well as abrasion resistance [26, 33–35]. Other big application is crosslinking of XLPE type pipes which are widely used for hot water and floor heating [30]. Polybutelene terephtalate (PBT), which is a plastic for electronic industry, can be crosslinked by radiation and lead free soldering materials can be applied in such a case [31]. This method of crosslinking is also applied to manufacture thermoshrinkable tubes and types possessing „memory effect" [36, 37]. Through radiation, grafting metal adsorbents and ion exchange membranes can be developed (Fig. 5) [20].

Radiation is early applied tool in the area of nanomaterials engineering; arrangement of atoms and ions has been performed using ion or electron beams for many years [46]. New trends concern surface curing and development of ion track membranes and controlled release drug-delivery systems [48]. Finally, radiation processing concerns gem stones colorization, development of high temperature resistant fibers (SiC) and semiconductor modification [44].

Over the past few years, radiation processing technologies aimed at ensuring the safety of gaseous and liquid effluents discharged to the environment have been developed. It has been demonstrated that radiation processing based technologies for flue gas treatment (SO_X and NO_X removal), wastewater purification, and sludge hygienization can be effectively deployed to mitigate environmental degradation [51, 52]. Electron beam technology is among the most promising advanced technologies of new generation. This is a dry-scrubbing process of simultaneous SO_2 and NO_x removal, where no waste except the fertilizer by-product are generated [53, 54].The other possibility is application of the process for VOC removal. Tests at the pilot plant constructed at a coal-fired power station were performed with the purpose of estimating the influence of electron beam on VOCs present in flue gas, during SO_2 and NO_x removal [59, 60]. The removal efficiencies have been ranged from 40% up to 98%. The chlorocarbons including dioxins may be removed with high efficiency as well [57, 58]. During the radiolysis of water reactive radicals of strong oxidizing or reducing properties are formed that can transform the pollutants in the liquids wastes (Fig. 10, 11) [61, 62]. A large number of substances such as hard surfactants, lignin, pesticides cannot be degraded by conventional biochemical methods and thus escape from decomposition in biological treatment. Research and industrial (Fig. 13) treatments testify significant improvement of pollutant biodegradability after radiation-oxidation in aerated wastewater [66].

Keywords: radiation chemistry, electron accelerators, gamma sources, polymers, nanomaterials, environment protection, flue gas and wastewater purification.

Słowa kluczowe: chemia radiacyjna, akceleratory elektronów, źródła promieniowania gamma, polimery, nanomateriały, ochrona środowiska, oczyszczanie gazów i ścieków.

WPROWADZENIE

Promieniowanie emitowane przez izotopy oraz akceleratory, z uwagi na jego energię, nazywamy promieniowaniem jonizującym. Skutkami jego oddziaływania z materią, w zakresie przekazania energii i wywoływanych w materiale zmian natury fizycznej, zajmuje się fizyka radiacyjna. Przebieg i wynik reakcji chemicznych w materiale są obiektem zainteresowań chemii radiacyjnej.

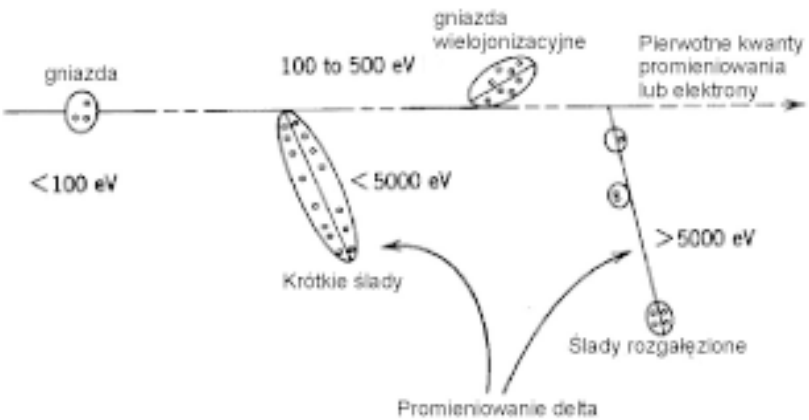
Chemia radiacyjna, podobnie jak fotochemia oraz dział chemii wykorzystujący energię mikrofalową w inicjacji i podtrzymywaniu reakcji chemicznych, są działami chemii fizycznej. Praktyczne zastosowania technologii wykorzystujących promieniowanie jonizujące w obróbce materiałów (*radiation processing*) są oparte o wiedzę rozwiniętą w ramach inżynierii chemicznej i procesowej [1]. Z wymienionych wcześniej działów chemii fizycznej zastosowania procesów, których podstawy rozwinięto w ramach chemii radiacyjnej, znalazły najszersze zastosowania praktyczne. Na świecie pracuje ponad 200 dużych stacji wyposażonych w źródła kobaltowe oraz ponad 1300 akceleratorów elektronów, w tym urządzenia włączone w linie technologiczne [2]. W Polsce wykorzystuje się kilka akceleratorów o mocy 10–13 kW i energii wiązki 9–10 MeV, stosowanych w różnych technologiach obróbki radiacyjnej [3–6].

1. PODSTAWY REAKCJI CHEMICZNYCH INDUKOWANYCH RADIACYJNIE

Pierwszym etapem oddziaływania promieniowania jonizującego na materię są procesy natury fizycznej polegające na przekazaniu energii ośrodkowi [7]. Stosowane w omawianych technologiach promieniowanie, zarówno elektromagnetyczne promieniowanie gamma, jak i wiązka elektronów przyśpieszanych w polu elektrycznym, wytworzonym w strukturach akceleratorowych, jest tzw. promieniowaniem wysokoenergetycznym. W pierwszym przypadku wytwarzane są elektrony wybijane z powłok elektronowych atomów, głównie w wyniku efektu Comptona. W drugim, również w wyniku oddziaływań z elektronami tych powłok, powstają tzw. elektrony wtórne. Energia elektronów wtórnych wyzwalanych w procesie jonizacji waha się w szerokim zakresie.

Energia wysokoenergetycznych elektronów jest zużywana na wytwarzanie gniazd jedno-jonizacyjnych (*spurs*, 6–100 eV), gniazd wielo-jonizacyjnych (*blobs*, 100–500 eV) i krótkich śladów (*short tracks*, 500–5000 eV). Gniazdo wielo-jonizacyjne (*blob*), jest gniazdem wytwarzanym przez wtórny elektron na drodze 500 nm, w którym powstają 2–3 pary jonowe i od 3 do 10 wzbudzonych cząsteczek lub atomów. Elektrony pierwotne o energii rzędu 10^4–10^7 eV prowadzą do powstania elektronów wtórnych (promieniowanie delta) o następującym, przybliżonym rozkładzie energetycznym; 40% – < 4 eV, 20% – 3,4–6,8 eV, 18% – 6,8–13,5 eV, i 12% – 13,5–27,1 eV [8]. Ich energia jest względnie niska (< 100 eV). Dlatego też ich zasięg w cieczach i ciałach stałych jest niewielki i powodowana przez nie jonizacja oraz

wzbudzenie cząsteczek następuje w bliskim sąsiedztwie jonizacji wywołanej przez elektron wysokoenergetyczny, co prowadzi do powstania małego gniazda zawierającego jony i wzbudzone cząsteczki. Własne ślady (odgałęzienia od głównej drogi elektronu wysokoenergetycznego) tworzą elektrony posiadające wysoką energię kinetyczną. Uproszczony schemat omawianego procesu przedstawiono na Rys. 1 [9].



Rysunek1. Schemat przedstawiający skutki wywoływane w ośrodku przez promieniowanie jonizujące

Proces fizycznego przekazania energii jest procesem szybkim – trwa od 10^{-17} do 10^{-16} s. Wzbudzenie elektronu następuje w przedziale czasowym rzędu 10^{-10} s, a wzbudzenie oscylacyjne w przedziale 10^{-14}–10^{-11} s. Upraszczając zagadnienie możemy stwierdzić, że następne procesy natury chemicznej są wywoływane w obu przypadkach przez wspomniane elektrony wtórne. Wynik oddziaływania obu rodzajów promieniowania na materiał jest podobny. W procesie technologicznym ta sama dawka energii jest dostarczana do materiału w krótszym czasie, w instalacji wyposażonej w akcelerator, w porównaniu do urządzenia wyposażonego w źródło gamma. Z kolei elektrony emitowane przez akcelerator mają znacznie mniejszy zasięg w obrabianym materiale, w porównaniu do zasięgu kwantów gamma, i dlatego też rozkład przestrzenny deponowanej energii (tzw. rozkład dawki) będzie w obu przypadkach inny.

W wyniku oddziaływania elektronów wtórnych następuje jonizacja ośrodka, ale powstają też cząsteczki o wzbudzonych stanach energetycznych. Ze względu na wynik późniejszego ich oddziaływania z cząsteczkami w sąsiedztwie, najważniejsze są wzbudzenia dotyczące stanów elektronowych. Powstają bardzo reaktywne molekuły i atomy, tzw. wolne rodniki. Powyższe procesy, następujące po przekazaniu energii, przebiegają w przedziale czasowym 10^{-16} do 10^{-11} s. W następnym etapie rozpoczynają się reakcje chemiczne: część wolnych rodników podlega rekombinacji, inne reagują z obecnymi w mieszaninie molekułami. Wydajność radiacyjną obserwowanych reakcji określamy podając współczynnik G, zdefiniowany przez liczbę

danych indywiduów chemicznych wytworzonych w ośrodku w wyniku pochłonięcia energii równej100 eV. Końcowe produkty reakcji radiacyjnych powstają po czasie rzędu 10^{-5} s od powstania bodźca energetycznego. Główne reakcje wywoływane przez promieniowanie są opisane poniższymi równaniami:

Reakcje pierwotne

Wzbudzenie cząsteczki: $AB \rightarrow AB^*$ (1)

Jonizacja: $AB \rightarrow AB^+ + e^-$ (2)

Reakcje wtórne

Wzbudzenie cząsteczki na drodze rekombinacji jon – cząsteczka:

$AB^+ + e^- \rightarrow AB^*$ (3)

Tworzenie wolnych rodników na drodze dysocjacji cząsteczki:

$AB^* \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$ (4)

$AB^* \rightarrow A^{+\bullet} + B^\bullet$ (5)

Oddzielenie wolnego rodnika: $A^\bullet + BR \rightarrow AR + B^\bullet$ (6)

Propagacja wolnego rodnika poprzez przyłączenie:

$A^\bullet + C \rightarrow AC^\bullet$ (7)

$AC^\bullet + C \rightarrow ACC^\bullet$ (8)

Rekombinacja rodników i utworzenie trwałego produktu:

$A^\bullet + B^\bullet \rightarrow AB$ (9)

Utworzenie trwałego produktu przez przekazanie atomu wodoru:

$CH^* + DH^* \rightarrow CH_2 + D$ (10)

Dysocjacja cząsteczki z wytworzeniem trwałych produktów:

$AB^* \rightarrow C + D$ (11)

$AB^+ \rightarrow C^+ + D$ (12)

Utworzenie solwatowanego elektronu w ciekłym medium:

$\text{Rozpuszczalnik} + e^- \rightarrow e_{solv}$ (13)

Utworzenie ujemnego jonu przez przyłączenie elektronu:

$AB + e^- \rightarrow AB^-$ (14)

Utworzenie trwałego produktu przez neutralizację jon-jon:

$C^+ + D^- \rightarrow C + D$ (15)

2. DUŻE ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

W procesie modyfikacji właściwości materiałów wykorzystuje się izotopowe źródła promieniowania gamma, akceleratory elektronów lub akceleratory wyposażone w konwertory e^-/X [10].

W chwili obecnej jedynym izotopem promieniotwórczym stosowanym do obróbki radiacyjnej w instalacjach przemysłowych jest Co-60, izotop o połowicznym czasie rozpadu 5,272 lat i energii kwantów promieniowania gamma 1,17/1,33 MeV. Stosowany jest on w postaci spieku metalicznego, zaspawanego w dwuścienne, szczelne

kapsułki ze stali kwasoodpornej. Kapsułki umieszczone są w ramowym zasobniku zbiorczym. Tak zbudowane „źródło gamma" jest używane do naświetlania materiału poddawanego obróbce. Materiał ten w pudłach lub na paletach jest transportowany do wnętrza komory osłoniętej grubą warstwą betonu. W razie konieczności wejścia do komory, źródło jest opuszczane do basenu wodnego. Słup wody o wysokości 4–5 m ponad źródłem zabezpiecza obsługę przed promieniowaniem [11].

Akcelerator jest elektrycznym źródłem elektronów, emitowanych z katody i przyśpieszanych w polu elektrycznym. Ponieważ elektrony, w zależności od mocy urządzenia, są generowane jednocześnie w dużych ilościach, otrzymujemy tak zwaną wiązkę elektronów stosowaną do obróbki materiałów. Poszczególne typy akceleratorów wykorzystują różne zasady fizyczne przyśpieszania elektronów [12], ale w uproszczeniu możemy przyjąć, że zasada ich działania jest podobna do zasady działania lampy kineskopowej. Elektrony emitowane z katody są przyśpieszane w próżni, w polu elektrycznym wytworzonym przez elektrody o znaku przeciwnym. W kineskopie zatrzymują się one na szybie pokrytej luminoforem, w akceleratorze są wyprowadzane w kierunku obrabianego materiału poprzez cienką folię tytanową. Zasięg elektronów o energii 10 MeV w wodzie wynosi 4 cm. Często stosuje się dwustronne naświetlenie materiału, dlatego też, pomimo niewielkiego zasięgu elektronów, obróbka materiałów prowadzona jest w zamkniętych osłonami betonowymi komorach. Podobnie jak w lampie rentgenowskiej, wytwarzają one również bardziej przenikliwe promieniowanie X, szczególnie gdy elektrony niepochłonięte w obrabianym materiale uderzają w metalowe elementy transportera lub ściany komory.

Ponieważ elektrony mają niewielki zasięg w obrabianym materiale, stosuje się też systemy wykorzystujące do obróbki radiacyjnej promieniowanie X generowane w systemach wyposażonych w akcelerator elektronów. Na drodze wiązki elektronów ustawiana jest chłodzona tarcza, zbudowana z metalu będącego pierwiastkiem o wysokiej liczbie atomowej (porządkowej) Z (np. wolfram lub tantal). W tarczy tej powstaje promieniowanie hamowania X. Energia i przenikliwość tego promieniowania są podobne jak w przypadku promieniowania gamma pochodzącego ze źródła kobaltowego. Można zatem tą techniką prowadzić obróbkę materiałów o dużej gęstości, w tym przedmiotów metalowych (igły do strzykawek, noże chirurgiczne itp.). Niestety, wydajność procesu konwersji energii wiązki elektronów na energię wiązki promieniowania X jest niewielka, sięga zaledwie kilku procent [13]. Mimo to budowane są jednostki akceleratorowe o mocy wiązki elektronów wynoszącej setki kilowatów [14], w których, z wykorzystaniem uzyskanego w procesie konwersji promieniowania X można prowadzić obróbkę całych palet. Wszędzie tam, gdzie materiał można poddać obróbce radiacyjnej z bezpośrednim wykorzystaniem wiązki elektronów, ekonomika procesu jest korzystniejsza z uwagi na mniejsze koszty jednostkowe (mniejsze zużycie energii elektrycznej, potrzebnej do naświetlenia określonej masy produktu).

3. RADIACYJNA MODYFIKACJA POLIMERÓW

Dla polimerów, jak dla większości molekuł organicznych, energia jonizacji wynosi 10–15 eV, z kolei energia wiązań w tych cząsteczkach sięga 3–4 eV. Tworzone są w nich zatem zarówno jony, jak i aktywne rodniki. Jony o ładunku dodatnim i duże rodniki są mało ruchliwe, mogą pozostać uwięzione w stałej matrycy materiału bardzo długo. Ich neutralizacja następuje w wyniku dyfuzji bardziej ruchliwych elektronów albo przez rekombinację z mniejszymi, bardziej ruchliwymi rodnikami. Uwięzione jony i rodniki mogą wywoływać w materiale zazwyczaj niekorzystne dla procesu efekty opóźnione (*after-effects*). Można je zmniejszyć przez obróbkę termiczną (wygrzewanie) lub dodatek do mieszanki inhibitorów lub antyutleniaczy.

Innym obserwowanym efektem jest tzw. efekt tlenowy. Cząsteczka tlenu posiada dwa niesparowane elektrony i z rodnikiem alkilowym $R^{\bullet}$ łatwo tworzy rodnik nadtlenkowy:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}, \tag{16}$$

który jest bardzo reaktywny i prowadzi do oderwania atomów wodoru H od sąsiedniej cząsteczki:

$$RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow RO_2H + R^{\bullet}. \tag{17}$$

W reakcji tej jest generowany nowy rodnik $R^{\bullet}$, który podtrzymuje reakcję łańcuchową biegnącą wg schematu podanego w reakcji (15). Rodnik nadtlenkowy $RO_2^{\bullet}$ jest nietrwałym związkiem, który rozpadając się w temperaturze pokojowej, tworzy kolejne rodniki, prowadzące do tlenowej destrukcji polimeru, której można zapobiegać przez dodatek antyutleniaczy. Proces ten jest procesem podobnym do procesu starzenia się polimerów poddanych działaniu promieniowania nadfioletowego, będącego składową promieniowania słonecznego, w obecności tlenu zawartego w powietrzu atmosferycznym.

Inne efekty zachodzące w polimerach, które trzeba uwzględnić przy ich obróbce, to generowanie pewnych ilości gazów. W zależności od składu polimeru, są to; wodór (dla polietylenu), metan (dla polistyrenu), tlenek i dwutlenek węgla (dla poliakrylu i polimetakrylanu metylu), a ponadto HCl (dla polichlorku winylu) i HF (dla fluorowanych węglowodorów). Ilości wytwarzanych gazów nie są duże, a ich dyfuzję z materiału można przyśpieszyć przez obróbkę termiczną [15].

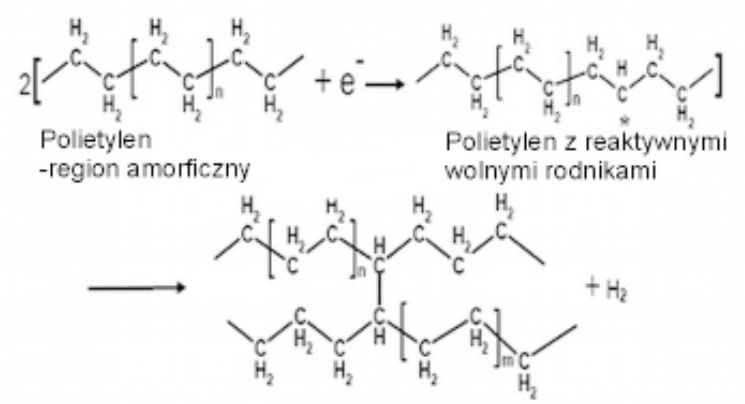
Z praktycznego punktu widzenia interesujące są reakcje będące rezultatem wcześniej wspomnianych procesów radiacyjnych [16], a mianowicie:

- polimeryzacja,
- sieciowanie,
- degradacja,
- szczepienie.

Za przebieg polimeryzacji radiacyjnej jest odpowiedzialny mechanizm rodnikowy. Zachodzi ona w niskich temperaturach z dużą wydajnością, ale ze względów

ekonomicznych znajduje zastosowanie jedynie w procesie polimeryzacji perełkowej przy produkcji farb zawiesinowych oraz przy obróbce powierzchniowej (papier, panele drewniane, folie). Zwykle stosuje się kopolimeryzację polimerów o krótkim łańcuchu posiadającym wiązania podwójne z monomerem. Typowymi oligomerami stosowanymi w procesie są: akrylowany uretan poliestrowy, żywice akrylowe i polietery, zaś wielofunkcyjnym monomerem najczęściej bywa triakrylan trihydroksymetylopropanu (TMPTA). Stosowane dawki promieniowania nie są wysokie i mieszczą się w granicach 10–30 kGy.

Sieciowanie polega na utworzeniu wiązań kowalencyjnych łączących jeden łańcuch polimeru z drugim. Jest to charakterystyczna właściwość polimerów termoplastycznych. Sieciowanie prowadzi do ściślejszego upakowania łańcuchów polimeru, zapobiegającego tworzeniu się regionów krystalicznych. Ograniczona ruchliwość usieciowanej struktury zmniejsza rozciągalność materiału polimerowego pod obciążeniem. Sieciowanie może nastąpić przez ogrzewanie i działanie zwiększonego ciśnienia lub przez dodanie do częściowo spolimeryzowanej żywicy odpowiednich reagentów. Podobny efekt można uzyskać także przez zastosowanie promieniowania jonizującego. Reakcja ma charakter wolnorodnikowy, a schemat jej na przykładzie polietylenu przedstawia Rys. 2. Przyjmuje się, że sieciowanie polimerów o łańcuchu głównym typu $–CH_2–CH_2–$ prowadzi do powstawania struktur typu H lub Y. W przypadku polietylenu uzyskuje się głównie struktury typu H. Typ Y uzyskuje się dla polimerów, w których na odgałęzieniach tworzą się rodniki alkilowe lub allilowe. Zagórski w pracy [17] wykazuje bezpośredni związek między mechanizmem przekazania energii (powstawaniem gniazd jonizacyjnych) a mechanizmem reakcji sieciowania, co nie jest tak powszechne. W literaturze przedmiotu etap ten jest pomijany przy opisie mechanizmu reakcji i publikowane dane dotyczą zazwyczaj zmian następujących po etapie powstania rodników, bez uwzględnienia różnic mogących nastąpić w przypadku reakcji zachodzących w gniazdach jonizacyjnych.



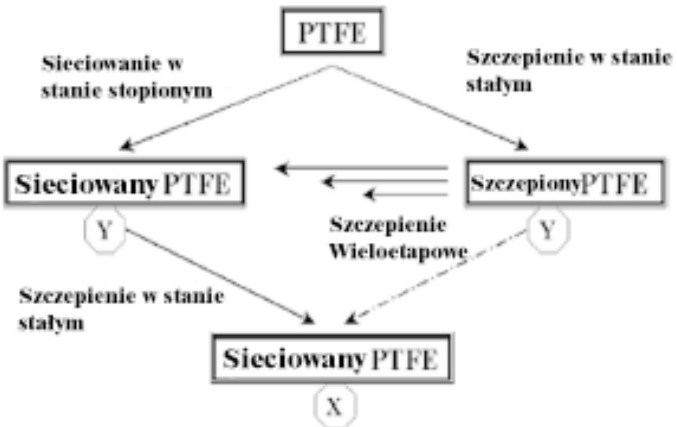
Rysunek 2. Mechanizm radiacyjnego sieciowania polietylenu

Tabela 1. Skutki wywołane przez promieniowanie w różnych typach polimerów

Głównie sieciowanie	Głównie degradacja
Polietylen	Poliizobutylen
Poliakryle	Polimetakrylany
Polichlorek winylu	Polimetylostyren
Polisiloksany	Polimetakryloamidy
Poliamidy	Polichlorekwinydylu
Polistyren	Politetrafluoroetylen
Poliakryloamidy	Polipropylenu eter
Winylooctan etylenu	Celuloza

W Tabeli 1 podano przykłady polimerów, które łatwo podlegają sieciowaniu. Typowa wartość G dla sieciowania polimerów wynosi 1. Zakres dawek stosowanych do sieciowania polimerów zawiera się w przedziale 50–200 kGy. Przez wprowadzenie dodatków, głównie wielofunkcyjnych monomerów, można uzyskać obniżenie wymaganej dawki. Dodatkami mogą być ponadto antyutleniacze, stabilizatory zwiększające odporność polimeru na działanie promieniowania UV oraz środki zmniejszające palność.

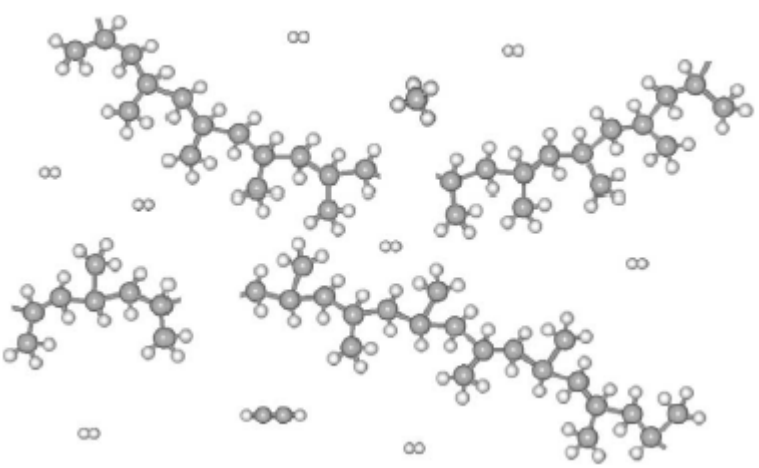
Interesujące są wyniki prac, które dowiodły, że w odpowiednich warunkach można uzyskać sieciowanie polimerów ulegających w normalnych warunkach degradacji. W ten sposób, napromieniowując podgrzany do temperatury bliskiej temperaturze topnienia teflon, uzyskano jego sieciowanie. Sieciowanie teflonu można także uzyskać poprzez wieloetapowe szczepienie monomeru na łańcuchach polimeru – schemat procesu przedstawia Rys. 3 [18]. Usieciowany teflon jest materiałem przeźroczystym, o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych, w porównaniu z teflonem niesieciowanym.



Rysunek 3. Schemat radiacyjnego sieciowania politetrafluoroetylenu (teflonu)
Przedruk z [18] za zgodą wydawnictwa Elsevier

Z kolei, w przypadku polimerów naturalnych i ich pochodnych, efekt sieciowania uzyskano napromieniowując rozrobiony materiał wyjściowy zmieszany z wodą i doprowadzony do postaci półpłynnej pasty [19].

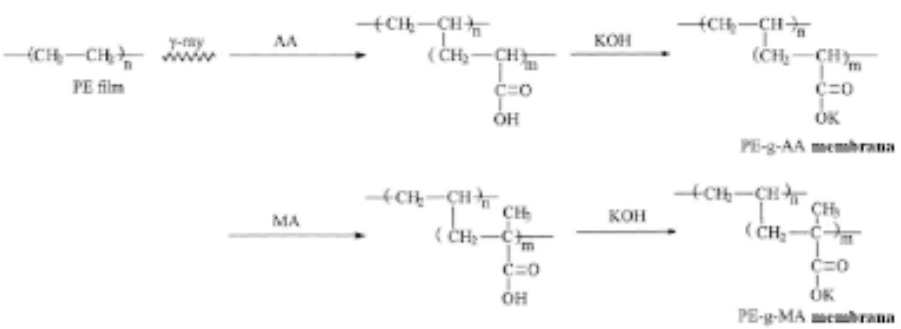
Polimery, takie jak polimetakrylan metylu, poliizobutylen, teflon, ulegają łatwo degradacji. Degradację polimeru w gnieździe wielo-jonizacyjnym przedstawia Rys. 4 [17].



Rysunek 4. Schemat przedstawiający radiacyjny mechanizm degradacji polimeru, rozerwanie łańcuchów i wytworzenie produktów ubocznych o małym ciężarze cząsteczkowym. Końce łańcuchów są reaktywne.
Przedruk z [17] za zgodą wydawnictwa Elsevier

Procesy sieciowania i degradacji występują równolegle, przy dużych dawkach promieniowania degradowane są również te polimery, które podlegają sieciowaniu przy niższych dawkach promieniowania. Ważnym zjawiskiem wpływającym na degradacje polimerów jest tzw. efekt tlenowy, co ma szczególne znaczenie przy sterylizacji sprzętu medycznego jednorazowego użytku, wytwarzanego z polimerów, oraz przy sterylizacji opakowań i obróbce produktów w opakowaniach plastikowych. Efekt ten nabiera znaczenia w przypadku naświetlania produktu w instalacji wyposażonej w źródło gamma (w porównaniu z instalacją, w której do modyfikacji materiału jest stosowana wiązka elektronów), ponieważ w pierwszym przypadku czas trwania procesu jest dłuższy. Dlatego też np. polipropylen używany do produkcji strzykawek sterylizowanych radiacyjnie [20] jest wytwarzany ze specjalnej mieszanki polimerowej (zawierającej antyutleniacze, stabilizatory i zmiatacze wolnych rodników).

Stosując promieniowanie jonizujące można też, w miejscach, w których powstały grupy rodnikowe, wprowadzić do łańcucha polimeru monomery posiadające grupy funkcyjne np. jonowymienne. Schemat takiego procesu przedstawia Rys. 5 [21]. Proces szczepienia można przeprowadzić przez wstępne napromieniowanie matrycy i następnie reakcję z monomerami albo przez napromieniowanie matrycy zanurzonej w roztworze monomeru [22].

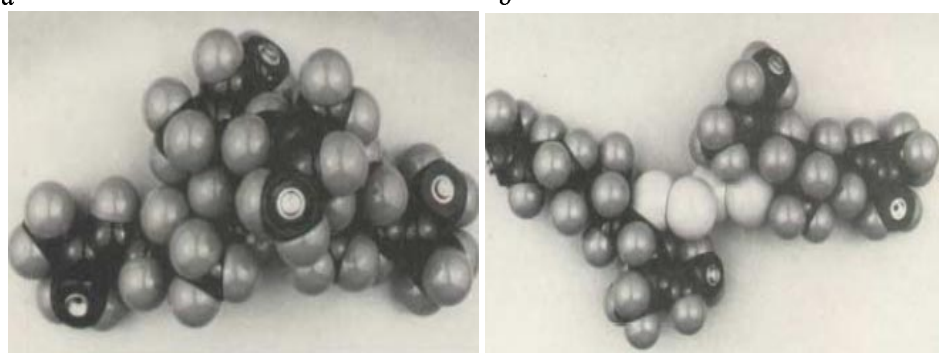


Rysunek 5.Schemat szczepienia radiacyjnego, szczepienie na folii polietylenowej grup funkcyjnych o zdolnościach jonowymiennych. Przedruk z [21] za zgodą wydawnictwa Elsevier

Spośród wszystkich polimerów naturalnych największe praktyczne zastosowanie w przemyśle znajduje kauczuk naturalny, który po sieciowaniu z zastosowaniem siarki staje się wytrzymałym materiałem, wykorzystywanym do wyrobu opon i wielu innych wyrobów gumowych. Proces sieciowania, zwany wulkanizacją, jest wolnym procesem trwającym do ośmiu godzin. Typową oponę samochodową wulkanizuje się w temperaturze 150°C przez około 15 minut. Czas ten można skrócić przez dodanie przyśpieszaczy, takich jak 2-merkaptobenzotiazol (MBT) albo disiarczek tertratmetylotiuramu (TMTD). Obydwa te związki zawierają atom siarki, który inicjuje reakcje łańcuchów siarkowych z gumą. Wulkanizacja polegająca na sekwencyjnym

tworzeniu wiązań sieci poprzez mostki siarkowe –S–S– (Rys. 6b) jest procesem dobrze zdefiniowanym [23].

a b



Rysunek 6. Sieciowane cząsteczki kauczuku naturalnego [23].
a) mostek typu –C–C–
b) mostek typu –S–S_x–S–

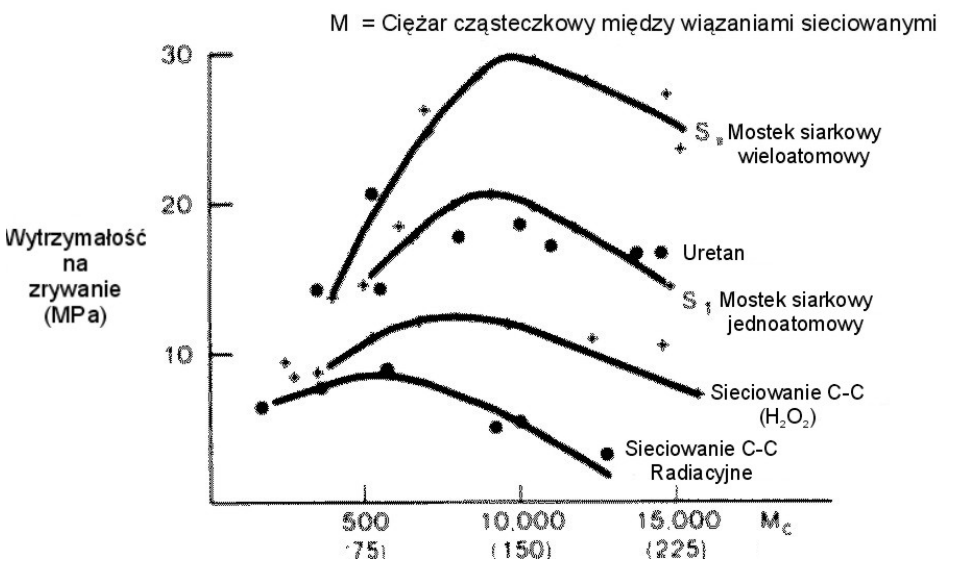
Technologia wytwarzania opon jest dość skomplikowana. Opona składa się z wielu warstw, jest wzmocniona kordem stalowym. Należy uważać, aby podczas wulkanizacji opony surowej w formie nie nastąpiło przesunięcie i wypłynięcie warstwy unieruchamiającej oraz wiążącej komponenty wewnętrzne bieżnika. W tym celu stosowane jest wstępne sieciowanie gumy poprzez napromieniowanie uformowanej taśmy elektronami z akceleratora, co powoduje poprawienie mechanicznych właściwości mieszanki surowej poddawanej procesowi formowania, pozwala na uzyskanie równomiernego ukształtowania elementu z mieszanki gumowej bez zmian jego grubości na całej powierzchni i zapobiega wypływaniu mieszanki z formy. Zastosowanie tego procesu zmniejsza liczbę wybrakowanych opon o wymiarach niezgodnych z normami, pozwala na zwiększenie zawartości procentowej gumy syntetycznej w mieszance i w końcu: na zaoszczędzenie ilości użytego, kosztownego surowca. Tak wyprodukowana opona jest lżejsza od opony wyprodukowanej z zastosowaniem technologii tradycyjnych.

Przedstawiając wzajemne połączenia dwu łańcuchów polimeru jako wiązania mechaniczne, można wykazać, że ich ilość i elastyczność decyduje o właściwościach mechanicznych materiału. Bieżnik opony najbardziej podlegający mechanicznym obciążeniom wymaga zastosowania wielosiarkowych mostków o minimalnej gęstości (duże wartości M_c – masy cząsteczkowej odcinków makrocząsteczki między kolejnymi wiązaniami sieci). Sieciowanie radiacyjne prowadzące do powstania wiązania –C–C– w układzie atomów jest przedstawione schematycznie na Rys. 6a. Wiązanie to jest mocniejsze od wiązania –S–S– w układzie atomów przedstawionym schematycznie na Rys. 6b. Wartości energii wiązań dla poszczególnych łańcuchów podaje Tab. 2.

Tabela 2. Energie wiązań mostków sieciujących w gumie

Typ wiązania	Energia wiązania (kJ/mol)
–C–C–	351
–C–S–C–	285 (–C–S–)
–C–S–S–C–	267 (–S–S–)
–C–S_x–C–	< 267 (–S–S–)

Sieciowanie radiacyjne, w którym uzyskiwane są mostki –C–C–, prowadzi też do uzyskania większej gęstości sieciowania, a zatem i mniejszej wartości M_c, i niższej wytrzymałości na rozciąganie. Promieniowanie jonizujące powoduje jednoczesną degradację makromolekuł i ich sieciowania. Taka struktura nie zapewnia dobrych parametrów mechanicznych gumy, co ilustrują zależności przedstawione na Rys. 7.



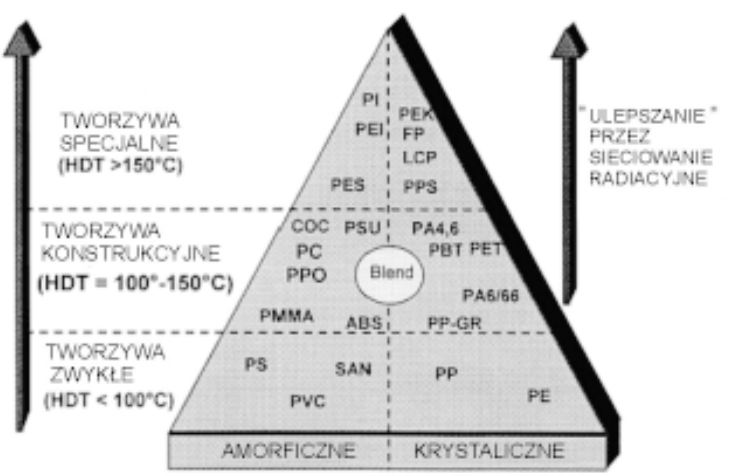
Rysunek 7. Wytrzymałość na zrywanie gumy sieciowanej różnymi metodami [23]

Wstępny proces technologiczny zapewnia jedynie stabilność elementów opony surowej, a proces wulkanizacji jest doprowadzany do końca przez zastosowanie w dalszym etapie procesu termicznego wykorzystującego obecną w półprodukcie siarkę. Podobne rezultaty sieciowania wstępnego poprzez tworzenie wiązań –C–C– można uzyskać stosując nadtlenek wodoru, jednakże proces z dodatkiem reagenta chemicznego biegnie aż do jego całkowitego wyczerpania, podczas gdy proces sieciowania przy użyciu promieniowania jonizującego można kontrolować przez odpowiedni dobór czasu oddziaływania fizycznego bodźca zewnętrznego, co zapewnia lepsze

możliwości elastycznego doboru optymalnych parametrów prowadzenia procesu. Napromieniowaniu poddaje się fragment opony służący do utrzymania we właściwej pozycji kordu stalowego wzmacniającego oponę przed jej zespoleniem z pozostałymi elementami wyrobu gotowego i wulkanizacją. W 2000 roku, w Japonii, ponad 92% opon radialnych do samochodów osobowych i ponad 70% opon do samochodów ciężarowych wyprodukowano z wykorzystaniem tej technologii [24].

Jednym z ważnych zadań dla przemysłu jest znalezienie biodegradowalnych materiałów, których wytwarzanie opiera się o wykorzystanie polimerów naturalnych, wśród nich polisacharydów. Do tej pory opracowano szereg technologii radiacyjnych, szczególnie w krajach regionu Dalekiego Wschodu i Pacyfiku, gdzie takie polimery pochodzenia morskiego są dostępne w dużych ilościach [25].

W wyniku obróbki radiacyjnej właściwości wielu tworzyw sztucznych można ulepszyć do tego stopnia, że stają się one materiałami high-tech (*high performance plastics*). Poza poprawą wytrzymałości mechanicznej, zwiększa się ich odporność na działanie podwyższonych temperatur, co ilustruje Rys. 8 [26]. Zastosowania radiacyjnej modyfikacji właściwości polimerów (zwykle z wykorzystaniem wiązki elektronów) dotyczą zarówno przygotowania mieszanek, jak i obróbki produktów gotowych.

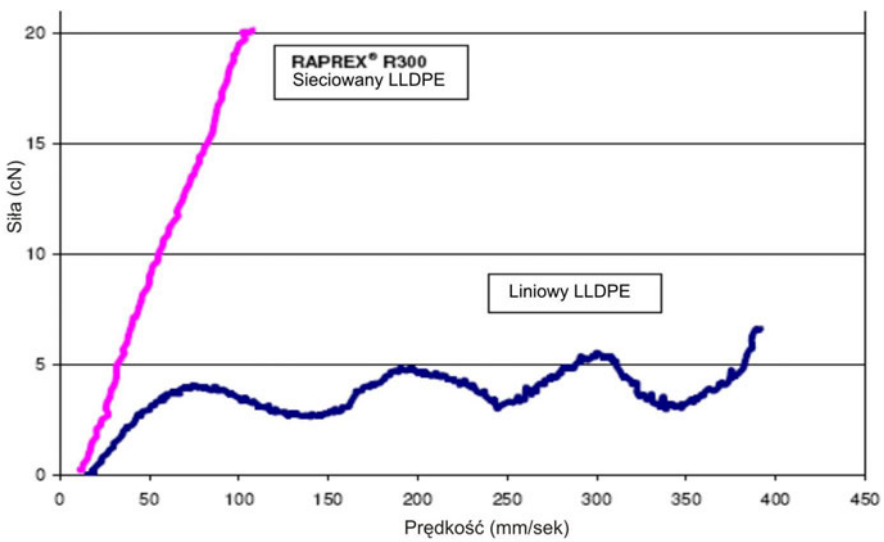


Rysunek 8. Klasyfikacja tworzyw sztucznych ze względu na ich właściwości.
polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), poli(tereftalan etylenu) (PET), poli(chlorek winylu) (PVC), poli(metakrylan metylu) (PMMA), poli(tereftalan butylenu) (PBT), terpolimer akrylonitryl/butadien/styren (ABS), poliamidy (PA), poli(tereftalan butylenu) (PBT), polisulfon (PSU), polieteroimid (PEI), polieterosulfon (PES), poli(siarczekfenylenu) (PPS), kopolimer styren/akrylonitryl (SAN), poliimidy (PI), polieteroketon (PEK), polimery ciekłokrystaliczne (LCP), cykliczny kopolimer poliolefinowy (COC), poliwęglany (PC), poli(tlenek fenylenu) (PPO), polipropylen wzmocniony włóknem szklanym (PP-GR). HDT – temperatura ugięcia.
Przedruk z [26] za zgodą wydawnictwa Elsevier

Nylon 66 jest materiałem o dużej rozciągalności i dobrych właściwościach udarowych, szeroko stosowanym przy produkcji materiałów elektrycznych i elektronicznych, m.in. wtyków i złączek, obudów, cewek, itp. Ponieważ do lutowania obwodów i przewodów coraz częściej stosowane są luty bezołowiowe, tworzywo sztuczne, na którym wykonywany jest montaż, musi wytrzymać przez 60 sekund temperaturę 260°C. Wymóg ten spełniają wypraski wyprodukowane przez zmieszanie Nylonu 66 ze środkiem sieciującym i następnie napromieniowanie wiązką elektronów. Tak otrzymane tworzywo posiada dobre właściwości do formowania, może być stosowane do montażu układów lutowanych lutem bezołowiowym. Jest ponadto odporne na działanie otwartego ognia, a jego indeks temperaturowy wynosi 104°C, co oznacza, że w tej temperaturze zarówno udarność wg Izoda, jak i wytrzymałość na rozciąganie oraz zginanie zmaleją do 50% wartości początkowej po 60 000 godzinach starzenia materiału [27].

Innym zastosowaniem obróbki radiacyjnej, związanym z przygotowaniem mieszanki o specjalnych właściwościach, jest zmiana charakterystyk reologicznych poliolefin o łańcuchach liniowych, takich jak polietylen o dużej gęstości (HDPE) i liniowy polietylen o małej gęstości (LLDPE). Tworzywa te mają dobre właściwości mechaniczne z punktu widzenia wielu zastosowań. Niekorzystnym zjawiskiem, obserwowanym podczas formowaniu płynnego stopu, jest przecienianie strugi stopionego polimeru wywołane działającym na nią w procesie wytłaczania naprężeniem stycznym. Takie zjawisko jest charakterystyczne dla będących w stanie płynnym poliolefin o łańcuchach liniowych i jest przyczyną niejednorodnej grubości wytwarzanych folii i ścianek produktów formowanych termicznie. By je wyeliminować konieczne jest stosowanie niskich szybkości przewijania przy produkcji kabli pokrywanych izolacją w wytłaczarce. W innych procesach technologicznych zjawisko to prowadzi do osiadania komórek przy produkcji pianek izolacyjnych o małej gęstości. Wysoka wytrzymałość mechaniczna płynnego stopu tworzywa w trakcie obróbki jest wymagana ze względu na szeroki zakres zmian szybkości ścinania. Podczas procesu wytłaczania do form, występujące przy obróbce materiału szybkości ścinania są nieduże, natomiast podczas pokrywania kabli i drutów izolacją, przy użyciu wytłaczarek, szybkości te są bardzo wysokie. W innych procesach, np. termicznym formowaniu, płyta z tworzywa powinna wykazywać niewielką zdolność do płynięcia przy niskich wartościach szybkości ścinania. Surowa płyta jest grzana, a po zamknięciu formy wyrób jest formowany w próżni przy wyższych szybkościach ścinania, w trakcie tego procesu w materiale nie powinny występować miejscowe zmiany jego grubości. Niekorzystnym zjawiskiem byłoby też osiadanie materiału, podobne do obserwowanego czasami przy pieczeniu ciasta w brytfannie. Firma Sterigenics, wykorzystując proces obróbki wiązką elektronów wytwarza mieszanki polietylenowe z grupy HDPE i LLDPE pozbawione wcześniej omówionych wad. Ich tworzywa wykazują dużą wytrzymałość mechaniczną w stanie płynnym, uzyskiwaną przez tworzenie rozgałęzień na długim łańcuchu poliolefin i wytworzenie struktury przestrzennej, przy czym nie następuje tu sieciowanie polimeru. Zawartość frakcji żelu

jest mniejsza od 0,4%, a więc produkt w 100% może być poddany powtórnej obróbce. Te specjalne właściwości materiału dobrze ilustruje Rys. 9 [28]. Zwykły LLDPE wykazuje niestabilność stopu lub rezonansowe zmiany grubości strugi przy szybkościach wyciągania wynoszących 70 mm/s. Wytrzymałość stopu Raprex R300 w punkcie zerwania (70 mm/sek.) jest trzykrotnie większa od uzyskiwanej dla polimeru liniowego, a zatem, jest znacznie lepszym tworzywem stosowanym do produkcji folii i pianek. Uzyskiwany produkt charakteryzuje się stałą grubością, a w przypadku pianek – lepszą trwałością pęcherzyków [29].



Rysunek 9. Porównanie wytrzymałości na zerwanie stopu płynnego LLDPE, o budowie liniowej (R-300 Control) i przestrzennej (R -300 A). R -300A jest produkowany na drodze modyfikacji radiacyjnej polimeru. Przedruk z [28] za zgodą Sterigenics

Z ekonomicznego punktu widzenia największe zastosowanie w praktyce znalazło radiacyjne sieciowanie polimerów termoplastycznych. Usieciowane polimery nie topią się, wytrzymują wyższe temperatury, posiadają lepszą stabilność kształtu, większą odporność na rozpuszczalniki i lepszą odporność na starzenie, dzięki czemu można zmniejszyć grubość izolacji na kablach i zwiększyć wytrzymałość rur typu XLPE (rury plastikowe z wkładką metalową) do gorącej wody, stosowanych w instalacjach wodociągowych i ogrzewania podłogowego [30]. Zwykłe rury, nie poddane procesowi sieciowania, wykazują stabilność w temperaturach niższych od 70°C. Rury sieciowane wykazują dobre, stabilne właściwości mechaniczne nawet w temperaturach sięgających 110°C [31–33]. Innym sieciowanym radiacyjnie materiałem jest izolacja na kablach i przewodach [34].

Przy zastosowaniu technologii radiacyjnych wytwarzane są wyroby polimerowe z pamięcią kształtu. Kształtki o takich właściwościach, po podgrzaniu zaciskają się

na przedmiocie i służą jako izolacje elektryczne, montażowe i antykorozyjne [35]. Polietylen, podobnie jak inne poliolefiny, napromieniowany wysokoenergetycznymi elektronami ulega sieciowaniu. Usieciowany materiał, po podgrzaniu do temperatury powyżej punktu topnienia fazy krystalicznej, wykazuje dużą elastyczność, umożliwiającą jego rozciągnięcie. Ochłodzenie materiału w stanie rozciągniętym pozwala na „zamrożenie" aktualnego kształtu. Powtórne podgrzanie rury, taśmy lub folii powoduje skurczenie się do pierwotnych wymiarów. Właściwość ta nosi nazwę „pamięci kształtu" i jest wykorzystywana do produkcji materiałów termokurczliwych (rurki, taśmy, folie), wykazujących ponadto wysoką odporność na działanie czynników chemicznych, atmosferycznych i biologicznych. Materiały termokurczliwe mogą być stosowane w temperaturach od –70°C do +120°C, ale znoszą udary cieplne do 250°C [36, 37].

Przez przesłonięcie metalową osłoną można spowodować, że część sieciowanego obiektu będzie sztywna a część pozostanie elastyczna (np. osłony dźwigni zmiany biegów lub rury łączące wlew paliwa ze zbiornikiem na paliwo). Technologia ta wykorzystywana jest szeroko w przemyśle samochodowym [38].

Kolejnym przykładem zastosowania techniki radiacyjnej jest wytwarzanie opatrunków hydrożelowych, których proces produkcji polega na sieciowaniu polimerów rozpuszczalnych w wodzie [39]. Typowy opatrunek hydrożelowy jest wodną kompozycją naturalnych i syntetycznych polimerów, takich jak: poliwinylopirolidon, glikol polietylenowy i agar, poddaną napromieniowaniu wiązką elektronów, która powoduje sieciowanie łańcuchów polimerowych oraz zapewnia sterylność opatrunku [40]. Istnieją ponadto opatrunki z domieszką biobójczego chitozanu degradowanego radiacyjnie, który poprawia medyczną skuteczność działania produktu [41, 42].

Wreszcie, w oparciu o szczepienie radiacyjne są produkowane membrany jonowymienne do baterii pastylkowych [43].

3.2. RADIACYJNA MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW NIEORGANICZNYCH

Napromieniowanie przy użyciu wiązki elektronów ma na celu uzyskanie optymalnych czasów przełączania krzemowych tranzystorów mocy przez zmniejszanie czasu życia nośników mniejszościowych. Uzyskany rezultat jest podobny jak w przypadku domieszkowania struktury silikonowej złotem lub platyną. Obróbce radiacyjnej poddawane są liczne urządzenia, m.in. tyrystory wyłączalne prądem bramki (GTO), tyrystory triodowe blokujące wstecznie (SCR), tranzystory bipolarne (BTJ).

Własności materiału po napromieniowaniu zależą od dawki pochłoniętej, a defekty wytworzone metodą radiacyjną w matrycy silikonowej trwają przez 40 lat, jeśli temperatura urządzenia nie przekroczy 125°C. Obróbce radiacyjnej są poddawane metalizowane płytki lub kompletne struktury tak, aby po zmierzeniu parame-

trów prądowych była możliwa ich ewentualna korekta poprzez wygrzewanie elementu w odpowiedniej temperaturze [44].

Wartość kamieni półszlachetnych zależy od czystości ich barwy. Jedną z teorii tłumaczących pochodzenie barw, zresztą podobną do teorii półprzewodników (poza barwą wynikającą z obecności naturalnych domieszek mineralnych), jest teoria centrów barwnych. Ubytek elektronu prowadzi do utworzenia centrum typu dziura, a nadmiar – do centrum nadmiarowego. Przez napromieniowanie jest możliwe np. nadanie barwy bezbarwnemu topazowi [45]. Powszechna jest radiacyjno-termiczna obróbka diamentów, kamieni półszlachetnych i pereł.

3.3. ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W SYNTEZIE NANOMATERIAŁÓW

Nanotechnologia jest jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki i techniki. W ciągu najbliższego ćwierćwiecza będzie odgrywała wiodącą rolę w rozwoju inżynierii materiałowej, elektroniki, medycyny, chemii i inżynierii procesowej. Promieniowanie jonizujące znalazło się wśród technik najwcześniej zastosowanych w wytwarzaniu nanostruktur, a aranżacja stężenia i położenia atomów oraz jonów w materiale przy użyciu wiązki elektronów czy jonów jest stosowana od wielu lat. W przeszłości chemia radiacyjna, tak jak i inne działy chemii, zajmowała się reakcjami chemicznymi w całej objętości materiału. Obecnie zainteresowanie badaczy i technologów skupia się na bardziej precyzyjnej, przestrzennej, w tym także strukturalnej modyfikacji materiałów. Podstawą nanotechnologii jest możliwość wytwarzania pożądanych struktur z dokładnością rzędu 10–100 nanometrów. Przykładem techniki wykorzystującej promieniowanie są metody obróbki powierzchniowej, gdzie mały, zależny od energii zasięg elektronów okazuje się być zaletą. Wykorzystuje się ją przy produkcji membran trekowych, kompozytów, czy też systemów kontrolowanego uwalniana leków. Wiązka elektronów o niskiej energii (rzędu dziesiątek keV) jest wykorzystywana w litografii. Technika ta polega na wykorzystaniu degradacji lub sieciowania polimerów na matrycy, tak aby po zastosowaniu rozpuszczalnika było możliwe usunięcie zdegradowanych lub nieusieciowanych cząsteczek polimeru i przygotowanie odpowiednich struktur przewodzących [46].

Technika radiacyjna jest wykorzystywana do wytwarzania na drodze redukcji struktur metalicznych wbudowywanych np. w kompozyty czy też żele. Ponieważ w trakcie radiolizy wody wytwarzany jest rodnik utleniający $^{\bullet}OH$ i elektron uwodniony o zdolnościach redukujących e^{-}_{aq}, konieczne jest zapewnienie środowiska o zdolnościach redukujących. Można to uzyskać przez przekształcenie rodników $^{\bullet}OH$ w rodniki redukujące przy zastosowaniu organicznych wymiataczy, takich jak alkohole, jony kwasu mrówkowego itp. Oderwanie atomu wodoru przez rodnik wodorotlenowy prowadzi do wytworzenia reaktywnych indywiduów o właściwościach redukujących.

$$H_2O \wedge\!\!\!\vee\!\!\!\wedge \rightarrow e^-_{aq}, H, {}^{\bullet}OH, H_2, H_2O_2 \quad (18)$$

$${}^{\bullet}OH + RCH_2OH \rightarrow RC^{\bullet}HOH + H_2O \quad (19)$$

$$RC^{\bullet}HOH + M(I) \rightarrow (M)n + RCH_2OH \text{ (gdzie M jest metalem)} \quad (20)$$

$$ne^-_{aq} + M(I) \rightarrow (M)n \quad (21)$$

Zastosowanie radiolitycznej techniki generowania klastrów metalicznych ma tę zaletę, że umożliwa dokładną kontrolę wzrostu tych struktur przez odpowiedni dobór szybkości dawkowania.

Technikę tę zastosowano do wytwarzania różnorakich struktur półprzewodnikowych i tworzenia nanometrycznych klastrów srebra w hydrożelach [47]. Podobne struktury mogą być tworzone na włóknach [48].

Główne zastosowania promieniowania jonizującego w zakresie nanomateriałów dotyczą zatem wytwarzania kompozytów, nanostruktur oraz – z wykorzystaniem membran trekowych – nanorurek i nanodrutów [49].

4. ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Ostatnie lata przyniosły szybko postępującą degradację środowiska przyrodniczego oraz zubożenie źródeł zasobów naturalnych. Jednym z wielkich problemów związanych z przemysłową i komunalną aktywnością człowieka jest emisja zanieczyszczeń i gazów cieplarnianych podczas spalania paliw kopalnych. Poza takimi związkami, jak tlenki azotu, siarki i węgla, do atmosfery emitowane są lotne zanieczyszczenia organiczne. Obserwuje się zjawiska zwane kwaśnym deszczem, smogiem, efektem cieplarnianym, następuje niszczenie warstwy ozonowej.

Innym problemem jest zanieczyszczenie i brak źródeł czystej wody. Wody powierzchniowe i gruntowe są zanieczyszczone substancjami zawartymi w ściekach przemysłowych i komunalnych.

Duże potencjalne możliwości dotyczą zastosowania w ochronie środowiska technologii radiacyjnych [50], szczególnie z wykorzystaniem akceleratorów elektronów [51, 52].

4.1. RADIACYJNE USUWANIE SO_2 I NO_X Z GAZÓW ODLOTOWYCH

Podczas spalania paliw kopalnych w energetyce i hutnictwie do atmosfery emitowane są tlenki siarki i azotu oraz inne zanieczyszczenia [53]. Usunięcie tych zanieczyszczeń metodami konwencjonalnymi wymaga stosowania skomplikowanych instalacji. Najczęściej do usuwania kwaśnych gazów stosowane jest połączenie mokrej metody wapiennej odsiarczania gazów i selektywnej redukcji katalitycznej dla usu-

nięcia tlenków azotu. Są to kosztowne i skomplikowane procesy chemiczne, prowadzące ponadto do powstawania wielu odpadów (gips, ścieki, zużyty katalizator).

Technologia, w której do wywołania reakcji chemicznych w gazie wykorzystuje się wysokoenergetyczne elektrony, pozwala na jednoczesne usuwanie ditlenku siarki (SO_2) i tlenków azotu (NO_x). Powstający w wyniku neutralizacji wytworzonych kwasów amoniakiem produkt stały, jest wykorzystywany do produkcji nawozów sztucznych. Technologia ta jest zatem technologią bezodpadową.

W procesie spalania jest wykorzystywany tlen z powietrza, dlatego też głównymi składnikami gazów spalinowych są N_2, O_2, H_2O i CO_2. Gazowe zanieczyszczenia nieorganiczne, np. SO_x i NO_x występują w nich w znacznie niższych stężeniach (rzędu ppm). Przy spalaniu węgla emitowane są głównie ditlenek siarki SO_2 i mało reaktywny tlenek azotu NO. W procesie oczyszczania gazów stosuje się akceleratory elektronów o energii rzędu 700–1000 keV. Wiązka elektronów emitowanych z akceleratora jest wprowadzana poprzez układ dwu „okien" wykonanych z cienkiej folii tytanowej do strumienia oczyszczanych gazów. W układzie dwu „okien: jedna folia zamyka układ próżniowy akceleratora, druga jest umocowana na cylindrycznym lub prostokątnym zbiorniku, przez który przepływa gaz. Na wlocie do zbiornika stanowiącego naczynie reakcyjne dodawany jest reagent, najczęściej amoniak. Szybkie, pierwotne elektrony ulegają spowolnieniu w gazie, a wytworzone w tym procesie elektrony wtórne odgrywają ważną rolę w ogólnym etapie przekazania energii. Energia wiązki elektronów jest absorbowana przez poszczególne składniki mieszaniny w sposób proporcjonalny do ich ułamków masowych. W wyniku oddziaływania elektronów, w mieszaninie gazowej powstają jony i rodniki, takie jak: e^-, N_2^+, N^+, O_2^+, O^+, H_2O^+, OH^+, H^+, CO_2^+, CO^+, N_2^*, O_2^*, N, O, H, $^{\bullet}OH$, i $CO^{\bullet}$.

Przy wysokim stężeniu pary wodnej rodniki o właściwościach utleniających, a mianowicie $^{\bullet}OH$ i $HO_2^{\bullet}$ oraz wzbudzone jony $O(^3P)$ są najważniejszymi produktami, z punktu widzenia rozpatrywanego procesu. Wymienione tutaj indywidua chemiczne uczestniczą w wielu reakcjach typu jon–cząsteczka, reakcjach zobojętniania, tworzeniu dimerów itp. SO_2, NO, NO_2 i NH_3 (amoniak dodany jako reagent), obecne w gazie, z uwagi na ich niskie stężenie, nie mogą konkurować z innymi składnikami mieszaniny, jeśli chodzi o udział we wspomnianych rekcjach pierwotnych, ale uczestniczą w reakcjach z rodnikami N, O, $^{\bullet}OH$ i $HO_2^{\bullet}$.

Po nawilżeniu i dodaniu amoniaku gazy przepływają do komory reakcyjnej, gdzie poddane są oddziaływaniu wiązki elektronów. Wśród licznych reakcji pośrednich utleniania NO do najważniejszych należą:

$$NO + O(^3P) + M \rightarrow NO_2 + M \tag{22}$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{23}$$

$$NO + O_3 + M \rightarrow NO_2 + O_2 + M \tag{24}$$

$$NO + HO_2^{\bullet} + M \rightarrow NO_2 + {}^{\bullet}OH + M \tag{25}$$

Po utlenieniu NO, NO_2 w reakcji z rodnikiem $^{\bullet}OH$ tworzy kwas azotowy, zgodnie z reakcją:

$$NO_2 + {}^{\bullet}OH + M \rightarrow HNO_3 + M \tag{26}$$

HNO_3 wytworzony w postaci aerozolu reaguje z NH_3 tworząc azotan amonowy:

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \tag{27}$$

W pewnej części (do 10%), w obecności amoniaku, NO jest redukowane do azotu atmosferycznego, wg reakcji;

$$NO + {}^{\bullet}NH_2 \rightarrow N_2 + H_2O \tag{28}$$

$$NO + NH^{\bullet} \rightarrow N_2 + {}^{\bullet}OH \tag{29}$$

Podobnie w przypadku utleniania SO_2: w zależności od warunków prowadzenia procesu można zapisać wiele reakcji i je podzielić na dwie grupy: reakcje chemiczne wynikające z reaktywności składników mieszaniny i reakcje radiacyjne, generowane przez wspomniane wcześniej reaktywne indywidua wytworzone w mieszaninie gazowej. Również w tych reakcjach ważną rolę spełnia rodnik wodorotlenowy powodujący utlenienie SO_2:

$$SO_2 + {}^{\bullet}OH + M \rightarrow HSO_3 + M \tag{30}$$

W następnych etapach HSO_3, w obecności amoniaku, tworzy siarczan amonowy:

$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \tag{31}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \tag{32}$$

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \tag{33}$$

Klasyczne reakcje chemiczne odpowiedzialne za powstawanie siarczanu amonowego to:

$$SO_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_3)_2SO_2 \tag{34}$$

$$(NH_3)_2SO_2 \xrightarrow{O_2,\, H_2O} (NH_4)_2SO_4 \tag{35}$$

Należy zauważyć, że utleniająca atmosfera istniejąca w komorze reakcyjnej sprzyja przebiegowi reakcji (35); całkowita wydajność procesu jest zatem sumą wydajności reakcji cząstkowych:

$$\eta_{SO_2} = \eta_1(\phi, \alpha_{NH_3}, T) + \eta_2(D, \alpha_{NH_3}, T) \tag{36}$$

Wydajność obu reakcji (indukowanej przez promieniowanie jonizujące i będącej „klasyczną" reakcją chemiczną) zależy od temperatury T i ilości dodanego amo-

niaku względem wartości stechiometrycznej α_{NH_3}. Wydajność tych reakcji zależy również od wilgotności gazu ϕ. Wytworzony aerozol, będący mieszaniną siarczanu i azotanu amonu, który może być wydzielony w tradycyjnym urządzeniu odpylającym, jest stosowany do produkcji mieszanek nawozowych [54]. Po serii badań laboratoryjnych i pilotowych [55] technologia została wdrożona w skali przemysłowej [56]. Instalacja składa się z czterech głównych węzłów, w których realizowane są kolejne etapy procesu:

- kondycjonowanie gazów spalinowych,
- przygotowanie i dozowanie reagenta – amoniaku,
- układ reakcyjny,
- odbiór i magazynowanie produktu ubocznego.

Maksymalna sprawność instalacji dochodzi do 95% w przypadku usuwania SO_2 i 70% w przypadku usuwania NO_x. W idealnych warunkach obserwowane są nawet wyższe efektywności usuwania zanieczyszczeń (odpowiednio do 98 i 78%), jednak na ogół praca instalacji optymalizowana jest do bieżących potrzeb wynikających z norm emisji i w praktyce utrzymywane są niższe wartości tych parametrów, co pozwala na zminimalizowanie zużycia energii elektrycznej i niezbędnych do prowadzenia procesu surowców. Sterowanie wszystkich systemów instalacji odbywa się za pomocą centralnego systemu komputerowego. Produkt uboczny, powstający w procesie oczyszczania spalin, jest cennym nawozem sztucznym zawierającym dwa główne składniki odżywcze dla roślin – azot i siarkę. Wobec obserwowanego ostatnio deficytu siarki w glebie, obecność łatwo przyswajalnej siarki w nawozie podwyższa jego wartość. Produkt zawiera azot całkowity w ilości 24–27% wagowych, w tym około 20% azotu amonowego. Są to parametry zgodne z normą dla tego typu nawozów. Jego czystość jest lepsza niż w przypadku nawozów sztucznych pochodzących ze źródeł tradycyjnych (koksownie, produkcja kaprolaktamu). Wynika z tego, że produkt uboczny może być stosowany w celach nawożenia samodzielnie lub jako substrat do tworzenia mieszanek nawozowych, oraz że całość powstającego produktu ubocznego trafia do producenta nawozów sztucznych jako komponent dobrej jakości i jest wykorzystywana do produkcji mieszanek typu NPKS. Dotychczasowe doświadczenia potwierdzają przydatność tej technologii do zastosowania na skalę przemysłową. Dalszego usprawnienia wymagają akceleratory, a prace w tym kierunku są już prowadzone.

4.2. RADIACYJNA DEGRADACJA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W STRUMIENIACH GAZOWYCH

Spalanie paliw kopalnych pozostaje dalej główną metodą wytwarzania energii elektrycznej i cieplnej. Rozwijane są też technologie jednoczesnego spalania w kotłach energetycznych węgla i stałych odpadów komunalnych oraz osadów ściekowych. Podobne procesy termiczne wykorzystują spalarnie śmieci komunalnych, hutnictwo i inne gałęzie przemysłu. Niestety, w procesach spalania emitowanych jest

do środowiska wiele zanieczyszczeń. Poza tlenkami azotu i siarki, pyłem lotnym (zawierającym cząstki o średnicach mniejszych od 10 i 2,5 mikronów, oznaczane odpowiednio jako PM 10 i PM 2,5), do atmosfery trafia rtęć i tzw. lotne zanieczyszczenia organiczne (ang. *Volatile Organic Pollutants*, VOC). Wśród lotnych zanieczyszczeń organicznych można wyróżnić trwałe związki organiczne (ang. *Persistent Organic Pollutants*, POP) i wielopierścieniowe związki organiczne (ang. *Polyaromatic Hydrocarbons*, PAH). Przy spalaniu śmieci, w których zawsze znajdują się związki chloru i miedź katalizująca proces syntezy, powstają dioksyny. POP są trwałe, w środowisku pozostają przez wiele lat i mogą się wbudowywać w ogniwa łańcucha pokarmowego, szereg z nich ma właściwości kancerogenne. Wiele związków organicznych emitowanych w procesach spalania potęguje efekt cieplarniany, a chlorowcopochodne związków organicznych niszczą ozonową warstwę ochronną Ziemi. Poszukiwane są metody zintegrowane, w których w jednakowym stopniu są redukowane wszystkie wcześniej wymienione zanieczyszczenia gazowe. Do metod takich należy metoda wykorzystująca wiązkę elektronów z akceleratora. Już wstępne badania wykazały, że zanieczyszczenia organiczne są degradowane w znacznym stopniu.

Początkowe reakcje związane z tworzeniem wolnych rodników i jonów w mieszaninie gazowej są identyczne z zapisanymi wcześniej (1–4). Następnie wolne rodniki atakują wiązania w alifatycznych lub aromatycznych węglowodorach powodując ich rozrywanie.

W przypadku chlorowcopochodnych związków organicznych, np. chloroetylenu, następuje przyłączenie elektronu i dysocjacja związku z wytworzeniem Cl^- [57]. Ważną rolę w dekompozycji lotnego zanieczyszczenia organicznego (VOC) odgrywają reakcje wolnorodnikowe z rodnikami Cl i OH.

W przypadku węglowodorów aromatycznych, rozkład VOC następuje poprzez następujące fazy:

<u>Reakcje przekazania ładunku</u>:

$$M^+ + RH = M + RH^+, \tag{37}$$

gdzie RH oznacza VOC, np. benzen albo jeden z węglowodorów poliaromatycznych (PAH).

Ponieważ RH posiada niższą energię jonizacji (9,24 eV dla benzenu i < 10 eV dla węglowodorów z grupy PAH), większość z wytworzonych pierwotnych kationów (o energii > 11 eV) spowoduje dekompozycję części VOC na drodze szybkich reakcji przekazania ładunku..

<u>Reakcje rodniki-cząsteczki obojętne</u>:

Rodniki wodorotlenowe odgrywają ważną rolę w reakcjach dekompozycji VOC szczególnie wtedy, kiedy stężenie pary wodnej w mieszaninie gazowej przekracza 10%. Reakcje wywołane przez te rodniki mogą przebiegać według dwu mechanizmów:

a) Przyłączenie rodnika do pierścienia aromatycznego (np. toluenu):

$$^{\bullet}OH + C_6H_5CH_3 = {}^{\bullet}R_1 \tag{38}$$

b) Oderwanie atomu wodoru (w związku aromatycznym z podstawnikiem alkilowym) lub podstawienie atomu wodoru (w przypadku benzenu, naftalenu i wyższych PAH):

$$C_6H_5CH_3 + {}^{\bullet}OH = {}^{\bullet}R_2 + H_2O \text{ (oderwanie atomu wodoru)} \tag{39}$$

$$C_6H_6 + {}^{\bullet}OH = C_6H_5OH + H \text{ (podstawienie atomu wodoru)} \tag{40}$$

Wytworzone rodniki ($^{\bullet}R_1$, $^{\bullet}R_2$) wchodzą w reakcje o skomplikowanym mechanizmie, takim jak przyłączanie O_2, dysocjacja adduktu z wytworzeniem atomu tlenu, tworzenie związków aromatycznych z podstawnikami -CHO (-aldehydy) i -OH (-ole), oraz produktów rozerwania pierścienia:

$$^{\bullet}R\ (^{\bullet}R_1, {}^{\bullet}R_2) + O_2 = {}^{\bullet}RO_2 \tag{41}$$

$$2{}^{\bullet}RO_2 = 2{}^{\bullet}RO + O_2 \tag{42}$$

$$^{\bullet}RO_2 + NO = {}^{\bullet}RO + NO_2 \tag{43}$$

$$^{\bullet}RO + O_2 = HO_2^{\bullet} + \text{produkty (aromatyczne –CHO, –OH)} \tag{44}$$

$$^{\bullet}RO \rightarrow \text{produkty alifatyczne} \tag{45}$$

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, uzyskano 80% destrukcję dioksyn obecnych w gazach ze spalania odpadów komunalnych. Mechanizm jest podobny do prezentowanego powyżej i polega na oderwaniu atomu chloru, otworzeniu pierścienia aromatycznego i zerwaniu wiązania eterowego [58]. Podobne rezultaty uzyskano dla innych wybranych związków organicznych [59, 60].

4.3. RADIACYJNA UTYLIZACJA CO_2

Emitowany w procesach spalania dwutlenek węgla jest jednym z gazów wywołujących efekt cieplarniany. Poszukiwane są metody sekwestracji i wykorzystania tego gazu. Jedna z propozycji, przedstawiona przez Getoffa [61], dotyczy wytwarzania kwasów karboksylowych po absorpcji dwutlenku węgla w roztworach wodnych:

$$CO_2 + e^-_{aq} \rightarrow {}^{*}COO^- \tag{46}$$

$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \tag{47}$$

$$^{*}COO^- + R^{\bullet} \rightarrow RCOO^- \tag{48}$$

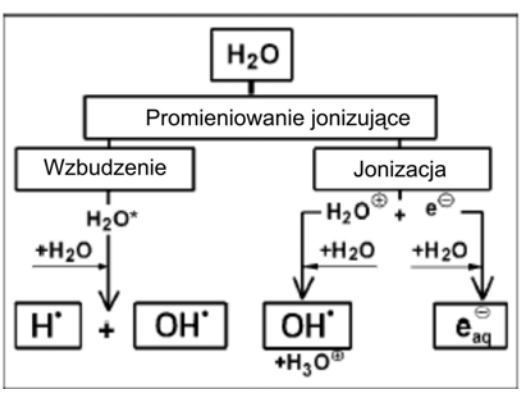
W reakcji tej $^{*}COO^{-}$ jest reaktywnym indywiduum przejściowym. Reakcje są wykorzystywane w procesach karboksylacji amin, wytwarzania kwasu salicylowego z fenolu oraz kwasu maleinowego z kwasu octowego.

4.4. RADIACYJNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

Innym wykorzystaniem wiązki elektronów jest oczyszczanie ścieków w procesie chemiczno-jonizacyjno-biologicznym. Jest to proces, w którym nie są stosowane dodatki chemiczne, a opiera się on o wytwarzanie krótko żyjących reaktywnych indywiduów, wg schematu przedstawionego na Rys. 10 [13] z wydajnością podaną przy poniższym równaniu:

$$H_2O \rightarrow e^{-}_{aq}, {}^{\bullet}H, {}^{\bullet}OH, HO_2^{\bullet}, H_2O_2, H_2 \tag{49}$$

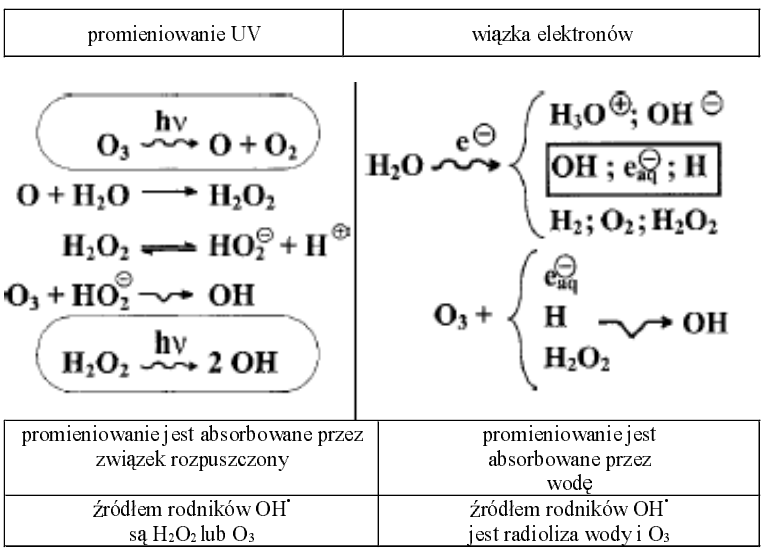
z wydajnością radiacyjną (G) odpowiednio 0,28 (e^{-}_{aq}); 0,062 (H); 0,28 (OH); 0,072 (H_2O_2); w jednostkach μmol/J. Produkty te są niezwykle reaktywne i reagują z molekułami zanieczyszczeń w czasach krótszych od 1 mikrosekundy [62].



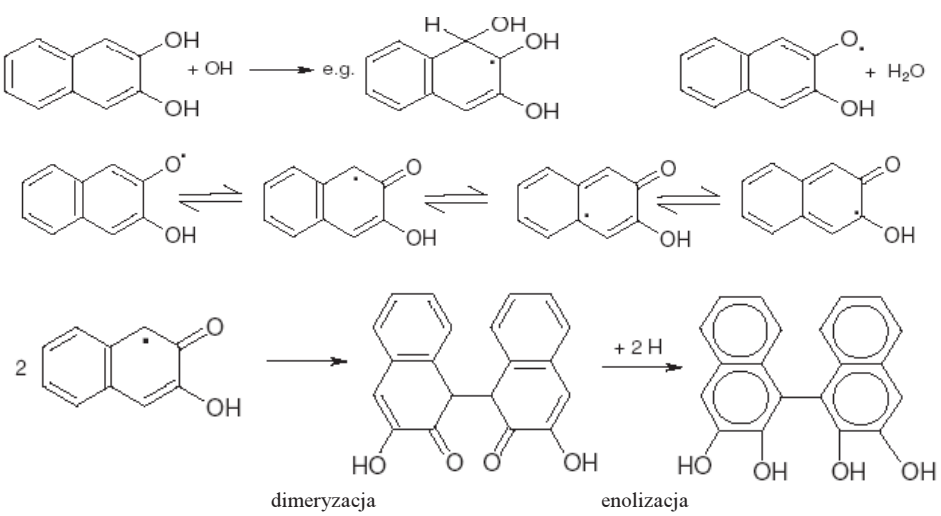
Rysunek 10. Mechanizm procesu radiolizy wody [62]

Należy podkreślić, że reaktywność poszczególnych produktów radiolizy wody ma różny charakter. Nadtlenek wodoru H_2O_2 i wolne rodniki ${}^{\bullet}OH$ i $HO_2^{\bullet}$ są silnymi utleniaczami, podczas gdy atom H i uwodniony elektron e^{-}_{aq} mają właściwości redukujące. Proces rozkładu ma inny mechanizm od opisywanego dla promieniowania UV, w przypadku promieniowania świetlnego, kwanty tego promieniowania są głównie absorbowane przez cząsteczki substancji rozpuszczonej. Energia promieniowania jonizującego jest pochłaniana przez wszystkie składniki mieszaniny w części proporcjonalnej do ich stężenia masowego, a więc w omawianym przypadku – przez wodę. Wydajność obydwu procesów można poprawić przez dodanie ozonu; w tym przypadku stężenie rodników ${}^{\bullet}OH$ będzie znacznie większe, z uwagi na dwa źródła ich

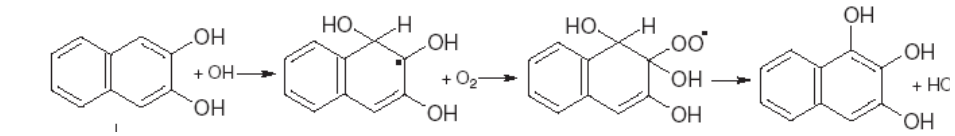
powstawania, co ilustruje Rys. 11 [63]. Mechanizmy degradacji związków chemicznych przy użyciu promieniowania jonizującego są procesami niezwykle skomplikowanymi – przykładowo najbardziej prawdopodobny mechanizm rozkładu 2,3-dihydroksynaftalenu przedstawia Rys.12 [64].



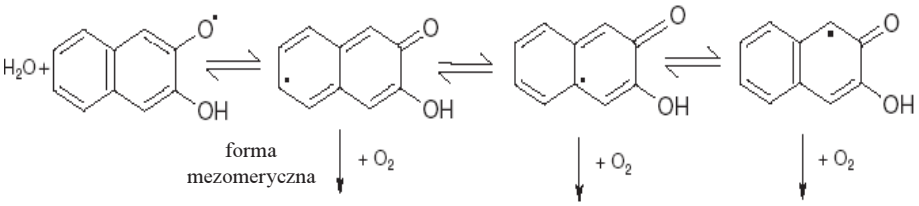
Rysunek 11. Mechanizm oddziaływnia promieniowania UV i wiązki elektronów na roztwory wodne, bez i w obecności ozonu [63]



Rysunek 12. Prawdopodobny mechanizm rozkładu 2,3-dihydroksynaftalenu.
Przedruk z [64] za zgodą wydanictwa Elsevier

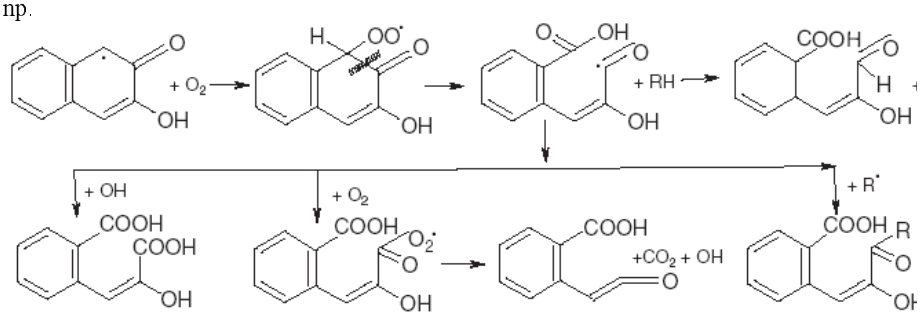


lub →

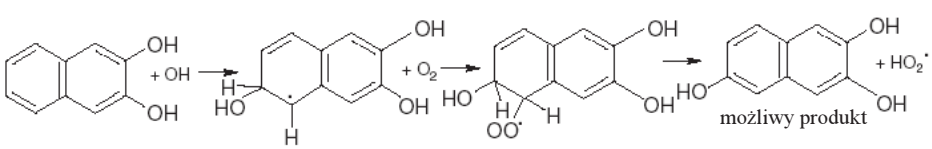


tworzenie aldehydów lub kwasów karboksylowych w procesie rozrywania pierścieni

np.

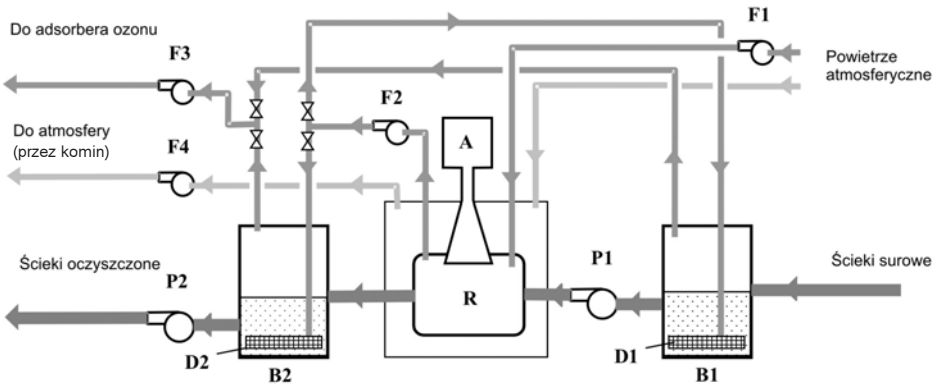


inna możliwa droga oddziaływania rodnika OH•:



Rysunek 12. Ciąg dalszy

Duża liczba substancji, m.in. silne środki powierzchniowoczynne, lignina, pestycydy itp. nie są degradowane w procesie biologicznym. Wstępna obróbka radiacyjna poprawia ich biodegradowalność: zwykle nieduża dawka (rzędu 1~2 kGy) jest wystarczająca, aby osiągnąć ten cel [65]. Zastosowanie akceleratora prowadzi do zmniejszenia zużycia chemikaliów, zapewnia mikrobiologiczne bezpieczeństwo ścieków i pozwala na rozkład substancji nie podlegających degradacji biologicznej. W Korei Południowej uruchomiono instalację przemysłową do obróbki radiacyjnej ścieków o wydajności 10 000 m^3/dobę. Schemat instalacji koreańskiej [66] przedstawia Rys. 13.



Rysunek 13. Uproszczony schemat instalacji przemysłowej do oczyszczania ścieków w Daegu, Korea Południowa [66]. F1–F4 – wentylatory, P1–P2 – pompy, D1 i D2 – dyfuzory, A – akcelerator, R – zbiornik reakcyjny, B1 i B2 – zbiorniki buforowe

Należy podkreślić, że z uwagi na powstawanie wielu produktów ubocznych o różnej toksyczności, najkorzystniej jest oceniać efektywność radiacyjnego rozkładu wody przez zastosowanie testów toksyczności. Dotyczy to zresztą wszystkich technologii zaliczonych do grupy technologii pogłębionego utleniania (ozon, UV, UV + TiO_2, itp.).

PODSUMOWANIE

Chemia radiacyjna stała się podstawą wielu technologii modyfikacji materiałów, w szczególności polimerów. Najczęściej wykorzystywanymi w praktyce przemysłowej źródłami promieniowania jonizującego są akceleratory elektronów. Technologie radiacyjne, szczególnie te wykorzystujące akceleratory elektronów jako źródła promieniowania jonizującego, znalazły też zastosowanie w ochronie środowiska naturalnego. Szczególnie obiecujące rezultaty osiągnięto w zakresie usuwania ditlenku siarki i tlenków azotu z gazów emitowanych w procesach spalania oraz w procesach degradacji niektórych zanieczyszczeń organicznych w strumieniach gazowych i ściekach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] D.E. Harmer, D.S. Ballantine, Chem. Eng., 1971, **19**, 91.
[2] A.G. Chmielewski, M. Haji-Saeid, Rad. Phys. Chem., 2004, **71**, 16.
[3] Z. Zimek, L. Waliś, A.G. Chmielewski, Rad. Phys. Chem., 1993, **42(1-3)**, 571.
[4] Z. Zimek, H. Rzewuski, W. Migdał, Nukleonika, 1995, **40 (3)**, 93.
[5] W. Migdał, L. Waliś, A.G. Chmielewski, Rad. Phys. Chem., 1993, **42**, 576.
[6] A.G. Chmielewski, W. Migdał, Nukleonika, 2005, **50(4)**, 179.

[7] A.G. Chmielewski, C.M. Kang, C.S. Kang, J.L. Vujic, *Radiation Technology*, Seoul National University Press, 2006, s. 274.
[8] M.A.J. Rogers Ed., *Radiation chemistry*, VCh, Berlin, 1987.
[9] Z.P. Zagórski, Rad. Phys. Chem. 1999, **56**, 559.
[10] Emerging applications of radiation processing. TECDOC-1386, IAEA, 2004, Vienna, Austria.
[11] Industrial gamma irradiators, IAEA, 2005, Vienna, Austria, ISBN 83-909690-6-8
[12] Z. Zimek, A.G. Chmielewski, Nukleonika, 1993, **38(2)**, 3.
[13] W. Migdał, K. Malec-Czechowska, B. Owczarczyk, Nukleonika, 1996, **4(1)**, 57.
[14] S.F. Stichelbaut, J.-L. Bol, M.R. Cleland, O. Gregoire, A.S. Herer, Y. Jongen, B. Mullier, Rad. Phys. Chem. 2004, **71 (1-2)**, 291.
[15] A. Chapiro, *Radiation Effects in Polymers, Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Ltd., 2004, NY.
[16] A.G. Chmielewski, M. Haji-Saeid, A. Shamshad, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res, 2005, **B 236**, 44.
[17] Z.P. Zagórski, Rad. Phys. Chem. 2002, **63** , 9.
[18] Y. Tabata, S. Ikeda, A. Oshima, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2001, **B 185**, 169.
[19] N. Pekel, F. Yoshii, T. Kume, O. Gueven, Carbohydrate polym., 2004, **55(2)**, 139.
[20] J. Bojarski, G. Strzelczak-Burlińska, Z. Zimek, Polimery, 1997, **42(3)**, 189.
[21] M.M. Nasef, El-Sayed A. Hegazy, Prog. Polym. Sci., 2004, **29(6)**, 499.
[22] A. Bhattacharya, B.N. Misra, Prog. Polym. Sci., 29, **767**, 2004
[23] D.L. Hertz, Elastomerics, November 1984.
[24] B. Fei, R.A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, J. Appl. Polym. Sc., 2000, **78**, 278.
[25] IAEA, Radiation processing of polysaccharides. TECDOC-1422, Vienna , Austria, 2004.
[26] J. Gehring, Rad. Phys. Chem., 2000, **57**, 361.
[27] Sh. Okabe, Sh. Nishikawa, H. Hayami, M. Nakabayashi and Y. Emoto, SEI Technical Review, 2005, **59**, 48.
[28] S. Cheng, E. Phillips, Rheological Studies on Radiation Modified Polyethylene Resins, Society of Plastics Engineers (SPE) ANTEC Conference, Charlotte, May 2006. www.raprex.com.
[29] A. Blanco, Plastics Eng., 2004, **60(2)**, 12.
[30] H. Below, G. Quilitz, W. Schumann, Plastics, Rubber and Composites, 2005, **34(1)**, 34.
[31] J. Gehring, A. Zyball, Rad. Phys. Chem., 1995, **46(4-6)**, 931.
[32] M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., 2003, **B208**, 66.
[33] http://www.bgs.de
[34] http://www.studer-hard.ch
[35] http://www.vivirad.com/
[36] http://www.ichtj.waw.pl/
[37] http://www.radpol.com.pl/index.php
[38] www.pts-marketing.de
[39] J.M. Rosiak, P. Ulański, A. Rzeżnicki, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res, 1995, **B105**, 335.
[40] http://www.kikgel.com.pl/o_firmie.htm
[41] H. Yu, X. Xu, X. Chen, J. Hao, X. Jing, J. Appl. Polym. Sc., 2006, **101(4)**, 2453.
[42] L. Zhao, H. Mitomoto, N. Nagasawa, F. Yoshii, T. Kume, Carbohydrate Polym., 2003, **51**, 169.
[43] S.-H. Choi, S.-Y. Park, Y.C. Nho, Rad. Phys. Chem., 2000, **57**, 179.
[44] Z. Zimek, G. Przybytniak, I. Kałuska, Nukleonika, 2006, **51**, Suppl. 1, S129.
[45] W. Ying, G. Yong-Bao, Rad. Phys. Chem. 2002, **63(3-6)**, 223.
[46] Emerging Applications of Radiation in Nanotechnology, TECDOC - 1438, IAEA, Vienna, 2005, 239 pp.
[47] M. Kumar, L. Varshney, Lalit; S. Francis, Rad. Phys. Chem., 2005, **73(1)**, 21.

[48] A.G. Chmielewski, J. Michalik, M. Buczkowski, D.K Chmielewska, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., 2004, **B236**, 329.
[49] A.G. Chmielewski, D.K Chmielewska, J. Michalik, M.H. Sampa, Prospects and Challenges, [w:] Application of Gamma, Electron and Ion Beams in Processing of Nanomaterials, International Meeting on Radiataion and Polymers, Antalya, Turcja, 2006
[50] K. Zaman Haji Mohd Dahlan, Radiation processing, Physical Sciences, Engineering and Technology Resources, [w:] Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK, 2004, [http://www.eolss.net].
[51] A.G. Chmielewski, Application of ionizing radiation to environment protection, Nukleonika , 2005, 50(suppl.3), S17.
[52] W.J. Cooper, R.D. Curry, K.E. O'Shea (eds), *Environmental applications of ionizing radiation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
[53] A.G. Chmielewski, Environmental effects of fossil fuel combustion, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK, 2002, www.eolss.net.
[54] A.G. Chmielewski, C.M. Kang, C.S. Kang, J.L. Vujic, *Radiation Technology*, Seoul National University Press, 2006, s. 274.
[55] A.G. Chmielewski, E. Iller, Z. Zimek, J. Licki, Radiat. Phys. Chem., 1992, **40(4)**, 321.
[56] A.G. Chmielewski, J. Licki, A. Pawelec, B. Tymiński, Z. Zimek, Radiat. Phys. Chem., 2004, **71(1-2)**, 441.
[57] A.G. Chmielewski, Y.-X. Sun, S. Bulka, Z. Zimek, Radiat. Phys. Chem., 2004, **71**, 435.
[58] T. Hakoda, Decomposition Higher than 90% of the Initial Dioxin Contained in Flue Gases Using Electron Beams. JAERI press, Feb.14, 2002. http://www.jaeri.go.jp/english/press/2002/020214/).
[59] A.G. Chmielewski, A. Ostapczuk, Z. Zimek, J. Licki, K. Kubica, Radiat. Phys. Chem 2002, **63 (3-6)**, 653,.
[60] J. Licki, A.G. Chmielewski, A. Ostapczuk, Z. Zimek, VOCs removal from exhaust gases using an electron beam accelerator, in Environmental Engineering, Pawłowski, Dudzińska, Pawłowski (eds), Taylor & Francis Group, London, 355–358, 2007.
[61] N. Getoff, Radiat. Phys. Chem., 2006, **75**, 514.
[62] IAEA, Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future, TECDOC-1407, Vienna, Austria, 2004
[63] N. Getoff, Radiat. Phys. Chem., 1996, **47(4)**, 581.
[64] M. Wasiewicz, A.G. Chmielewski, N. Getoff, Radiat. Phys. Chem., 2006, **75(2)**, 201.
[65] P. Gehringer, H. Eschweiler, Rad. Phys. Chem., 2002, **65 (4-5)**, 379.
[66] B. Han, Y.R. Kim, R.A. Kim, R.A. Salimov, N.K. Kuksanov, P.I. Nemytov, Electron beam treatment of textile dyeing wastewater: Operation of pilot plant and industrial plant construction, [w:] TECDOC-1473, IAEA, Vienna, 101-110, 2005.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 marca 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

CHARAKTERYSTYKA PEPTYDÓW I BIAŁEK ZAANGAŻOWANYCH W UTRZYMYWANIE HOMEOSTAZY JONÓW MIEDZI W UKŁADZIE NERWOWYM CZŁOWIEKA

PROFILE OF PEPTIDES AND PROTEINS INVOLVED IN COPPER IONS HOMEOSTASIS IN HUMAN NERVOUS SYSTEM

Anna Komoszyńska, Zbigniew Maćkiewicz

Wydział Chemii, Zakład Chemii Polipeptydów, Uniwersytet Gdański, ul. J. Sobieskiego 18/19, 80-952 Gdańsk

Abstract
Wprowadzenie
1. hCTR1
2. Miedziowe chaperony
3. Ceruloplazmina
4. Priony
5. Rola i funkcje MT w centralnym układzie nerwowym
6. Miedziowe ATP-azy
   6.1. ATP-aza Menkesa
   6.2. Nocna ATP-aza szyszynkowa (PINA)
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

mgr Anna Komoszyńska – urodziła się w 1982 roku w Ostródzie. W roku 2003 uzyskała tytuł licencjata ochrony środowiska, pisząc pracę na temat chorób neurodegeneracyjnych w Zakładzie Chemii Polipeptydów pod opieką prof. Zbigniewa Maćkiewicza. Tytuł magistra chemii uzyskała w roku 2005. Pracę dyplomową, dotyczącą związków selenoorganicznych, wykonała w Katedrze Chemii Organicznej, pod opieką dr Jacka Ścianowskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Toruńskiego. Obecnie jest słuchaczką Studium Doktoranckiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, gdzie pracuje w Zakładzie Chemii Polipeptydów, pod kierunkiem prof. Zbigniewa Maćkiewicza, nad syntezą peptydów o specyficznych właściwościach, które mogłyby zostać wykorzystane w terapii dzieci autystycznych.

Prof. dr hab. Zbigniew Maćkiewicz – kierownik Zakładu Chemii Polipeptydów w Katedrze Syntezy Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego zajmuje się syntezą w roztworze i na nośniku stałym polipeptydów stosowanych w badaniach immunologicznych. Główne nurty pracy zespołu to: syntezy, badanie immunogenności fragmentów antygenów wirusa zapalenia wątroby typu B (HBV) oraz C (HCV) i wykorzystanie ich do opracowywania testów diagnostycznych na wykrywanie wzw typu B i C. Nowe kierunki badań to stateryna, jej analogi, krótsze warianty (SV2) i wybrane fragmenty. Związki te posłużyły do opracowania testu na ilościowe oznaczenia macierzystego polipeptydu w ślinie. Obecnie prowadzona jest ocena trwałości stateryn w różnych warunkach chemicznych i fizycznych (pH, temperatura). W ostatnich latach zespół prof. Maćkiewicza zajmuje się otrzymywaniem peptydów biologicznie czynnych i ich oddziaływaniem z kationami metali ciężkich (Cu^{2+}, Zn^{2+}) oraz chemiczną syntezą immunogennych fragmentów parahormonu (PTH) i wybranych fragmentów ludzkich białek szoku termicznego (Hsp). Prof. dr hab. Zbigniew Maćkiewicz jest autorem i współautorem 89 publikacji oraz ponad dwustu komunikatów, wypromował 6 doktorów, 4 następne prace doktorskie w przygotowaniu.

ABSTRACT

Copper is an essential metal in living organisms [1]. They all require copper as a catalytic cofactor for biological processes such as respiration [1], iron transport [2–5], oxidative stress protection [3] and pigmentation [5].

Nevertheless, exposure to the excess of copper can damage cells and organs. Copper ions and complexes can induce formation of reactive oxygen species, that can damage biomolecules including unsaturated lipids and DNA. In the past few years exciting advances have been made toward understanding how copper is transported within cells. Dysfunction of copper metabolism can lead to its excess or deficiency. Two examples of illness related to alterations in copper metabolism are Menkes and Wilson diseases [3].

The understanding of copper homeostasis has become important in clinical medicine as the metal could be involved in the pathogenesis of some neurological disorders such as Alzheimer, Parkinson or prion diseases [3, 5].

Keywords: copper, hCTR, cellular prion protein, ATP7A, ATP7B, PINA, metallothionein, ceruloplasmin

Słowa kluczowe: hCTR, prion, ATP7A, ATP7B, nocna ATP-aza szyszynkowa, metalotioneina, ceruloplazmina

WPROWADZENIE

Miedź, zaraz po żelazie, jest najbardziej rozpowszechnionym metalem w organizmie. Stanowi centra aktywne wielu enzymów, m.in. istotnych w produkcji neuroprzekaźników i neuropeptydów oraz reguluje dwukierunkowy transfer żelaza przez membrany.

Białka zapewniające bezpieczne wnikanie jonów miedzi do komórki, transport do miejsc syntezy nowych enzymów oraz wydalanie tworzą CMS – (ang. *copper metabolic system*) – system metabolizmu miedzi. Ogólna zasada organizacji tego systemu jest podobna u wszystkich organizmów eukariotycznych. CMS obejmuje integralne białka błonowe i cytozoliczne. Struktury genów tworzących CMS są w wysokim stopniu konserwatywne, a ich funkcje zostały zachowane w toku ewolucji.

Równowaga jonów miedzi w organizmie utrzymywana jest poprzez funkcjonujące tkankowo-specyficzne systemy CMS, spośród których główne centrum stanowi CMS wątroby.

CMS-y komórek poszczególnych organów różnią się między sobą pod względem kombinacji protein, składających się na dany system, poziomu ekspresji genów kodujących te proteiny oraz chronologii ich aktywacji w ontogenezie [1].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że CMS mózgu jest kompleksowym systemem kilku CMS-ów. Wniosek ten wspiera fakt, że aktywność genów odpowiedzialnych za syntezę białek zaangażowanych w przekazywanie miedzi, znacząco różni się w poszczególnych rejonach mózgu, oraz to, że neurony i komórki glejowe syntezują inne grupy białek transportujących ten pierwiastek.

Jeśli weźmiemy pod uwagę właściwości poszczególnych CMS-ów, rejony mózgu można podzielić na 3 obszary. Pierwszy obejmuje korę mózgu, jądro migdałowate, móżdżek i hipokamp; w nich stężenie miedzi oraz zawartość mRNA poszczególnych białek uczestniczących w gospodarowaniu metalem (takie jak CTR1, GPI-Cp i ATP7A) są praktycznie jednakowe, podczas gdy poziom mRNA ATP7B jest bardzo niski, ponadto nie stwierdzono obecności mRNA Cp. Drugim obszarem jest podwzgórze i przysadka mózgowa – wyspecjalizowane gruczoły neurosekrecyjne. W odróżnieniu do pierwszego obszaru, wymienione gruczoły charakteryzuje wysokie stężenie miedzi, wyraźna aktywność genów Atp7a i Atp7b oraz obecność mRNA Cp. Do trzeciego obszaru zalicza się tylko splot naczyniówkowy. Praktycznie nie zawiera on miedzi, ale charakteryzuje go najwyższy poziom mRNA wszystkich przeanalizowanych białek transportujących miedź, przy czym nie stwierdzono obecności ATP7A na błonach komórek omawianego splotu. Splot prawdopodobnie kontroluje wnikanie i wydalanie jonów miedzi w mózgu, stanowiąc w ten sposób centralny element układu odpowiedzialnego za metabolizm tego pierwiastka [1].

Pomimo intensywnych badań dotyczących transportu jonów miedzi w organizmie, jak dotąd nadal niewiele wiadomo na temat białek wiążących i transportujących ten metal w układzie nerwowym. Zważywszy, że przyczyną wielu chorób neurodegeneracyjnych są zaburzenia prawidłowego transportu wspomnianego pierwiastka, poznanie przenośników w tej części organizmu jest szczególnie istotne.

1. hCTR1

Ważną grupę białek biorących udział w transporcie miedzi stanowią chaperony. Są to niewielkie białka odpowiedzialne za bezpieczny transport jonów miedzi wewnątrz komórek, zwłaszcza do miedziozależnych enzymów, takich jak dysmutaza nadtlenkowa (SOD), oraz białek magazynujących, takich jak metalotioneina (MT) [2,3]. Zanim jednak metal dotrze do wnętrza komórki, musi najpierw zostać przekazany przez błonę komórkową. Rolę takiego właśnie przenośnika pełni białko hCTR1.

Gen hCTR1 koduje białko zbudowane ze 190 aminokwasów. Zawiera 3 błonowe domeny, rejon N-końca zlokalizowany jest zewnątrzkomórkowo, podczas gdy C-koniec znajduje się w cytozolu [2, 4]. Rejon *N*-końca zarówno w CTR-ach ludzi, jak i myszy i szczurów, zawiera oligosacharyd, jednak nie stwierdzono, aby ten fragment wpływał na funkcje tego białka jako przenośnika [2, 4]. Wspomniany rejon zawiera dwie domeny bogate w reszty histydyny oraz dwa motywy metioninowe: MXM i MXXM [2]. Wg innych źródeł, motywy metioninowe mogą również przyjmować postać MXMXXM oraz MMMMXM. Bogate w metioninę sekwencje obecne są również w części graniczącej z zewnątrzkomórkowym segmentem białka [4]. Metioninowe i histydynowe reszty pełnią prawdopodobnie funkcje ligandów miedzi [2]. hCTR1 zawiera także dwie reszty cysteinowe (Cys-161, Cys-189), jednak żadna z nich nie odgrywa roli w wychwytywaniu metalu [4].

Opisana struktura jest zgodna z proponowaną rolą hCTR1-a jako przenośnika miedzi [2]. Chociaż do tej pory nie ma danych eksperymentalnych, potwierdzających, że właśnie te fragmenty odpowiedzialne są za wiązanie miedzi, zakłada się, że właśnie *N*-koniec hCTR1-a jest zaangażowany w wiązanie zewnątrzkomórkowej miedzi i że jest to początkowy etap wysoce specyficznego importu pierwiastka [2, 4]. Opisywane białko występuje w postaci oligomerów i tworząc rodzaj kanału, pośredniczący w imporcie miedzi do wnętrza komórek. Dostarczony pierwiastek jest następnie transportowany do różnego rodzaju enzymów komórkowych, za pośrednictwem odpowiednich chaperonów. Jeśli faktycznie istnieje bezpośrednie oddziaływanie pomiędzy hCTR1-em a miedziowymi chaperonami, to prawdopodobnie angażują one cytoplazmatyczną pętlę C-końca hCTR1-a [2]. Istnieją również dowody na to, że hCTR1 oddziałuje sam ze sobą, po stronie domeny *N*-końca, co prawdopodobnie ułatwia przenoszenie jonów miedzi do wnętrza komórki [2].

2. MIEDZIOWE CHAPERONY

Stanowią niedawno zidentyfikowaną klasę wewnątrzkomórkowych białek miedziowych. Przyjmuje się, że wiążą i transportują pierwiastek do istotnych, miedziozależnych enzymów, a w niektórych przypadkach ułatwiają także formowanie aktywnych miejsc docelowych białek [5]. Znane są 3 wewnątrzkomórkowe chaperony dostarczające miedź do specyficznych, miedziozależnych białek: CCS, Cox17, Atox1 [6].

CCS (ang. *copper chaperone for SOD*) dostarcza miedź do wspomnianej już dysmutazy nadtlenkowej (SOD1) [7–16]. Jest największym miedziowym chaperonem [8]. Występuje w neuronach i niektórych astrocytach, w obrębie rdzenia kręgowego, szczególnie w neuronach ruchowych [9, 12]. Posiada trzy funkcyjne domeny [10, 11]. Pierwsza z nich jest miejscem wiązania miedzi – zawiera motyw MXCXXC [7, 10, 16,], obecny również w innych proteinach wiążących pierwiastek [7] (m.in. HAH1, ATP7A) [10]. Druga domena posiada fragment, którego sekwencja jest homologiczna do domeny enzymu docelowego (SOD1) [7, 10, 14], co prawdopodobnie ułatwia przeniesienie metalu do miejsca wiążącego enzymu. Domena trzecia zawiera motyw CXC [10] zaangażowany w dostarczanie miedzi do apoproteiny enzymu [(apo)-SOD1] [11]. Miedź dostarczana jest na drodze bezpośredniego oddziaływania białko-białko [14, 15], które angażuje wspomnianą unikalną domenę CCS [12, 15].

Cox17 dostarcza metal do oksydazy cytochromowej (COX, obecna w mitochondrium komórkowym) [5, 11, 17], występuje zarówno w cytoplazmie, jak i przestrzeni między wewnętrzną i zewnętrzną błoną mitochondrium [11]. Wiąże trzy jony Cu^{+} poprzez przynajmniej trzy reszty cysteinowe. W przekazywaniu pierwiastka pośredniczy prawdopodobnie jedno z integralnych białek wewnętrznej błony mitochondrium – Sco1 [11, 18, 19], ale warto dodać, że niedawno zidentyfikowano kolejną proteinę (uznawaną za miedziowy chaperon) – Cox11 [17, 20] i sugeruje się, że metal związany przez Cox17 przekazywany jest do Cox11 i białka Sco1, a dopiero potem do oksydazy cytochromowej [20].

Atox1 jest małym chaperonem miedziowym [11], wiąże jony miedzi wnikające do komórki, a następnie przekazuje do ATP-azy Menkesa (ATP7A) [5, 11, 21] oraz wydzielniczych szlaków sieci trans-Golgi [11]. Sugeruje się możliwość bezpośredniego dostarczania Cu [21], a cały proces związany jest ze wspomnianym wcześniej motywem MXCXXC [5, 7, 21, 22].

APP (Amyloid Precursor Protein)

Białko to było kojarzone do tej pory głównie z chorobą Alzheimera [3]. Wykazano, że wiąże jony Cu^{2+} i redukuje do postaci Cu^{+} [3, 23–28]. Wiązanie metalu przez proteinę reguluje jej konformację i stabilność [23]. W związku z tym, że jest białkiem błonowym [11], posiadającym miejsce wiązania miedzi [23, 25, 27] charakterystyczne dla grupy białek, do której należy między innymi wspomniana już dysmutaza (SOD1) oraz oksydaza lizynowa [27], przypuszcza się, że może stanowić rodzaj miedziowego chaperona [11]. Ekspresja APP w mózgu sugeruje, że może ono pełnić pośrednią bądź bezpośrednią rolę w neuronalnej homeostazie pierwiastka [26, 27].

APP to glikoproteina związana z błoną komórkową [29–31]. Posiada krótką domenę cytoplazmatyczną [29, 30], pojedynczy rejon transbłonowy [29] oraz dużą domenę zewnątrzkomórkową [29, 30]. W obrębie domeny zewnątrzkomórkowej

można wyróżnić 4 mniejsze domeny: bogatą w cysteinę, domenę anionową, domenę inhibitora proteaz oraz domenę neuroochronną [30]. Wśród wymienionych domen występują ponadto jeszcze mniejsze domeny, umożliwiające wiązanie specyficznych substratów: heparynę [30, 32, 33], kolagen i lamininę [30]. APP i jej fragmenty odgrywają różnorodne role w rozwoju i rozroście komórek [30], różnicowaniu synaps [34], wewnątrzkomórkowej sygnalizacji, transdukcji sygnałów [30], regulacji transkrypcji [30, 35], regulacji plastyczności synaps [30, 31, 36] oraz w neuroprotekcji [31, 32, 36, 37] i synaptogenezie [31, 32, 37]. Stwierdzono ponadto wzmożoną ekspresję APP w trakcie rozwoju mózgu [32] oraz udział w regulacji adhezji neuronów [33, 34, 36] typu komórka-komórka, bądź komórka-substrat [36], ze względu na obecność motywów GXXXG w licznych transbłonowych fragmentach białka [38].

Omawiane białko występuje w postaci kilku izoform; trzy główne z nich to: APP_{695}, APP_{770}, APP_{751} [29, 30]. Ekspresja APP_{695} ma miejsce głównie w neuronach, natomiast APP_{770} i APP_{751} przede wszystkim w astrocytach [29]. Gen APP znajduje się na 21 chromosomie, jego ekspresja, poza wyżej wymienionymi, ma miejsce także w nabłonkach [30].

APP pod wpływem enzymów proteolitycznych (głownie sekretaz) ulega rozpadowi, dając αAPPs (produkt α-sekretazy) [29] lub Aβ (produkt β-sekretazy) [30, 34]. αAPPs pełni funkcje ochronne [29], z kolei nadmiar Aβ jest przyczyną powstawania płytek amyloidowych [29, 33, 39, 40], charakterystycznych dla choroby Alzheimera [29, 33, 39, 40]. Obniżony poziom αAPPs w płynie mózgowo-rdzeniowym traktowany jest jako marker wspomnianej choroby [29].

3. CERULOPLAZMINA

U ssaków znane są dwie molekularne formy mRNA Cp, są to: mRNA programujące syntezę Cp w komórkach wątroby oraz mRNA postaci GPI-Cp, syntezowanej tylko przez komórki jądrowe i mózgowe [1].

Ceruloplazmina (Cp) to białko należące do klasy α_2-globulin ludzkiej surowicy krwi [41, 42]. W latach 70. pojawiły się pierwsze dowody wskazujące na udział Cp w utlenianiu epinefryny i serotoniny w centralnym układzie nerwowym [41]. Jako oksydaza, zaangażowana jest także w utlenianie kilku amin aromatycznych i fenoli [42].

Cząsteczkę Cp stanowi pojedynczy łańcuch złożony z 1046 aminokwasów. Zawiera 6 domen tworzących pary, przy czym każda kolejna para tworzy większą podjednostkę (od 330 do 340 reszt aminokwasowych). Wspomniane podjednostki wykazują względem siebie znaczną homologię, co prawdopodobnie odzwierciedla dziedziczenie tej cechy po przodkach.

Jony miedzi obecne w Cp można podzielić na 3 typy, w zależności od ich właściwości spektroskopowych. Centrum katalityczne białka zawiera jon miedzi typu I (tzw. niebieski Cu^{2+}), jeden typu II oraz dwa jony miedzi typu III. Każdy typ jonów

miedzi jest wiązany przez inne ligandy, dzięki czemu znacznie różnią się ich potencjały redoks. Pozwala to na reakcję oksydazy z 4 elektronami, przenoszonymi z substratu na tlen w trakcie jednego cyklu. Poza wspomnianymi atomami Cu w centrum katalitycznym, Cp posiada również 2 jony typu I, które nie biorą udziału w reakcji. Rozmieszczenie jonów miedzi w cząsteczce ceruloplazminy wygląda więc następująco: domeny 2, 4 i 6 wiążą po jednym tzw. niebieskim jonie Cu^{2+} każda, domena 6 wiąże dodatkowo jedyny jon miedzi typu II, obecny w Cp. Miejsca wiązania dla dwóch jonów typu III zapewniają domeny 1 i 6 (*N* i *C*-koniec domen odpowiednio).

W centralnym układzie nerwowym ssaków Cp syntezowana jest w komórkach astrogleju i neuronach. Z kolei w astrocytach, komórkach opon miękkich i komórkach Sertoliego obecna jest druga postać białka: GPI-Cp, zakotwiczona w błonach wymienionych komórek za pomocą glikozylofosfatydyloinozytolu (GPI) [41, 43–45]. Gen kodujący białko inicjujące „składanie" fragmentu kotwiczącego, tzw. PIG-A, syntezowany jest w znacznie wyższych stężeniach w mózgu, niż w pozostałych tkankach [45]. GPI-CP bierze udział w unieszkodliwianiu wolnych rodników, wydalaniu żelaza z CNS, syntezie tlenku azotu oraz regulacji aktywności składników błon komórkowych neuronów, które wiążą się specyficznie z różnorodnymi czynnikami wzrostu. Ceruloplazminę zalicza się do tzw. białek księżycowych, które mogą pełnić kilka odmiennych funkcji. Rola tego rodzaju białek zależy od ich tkankowo-specyficznej ekspresji i lokalizacji [46, 47]. Bazując na tych założeniach podejrzewa się, że izoformy Cp pełnią specyficzne funkcje w mózgu [1].

Jeśli chodzi o różnice w ich budowie, zamiast pięciu ostatnich aminokwasów *C*-końca (w Cp) w GPI-Cp występuje odcinek 30-aminokwasowy [41, 44].

Badania dotyczące ekspresji genów odpowiedzialnych za syntezę białek transportujących miedź dowodzą, że obie izoformy Cp mRNA powstają w komórkach mózgu, przy czym postać mRNA GPI-Cp jest dominująca (obecna we wszystkich częściach mózgu, z wyjątkiem jądra migdałowatego), poza tym jego zawartość w tych regionach jest kilkakrotnie wyższa od Cp mRNA. Największą aktywność genu kodującego Cp stwierdzono w splocie naczyniówkowym, za to prawie niewykrywalna jest w korze mózgowej, hipokampie i móżdżku [1].

Cp jest ferrooksydazą [43–45, 48–51] – katalizuje reakcje utleniania silnie toksycznych jonów Fe^{2+} do postaci nieszkodliwej – Fe^{3+} [41–44, 50], która może być z kolei włączana do transferyny [43–45]. Pełni więc istotną rolę w metabolizmie żelaza u ssaków [41, 42, 44, 50]. Toksyczność wspomnianych jonów żelaza wynika z faktu, że generują one wysoko reaktywne rodniki [42–45, 48] (m.in. tlenowe, hydroksylowe), które mogą przyczyniać się do peroksydacji lipidów, uszkodzeń DNA, a nawet śmierci komórek [43]. Cp bierze udział w reakcjach ostrej fazy [41, 42] przeciwko metabolitom tlenowym, uwalnianym przez makrofagi [42, 48] – jej stężenie wzrasta w przypadku stanów zapalnych i urazów [52], co przypisuje się jej ochronnym właściwościom antyoksydacyjnym.

Postać GPI-Cp syntezowana jest głównie przez astrocyty w CNS, za to forma Cp głównie przez komórki wątroby; występuje także w osoczu krwi [43–45, 50]. Postać Cp nie przekracza bariery krew-mózg, co stanowi dodatkowe potwierdzenie sugestii, że GPI-Cp to główna postać białka, obecna w mózgu [45, 50]. GPI-Cp jest niezbędny do wypływu żelaza z komórek, przy czym nie bierze on udziału w „dopływie" pierwiastka. Białko umiejscowione jest na powierzchni astrocytów, gdzie oddziaływuje ze specyficznym przenośnikiem dwuwartościowych metali (np. IREG1) [43, 45, 51]. Skoordynowane działanie GPI-Cp z IREG1 jest niezbędne do wypływu metalu z komórek układu nerwowego, dlatego zakłócenie równowagi tego oddziaływania może prowadzić do akumulacji żelaza w CNS oraz neurodegeneracji. Astrocyty są jedynym typem komórek syntezujących GPI-Cp w CNS [43, 45, 50]. Zaletą tej formy ceruloplazminy jest to, że zmniejsza potrzebę występowania wysokich stężeń Cp w płynie mózgowo-rdzeniowym [43].

Podsumowując: forma GPI-Cp, obecna na powierzchni astrocytów, posiada aktywność ferroksydazy, może regulować transport żelaza w neuronach, komórkach glejowych w CNS, pomaga również ograniczać peroksydację lipidów [45, 48] w tkankach bardzo wrażliwych na utleniające uszkodzenia [45], ale najwyraźniej nie posiada aktywności dysmutazy nadtlenkowej [48].

Zakłócona synteza opisywanego białka oraz jego obniżona aktywność w komórkach centralnego układu nerwowego są obecnie uważane za jedne z przyczyn rozwoju różnego rodzaju chorób neurodegeneracyjnych [41, 53].

Eksperymenty przeprowadzone na komórkach nerwowych ujawniły, że ceruloplazmina depolaryzuje błonę tych komórek. Na ogół jej poziom w tkankach nerwowych jest podwyższony, co wzmaga aktywność neuronów, nie tylko w wyniku działania antyoksydacyjnego tego białka, ale również ze względu na wspomnianą depolaryzację neuronów, indukowaną przez to białko. Dlatego też niższy poziom ceruloplazminy w mózgach pacjentów z chorobą Alzheimera, może mieć związek z obniżoną aktywnością neuronów, spowodowaną deficytem Cp, jako endogennego czynnika depolaryzacyjnego [42].

4. PRIONY

Od niedawna wiadomo, że ważnym białkiem obficie występującym w układzie nerwowym jest prionowe białko komórkowe (PrPc). Zostało ono zidentyfikowane nie ze względu na funkcje pełnione w komórce, ale ze względu na udział w chorobach neurodegeneracyjnych (tzw. encefalopatie gąbczaste). Opierając się na wcześniejszych doświadczeniach z wirusowymi onkogenami, naukowcy podejrzewali, że za kodowanie nowego rodzaju białka odpowiedzialny jest organizm pozakomórkowy. Z zaskoczeniem stwierdzono jednak, że zidentyfikowane białka (tzn. priony) kodowane są przez genom komórki [54].

PrP jest glikoproteiną wytwarzaną głównie przez synapsy neuronów, ale także przez inne komórki, m.in. astrocyty, komórki glejowe i mięśniowe [55]. Pomimo wielu badań, jak dotąd nie udało się określić fizjologicznej roli PrP, ale zaproponowano fundamentalne funkcje tego białka. PrP jest wszechobecne na powierzchni komórek, głównie neuronów, ale także różnego rodzaju komórkach tkanek obwodowych [1]. Prawidłowe białko prionowe jest także pospolitym składnikiem limfocytów [56]. Jako że PrP zlokalizowane jest na powierzchni komórek, jego fizjologiczna rola może mieć związek z wychwytem ligandów, adhezją lub też sygnalizowaniem komórek.

W wyizolowanym PrP stwierdzono obecność jonów miedzi [57].

PrP posiada właściwość odwracalnego wiązania tych jonów [1, 3, 55, 58, 59], co sugeruje udział w utrzymywaniu homeostazy pierwiastka. Priony mogą również wiązać jony cynku, ale znacznie słabiej niż jony miedzi [57]. Związek pomiędzy Cu a PrP sugeruje się ze względu na fakt, że różnego rodzaju mutacje regionu wiążącego Cu w PrP, mają związek z ludzkimi chorobami prionowymi [1, 58, 59].

Ilość miedzi w centralnym układzie nerwowym wzrasta z wiekiem, a ponieważ priony to białka wiążące miedź, mogą chronić neurony przed jej toksycznym działaniem [55]. W komórkach narażonych na długotrwały nadmiar metalu stwierdzono wzmożoną ekspresję PrP, co mogłoby wskazywać na detoksykacyjną rolę białka [60]. Opisywane białko kodowane jest przez gen Prn-p [54, 58], znajdujący się w 20 chromosomie. Składa się z 253 reszt aminokwasowych, zawiera 3 α-helisy oraz 2 antyrównoległe łańcuchy β [56]. Jest zakotwiczone w błonie plazmatycznej komórek za pomocą zewnątrzkomórkowego fragmentu glikozylofosfatydyloinozytolowego (GPI) [61, 62], w związku z czym nie posiada cytoplazmatycznej domeny, która mogłaby wiązać białko do wewnątrzkomórkowych komponentów komórki. Postuluje się więc istnienie transbłonowego receptora, którego zewnątrzkomórkowa domena wiązana jest przez PrP za pośrednictwem rejonu *N*-końca [57].

Miedź stymuluje endocytozę białka PrP z powierzchni błony komórkowej [61] do wnętrza komórki [55, 62]. Proces ten może przebiegać na dwa sposoby: poprzez tworzenie wgłębienia na powierzchni komórki i wpuklenie do jej wnętrza lub poprzez tworzenie kanalików [62].

Pierwsze dowody na to, że PrP wiąże miedź, uzyskano na podstawie badań na syntetycznych peptydach, przy użyciu spektrometrii mas. Fakt, że PrP posiada zdolność wiązania miedzi przy fizjologicznym pH i w fizjologicznych stężeniach, dodatkowo sugeruje jego udział w utrzymywaniu homeostazy pierwiastka [63]. Funkcje prionów mogą być więc ściśle związane z metabolizmem miedzi [3, 58, 59, 62], dostarczaniem jej do cytozolicznych enzymów, oraz z neuroprotekcją [62]. Obecne badania potwierdzają istnienie w ludzkim białku prionowym dwóch miejsc wiązania o dużym powinowactwie dla dwuwartościowych metali przejściowych.

Pierwsze z nich to region *N*-końca, zbudowany z 4 oktapeptydów [64, 65] o jednakowej sekwencji: PHGGGWGQ [64, 66]. Uważa się, że ten fragment prionu wiąże jony miedzi [66], gdyż w komórkach nerwowych zwierząt pozbawionych genu

kodującego białko PrP stwierdzono zaledwie 20% normalnej zawartości pierwiastka, w porównaniu z zawartością w komórkach zdrowych zwierząt. Rezultat ten sugeruje więc, że PrPc może być głównym białkiem wiążącym jony miedzi [60, 66]. Spośród aminokwasów zawartych we wspomnianym oktapeptydzie, największe zdolności redukcyjne posiada tryptofan [60]. Na podstawie kinetycznych eksperymentów dowiedziono, że gdy Cu^{2+} jest redukowana – tryptofan ulega utlenieniu. Ponadto opisywana reakcja redoks nie zależy od obecności tlenu. Poza właściwościami samego aminokwasu, istotną rolę w redukcji metalu odgrywa również jego lokalizacja oraz związana z nią struktura przestrzenna. Jedno białko PrP wiąże około 4 jonów miedzi. Zredukowana postać miedzi (Cu^{+}) jest konieczna do transportu pierwiastka przez błony komórkowe za pomocą wyspecjalizowanych ATP-az [60]. Drugie miejsce wiążące znajduje się między 96 a 111 resztą histydyny [64].

Wiązanie jonów miedzi – zarówno do fragmentów oktapeptydowych, jak i całego białka – jest silnie uzależnione od pH. Poniżej pH 6 miedź nie jest ściśle związywana z białkami PrP. Wzrost pH do 6,7 powoduje związanie połowy możliwych miejsc koordynacji miedzi. Natomiast przy pH równym 5 metal w ogóle nie jest wiązany do fragmentu oktapeptydowego [67].

Jak dotąd nie udało się ustalić dokładnych powiązań między PrP a Cu. Postawiono natomiast kilka hipotez:

1) PrP wykazuje aktywność reduktazy w stosunku do jonów miedzi, wychwytywanych ze środowiska zewnątrzkomórkowego,

2) PrP może wiązać i redukować jony miedzi na powierzchni komórki, by następnie przenieść je do białek transportujących jony metalu do cytoplazmy.

Pomimo że zidentyfikowano błonowe przenośniki i cytoplazmatyczne chaperony miedzi, molekularny mechanizm wychwytu pierwiastka przez komórki ssaków jest nadal niedostatecznie poznany. Wiadomo natomiast, że metal musi mieć zredukowaną postać, by mógł przekroczyć błonę komórkową za pośrednictwem wyspecjalizowanych białek, określanych mianem ATP-az [60].

Badania przeprowadzone dwa lata temu sugerują, że PrP jako białko wiążące miedź „moduluje" wewnątrzkomórkowy poziom H_2O_2, przez co chroni komórki przed apoptozą – neurony pozbawione prionów wykazywały podwyższoną wrażliwość na stres oksydacyjny, czego konsekwencją była m.in. wzmożona peroksydacja lipidów oraz indukowana śmierć komórek [65, 68]. Ze względu na posiadane właściwości, białko to chroni komórki również przed fragmentacją DNA, która jest główną przyczyną apoptozy komórek [69].

PrPc pełni rolę wysoko specyficznego receptora lamininy; oddziaływanie to indukuje adhezję komórkową, neurytogenezę oraz pośredniczy w różnicowaniu komórek [62]. PrP wykazuje także aktywność dysmutazy nadtlenkowej – chroni więc komórki przed stresem oksydacyjnym [62, 65]; aktywność ta jest zależna od ilości metalu włączonego do cząsteczki białka. Jak dotąd, mechanizm tej reakcji pozostaje nieznany [65].

Ponadto PrP kontroluje aktywność innych białek wiążących miedź na powierzchni błony komórkowej [70]. Działa jako receptor wychwytu jonów miedzi ze środowiska zewnątrzkomórkowego [57]. Wiązanie to pozwala na szybką wymianę metalu z innymi cząsteczkami transportującymi. Wychwytując jony miedzi PrP transportuje je „tam i z powrotem" [70] – po związaniu jonów miedzi na powierzchni komórki dostarcza je do wnętrza komórek [55, 57], gdzie związane jony dysocjują z PrP i są przenoszone do innych białek transportujących miedź, które z kolei przenoszą jony do cytozolu. PrP wraca wówczas na powierzchnię komórki, gdzie zapoczątkowuje kolejny cykl [57]. Wstępne badania potwierdzają obecność PrP w organellach komórkowych [62, 70].

W komórkach eukariotycznych miedź potrafi regulować ekspresję białek, które biorą udział w jej transporcie, jednak wyniki badań dotyczących wpływu pierwiastka na ekspresję PrPc są niejednoznaczne [62].

Ze względu na fakt, że PrP wytwarzane jest także przez inne komórki, m.in. astrocyty, podejrzewa się, że mogą one również pełnić istotną rolę w wychwycie miedzi, np. poprzez wpływ na ekspresję białka. Ustalono, że astrocyty potrafią wiązać miedź uwalnianą przez neurony i magazynować ją dzięki obecności w nich białek, takich jak ceruloplazmina czy metalotioneina, które z kolei bezpiecznie przechowują jej nadmiar. W związku z tym podejrzewa się, że astrocyty odgrywają istotną rolę w regulacji poziomu miedzi w mózgu, a ekspresja PrP przez astrocyty odgrywa w tej regulacji główną rolę [55].

5. ROLA I FUNKCJE MT W CENTRALNYM UKŁADZIE NERWOWYM

Do licznej grupy białek związanych z metabolizmem miedzi w organizmie, należą także charakterystyczne białka magazynujące. Stanowią pewnego rodzaju rezerwę metalu dla organizmu i w przypadkach niedoboru pierwiastka w komórce, zapobiegają jego utracie m.in. z miedziozależnych enzymów, których prawidłowe funkcjonowanie jest niezwykle istotne, zarówno dla pojedynczej komórki, jak i całej tkanki czy narządu. Typową grupę tego rodzaju białek w przypadku jonów miedzi stanowią metalotioneiny.

Metalotioneiny tworzą rodzinę białek specyficznych, ze względu na wysoką zawartość metali ciężkich [Zn(II), Cu(I)] oraz niezwykłą obfitość w cysteinę [71–74]. Badania potwierdzają istnienie czterech tkankowo specyficznych izoform białka: MT-1, MT-2, MT-3 oraz MT-4. Do tej pory dość dobrze poznano rolę MT w układzie pokarmowym – szczególnie w wątrobie, jednak ich funkcje w układzie nerwowym są proponowane jedynie na zasadzie analogii. MT-1 i MT-2 są obecne w większości tkanek, łącznie z mózgiem, natomiast MT-3 występuje głównie w centralnym układzie nerwowym [71, 73, 75].

MT wyizolowano po raz pierwszy z nerki konia w 1957 roku. W związku z dużym powinowactwem do metali ciężkich, już wówczas zasugerowano fizjolo-

giczne funkcje tego białka, a mianowicie: transport i magazynowanie istotnych dla organizmu metali ciężkich, tj. Zn, Cu, oraz detoksykacja metali szkodliwych, tj. Cd, Hg [71]. Niewielki wzrost wewnątrzkomórkowego stężenia miedzi nie indukuje syntezy MT; dzieje się tak tylko w przypadku znacznego nadmiaru pierwiastka [72, 76].

Obecnie, na podstawie przeprowadzonych badań, zaproponowano dodatkowe funkcje opisywanych protein – przede wszystkim ochrona przed wolnymi rodnikami oraz adaptacja do warunków stresu oksydacyjnego, wynikającego z obecności tych właśnie rodników.

MT funkcjonuje jako antyoksydant dzięki wysokiej zawartości cystein, które są miejscem utleniania. Ponadto zakłada się, że białko to może pełnić także role chaperona miedzi, bazując na obserwacjach, że utlenianie MT obniża jego ogólną zdolność do wiązania miedzi, sugerując że właściwość wiązania i utleniania miedzi jest wrażliwa na zmiany komórkowych warunków redoks [76].

Znajomość biologicznego działania metalotionein ssaków pochodzi z porównawczych analiz ich chemicznych i strukturalnych właściwości. Trzy izoformy obecne w CNS: MT-1/-2/-3 są zbudowane z pojedynczego łańcucha polipeptydowego, złożonego z 61–68 aminokwasów, spośród których ok. 20 stanowią reszty cysteinowe. Nie zawierają natomiast żadnych aminokwasów aromatycznych ani histydyny. Charakterystyczną cechą budowy MT są powtarzające się motywy: Cys-X-Cys oraz Cys-Cys.

Spośród całej rodziny MT, najlepiej poznano izoformy MT-1 i MT-2. Są to białka cytoplazmatyczne, choć w pewnych warunkach potrafią także przemieszczać się w kierunku jądra komórkowego. Zbudowane są z 61–62 aminokwasów i zwykle wiążą 7 dwuwartościowych jonów metali [Zn^{2+}, Cd^{2+}] [71] oraz do 12 jednowartościowych jonów Cu, przy udziale wiązań tiolowych [71, 74]. Związane metale dzielone są na dwa skupiska metalo-tiolowe, każde zawierające po 3–4 jony dwuwartościowe lub po 6 jednowartościowych jonów. Każde ze skupisk zlokalizowane jest w oddzielnej domenie białka, postać alfa (reszty 32–61) oraz beta (reszty 1–31). Skład metali, obecnych w wymienionych izoformach zależy od rodzaju tkanki oraz wcześniejszej ekspozycji na metale. Wiadomo, że MT w mózgu potrafią wiązać nadmiar Cu (stwierdzono na podstawie analiz mózgów osób z chorobami neurodegeneracyjnymi, których charakterystycznym przejawem jest nadmierna ilość tego pierwiastka w układzie nerwowym).

Sekwencja MT-3 jest podobna do MT-1/-2, z tym że MT-3 jest dłuższy – składa się z 68 aminokwasów, zawiera treoninę w rejonie *N*-końca oraz kwaśny heksapeptyd w rejonie *C*-końca. Ponadto MT-3 zawiera motyw Cys-Pro-Cys-Pro, nieobecny w pozostałych białkach należących do rodziny MT. Sekwencja aminokwasowa MT-3 jest w 70% identyczna do MT-1/-2. W wyizolowanym białku stwierdzono obecność zarówno jonów Zn^{2+}, jak i Cu^{+}. Jeśli chodzi o specyficzne właściwości omawianego białka, to jako jedyne spośród wszystkich izoform posiada aktywność hamującą. Struktura przestrzenna MT-3 oraz sposób, w jaki wywiera biologiczną aktywność, pozostają jak dotąd nieznane.

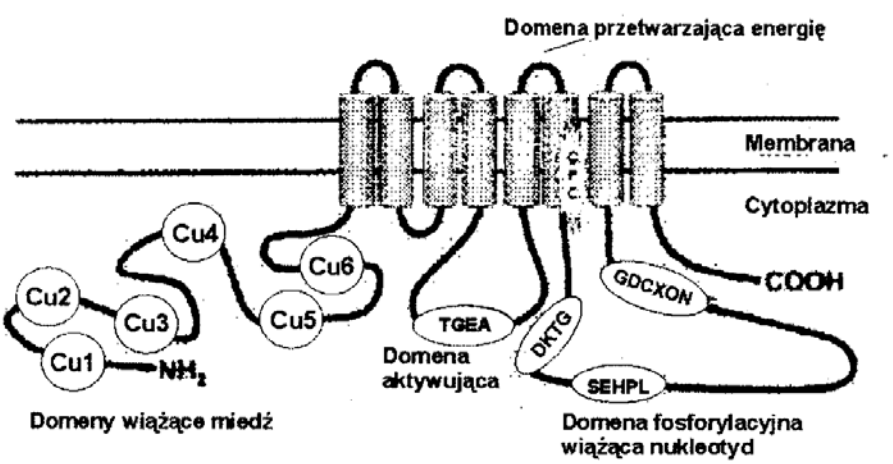
Na podstawie badań nad tkankami zwierząt stwierdzono indukcję metalotionein wewnątrz astrocytów, i w obrębie bariery krew-mózg. W związku z tym sugeruje się, że są to miejsca stabilizacji i transportu pierwiastka. Astrocyty mogłyby więc modulować homeostazę miedzi, chronić wrażliwe neurony i ograniczać ich uszkodzenia. Co więcej: ponieważ ekspresja metalotionein jest szczególnie obfita w astrocytach i komórkach wyściółkowych, zasugerowano, że obydwa typy komórek chronią CNS przed metalami transportowanymi miąższowo z krwi lub też płynu mózgowo-rdzeniowego [71].

6. MIEDZIOWE ATP-AZY

Odrębną grupę ATP-az stanowią ATP-azy typu P transportujące kationy. Jak wszystkie ATP-azy, energię uzyskują z hydrolizy ATP [59]. P-typowe ATP-azy metali ciężkich, w odróżnieniu do pozostałych tego typu, posiadają dodatkową parę *trans*błonowych helis w *N*-końcu oraz domeny wiążące metal, zawierające od 1 do 6 motywów wiążących [77–81].

Jak do tej pory, zidentyfikowano 3 miedziowe ATP-azy: ATP-azę Menkesa (ATP7A), ATP-azę Wilsona (ATP7B) (Rys. 1) oraz specyficzną ATP-azę szyszynkową (PINA) [77–82].

ATP-azy transportujące miedź są dobrze zachowane w ewolucyjnie odmiennych organizmach, począwszy od bakterii i drożdży, przez muszkę owocową do szczurów, owiec i człowieka [83, 84].



Rysunek 1. Ludzka ATP-aza typu P biorąca udział w transporcie jonów miedzi

6.1. ATP-AZA MENKESA

Obecność ATP-az Menkesa stwierdzono we wszystkich frakcjach poszczególnych części mózgu, z wyjątkiem tych ze splotu naczyniówkowego. Z kolei występowanie ATP-azy Wilsona stwierdzono jedynie na błonach komórkowych komórek splotu naczyniówkowego, podwzgórza i przysadki mózgowej. ATP7A komórek glejowych zapewniają transdukcję jonów miedzi do neuronów, za to ATP7A komórek nerwowych pośredniczy w dopływie pierwiastka do komórek glejowych. Dlatego ATP-azy te funkcjonują jako eksporter jonów miedzi, zapewniając w tym samym czasie ich import do neuronów. Model ten wyjaśnia dlaczego mutacje ATP7A, jako białka zaangażowanego w absorpcję miedzi do komórek, prowadzi do niedoborów tego metalu w komórkach. ATP7A znajdują się w neuronach, podczas gdy ATP7B występują w tych samych typach komórek co opisywana wcześniej Cp(astrocyty), co prowadzi do założenia, że w mózgu ATP7B zaangażowane są w wydalanie jonów miedzi z komórek, podczas gdy ATP7A biorą udział w ich absorpcji [1].

6.2. NOCNA ATP-AZA SZYSZYNKOWA (PINA)

Szczególny rodzaj ATP-azy stanowi tzw. nocna ATP-aza szyszynkowa. Syntezowana jest w szyszynce [77, 82, 85, 86], ciałku rzęskowym podczas rozwoju siatkówki oraz w nabłonku pigmentacyjnym siatkówki [77, 82], jako skrócona postać produktu genu choroby Wilsona [85, 86]. Ekspresja tej postaci ATP-azy jest bardzo zróżnicowana: jej intensywność uzależniona jest od pory dnia i np. w nocy jest 100-krotnie wyższa niż w ciągu dnia. PINA posiada zdolność przywrócenia transportu miedzi u drożdży *Sacharomyces cerevisiae* pozbawionych miedziowej ATP-azy, dlatego też zakłada się, że właśnie to białko może pełnić rolę przenośnika miedzi w pinealocytach.

W odróżnieniu do pozostałych miedziowych ATP-az (ATP-azy Menkesa i Wilsona), PINA nie posiada charakterystycznych motywów wiążących miedź: CXXC.

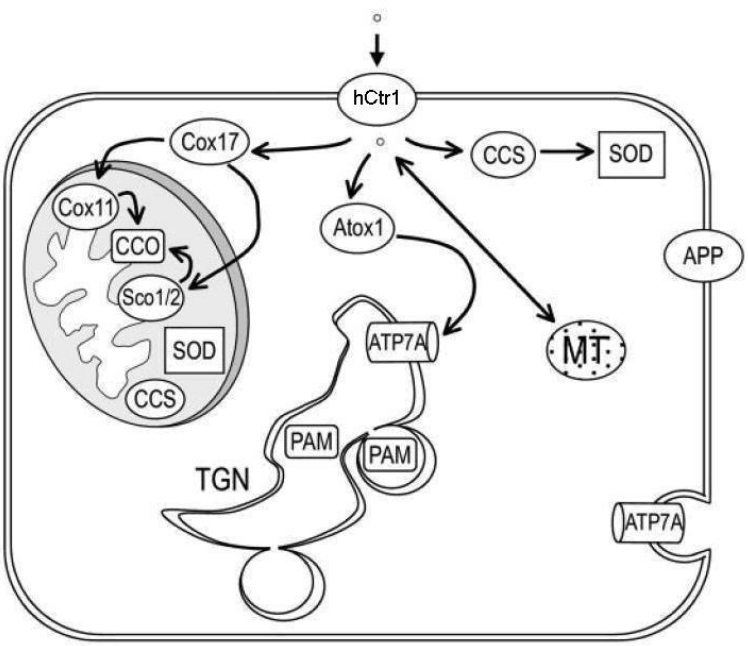
Jak w takim razie PINA transportuje miedź? Otóż miedź wiązana jest głównie poprzez skoordynowane oddziaływania trzech reszt aminokwasowych: cysteiny, histydyny oraz metioniny, wewnątrz trójwymiarowej struktury.

Istnieje kilka białek wiążących jony miedzi, które zamiast motywu CXXC wyposażone są w sekwencje bogate w reszty metioniny lub histydyny. Podobnych sekwencji szukano więc w omawianej ATP-azie. Stwierdzono obecność 3 kopii sekwencji HXXM w rejonie *C*-końca. Motyw ten występuje w przynajmniej jednej kopii we wszystkich znanych ATP-azach Wilsona (również w rejonie *C*-końca), natomiast w ATP-azach Menkesa obecna jest tylko jedna kopia, z tym że w rejonie *N*-końca proteiny.

Interesujące jest to, że motywu HXXM nie znaleziono w żadnej z protein transportujących ani wiążących metale inne niż miedź, tj. w przypadku wszystkich białek transportujących jony kadmu oraz białek transportujących jony rtęci. Może to

więc być cecha wyróżniająca przenośniki miedzi. Wszystkie znane białka transportujące metale zawierają w *N*-końcach niezmienny motyw cysteinowy (CXXC), a także grupę domen bogatych w histydynę oraz metioninę. PINA stanowi pod tym względem wyjątek, gdyż pozbawiona jest całego rejonu N-końca oraz zawartych w nim transbłonowych segmentów. Pomimo to, posiada zdolność transportowania miedzi, z tym że ze znacznie mniejszą wydajnością niż ATP7A. Różnica wynika prawdopodobnie z faktu, iż czynność omawianej proteiny regulowana jest przez transkrypcję uzależnioną od pory dnia, a nie przez zmiany allosteryczne, wynikające z „wykrycia" miedzi. PINA to pierwsza postać ATP-azy Wilsona syntezowana zarówno w mózgu, jak i w oku, posiadająca aktywność przenośnika miedzi [82].

PODSUMOWANIE



Rysunek 2. Białka i peptydy biorące udział w komórkowym zarządzaniu jonami miedzi

Miedź po przekroczeniu błony komórkowej przy udziale hCtr1 [2–4, 11], szybko jest wiązana przez wewnątrzkomórkowe chaperony miedziowe: Atox1 dostarcza pierwiastek do ATP-azy Menkesa (ATP7A), która następnie kieruje go do różnego rodzaju enzymów obecnych wewnątrz sieci trans Golgi (TGN), takich jak np. monooksygenaza lizynowa (PAM) [11, 78–81]. CCS dostarcza związany metal do dysmutazy ponadtlenkowej (SOD), a Cox17 transportuje miedź do mitochondrium, gdzie przy udziale grupy chaperonów (Cox11, Sco1, Sco2) dostarczana jest do oksydazy

cytochromu c. Pewnego rodzaju chaperon miedzi może stanowić opisana wcześniej APP, jednak rola tej proteiny w utrzymywaniu homeostazy metalu nie została jeszcze wystarczająco poznana [11]. Ewentualny nadmiar pierwiastka wiązany jest i magazynowany przez metalotioneinę MT (Rys. 2) [11, 71–74].

Sprawnie współpracująca grupa peptydów i białek umożliwia prawidłowe funkcjonowanie wielu miedziozależnych białek, w tym przede wszystkim istotnych dla komórki enzymów, a także minimalizuje poziom wolnych jonów miedzi, chroniąc w ten sposób przed generowaniem niebezpiecznych dla komórki rodników.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała podczas realizacji projektu badawczego Grant BW 8000-5-0394-7.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] N.A. Platonova, S.V. Barabanova, R.G. Povalikhin, N.V. Tsymbalenko, M.A. Danilovskii, O.V. Voronina, I.I. Dorokhova, L.V. Puchkova, Biol. Bull., 2005, **32**, 141.
[2] A.E.M. Klomp, J.A. Juijn, L.T.M. Gun, I.E.T. Berg, R. Berger, L.W.J. Klomp, Biochem. J., 2003, **370**, 881.
[3] J.F.B. Mercer, TRENDS Mol. Med., 2001, **7**, 64.
[4] J.F. Eisses, J.H. Kaplan, J. Biol. Chem., 2002, **277**, 29162.
[5] J.H. Hung, R.L.B. Casareno, G. Labesse, F.S. Mathews, J. D. Gitlin, J. Biol. Chem., 1998, **3**, 1749.
[6] D.J. Waggoner, T.B. Bartnikas, J. D. Gitlin, Neurob. Dis., 1999, **6**, 221.
[7] V. Cizewski Culotta, L.W.J. Klomp, J. Strain, R.L.B. Casareno, B. Krems, J.D. Gitlin, J. Biol. Chem., 1997, **272**, 23469.
[8] J. Bertinato, M. Iskandar, M.R. L'Abbe, J. Nutr., 2003, **133**, 28.
[9] J.D. Rothstein, M. Dykes-Hoberg, L.B. Corson, M. Becker, D.W. Cleveland, D.L. Price, V.C. Culotta, P.C. Wong , J. Neurochem., 1999, **72(1)**, 422.
[10] A.N. Silahtaroglu, K. Brondum-Nielsen, O. Gredal, L. Werdelin, M. Panas, M.B. Petersen, N. Tommerup, Z. Tumer, BMC Genetics, 2002, **3**, 1.
[11] J.R. Prohaska, A.A. Gybina, J. Nutr., 2004, **134**, 1003.
[12] S. Kato, H. Sumi-Akamaru, H. Fujimura, S. Sakoda, M. Kato, A. Hirano, M. Takikawa, E. Ohama, Acta Neuropathol, 2001, **102**, 233.
[13] T.D. Rae, P.J. Schmidt, R.A. Pufahl, V.C. Culotta, T.V. O'Halloran, Science, 1999, **284**, 804.
[14] R.L.B. Casareno, D. Waggoner, J.D. Gitlin, J. Biol. Chem., 1998, **273**, 23625.
[15] P.C. Wong, D. Waggoner, J.R. Subramaniam, L. Tessarollo, T.B. Bartnikas, V.C. Culotta, D.L. Price, J. Rothstein, J. D. Gitlin, PNAS, 2000, **97**, 2886.
[16] M. Falconi, M. Iovino, A. Desideri, Structure, 1999, **7**, 903.
[17] K.A. Markossian, B.I. Kurganov, Bioch.(Mosc.), 2003, **68(8)**, 827.
[18] D.M. Glerum, A. Shtanko, A. Tzagoloffss, J. Biol. Chem., 1996, **271**, 14504.
[19] S.C. Leary, B.A. Kaufman, G. Pellecchia, G.H. Guercin, A. Mattman, M. Jaksch, E.A. Shoubridge, Hum. Mol. Genet., 2004, **13(17)**, 1839.
[20] P.A. Cobine, F. Pierrel, D.R. Winga, Bioch. Biophys. Acta, 2006, **1763(7)**, 759.
[21] S.D.P. Moore, K.E. Helmle, L.M. Prat, D.W. Cox, Mam. Gen., 2002, **13**, 563.

[22] I. Hamza, M. Schaefer, L.W.J. Klomp, J.D. Gitlin, PNAS, 1999, **96**, 13363.
[23] G. Multhaup, A. Schlicksupp, L. Hesse, D. Beher, T. Rupert, C.L. Masters, K. Beyreuther, Fifth International Conference on Alzheimer's Disease, Japan, 24–29 July, 1996.
[24] M.A. Greenough, I. Volitakis, Q.X. Li, R.A. Cherny, J. Camakaris, A.I. Bush, P2-036, S242.
[25] G. Multhaup, Biomed&Pharm., 1997, **51**, 105.
[26] A.R. White, R. Reyes, J.F. Mercer, J. Camakaris, H. Zheng, A.I. Bush, G. Multhaup, K. Beyereuther, C.L. Masters, R. Cappai, Brain Res., 1999, **842**, 439.
[27] L. Hesse, D. Beher, C.L. Masters, G. Multhaup, FEBS Letters, 1994, **349**, 109.
[28] D. Strausak, J.F.B. Mercer, H.H. Dieter, W. Stremmel, G. Multhaup, Brain Res. Bull., 2001, **55**, 175.
[29] Ch.D. Carlton, D.L. Czilli, B.D. Gitter, Neurob. of Aging, 2000, **21**, 747.
[30] P.R. Turner, K. O'Connor, W.P. Tate, W.C. Abraham, Prog. in Neurob., 2003, **70**, 1.
[31] C. Ribaut-Barassin, J.-L. Dupont, A.-M. Haeberle, G. Bombarde, G. Huber, S. Moussaoui, J. Mariani, Y. Bailly, Neurosci., 2003, **120**, 405.
[32] D.H. Small, H. Clarris, T. Williamson, K. Beyreuther, C.L. Masters, V. Nurcombe, Fifth International Conference on Alzheimer's Disease, 1996, Japan, S19, 74.
[33] A.R. White, R. Reyes, J.F.B. Mercer, J. Camakaris, H. Zheng, A.I. Bush, G. Multhaup, K. Beyreuther, C.L. Masters, R. Cappai, Brain Res., 1999, **842**, 439.
[34] U. Muller, S. Kins, TRENDS Mol. Med., 2002, **8**, 152.
[35] S. Y. Guenette, TRENDS Pharmac. Sc., 2002, **23**, 203.
[36] E. J. Coulson, K. Paliga, K. Beyreuther, C. L. Masters, Neuroch. Inter., 2000, **36**, 175.
[37] J. A. Bailey, D. K. Lahiri, J. Alzheimer's Assoc., 2006, 2, S506, P3-442.
[38] P. Kienlen-Campard, S.N. Constantinescu, B. Tasiaux, S.O. Smith, J.N. Octave, J. Alzheimer's Assoc., 2006, **2**, S35, O2-03-02.
[39] J.F. Hare, Arch. Bioch. Biophys., 2006, **451**, 79.
[40] D.S. Le Brocque, G. Evin, A. Henry, R. Cappai, S. Fuller, K. Beyreuther, C.L. Masters, Fifth International Conference on Alzheimer's Disease, 1996, Japan, S98, 394.
[41] V. Vassiliev, Z. L. Harris, P. Zatta, Brain Research Rev., 2005, **49**, 633.
[42] R. Wang, L. Zhang, M. A. Mateescu, R. Nadeau, Bioch. Biophys. Res. Comm., 1995, **207**, 599.
[43] S.Y. Jeong, S. David, J. Biol. Chem., 2003, **278**, 27144.
[44] B.N. Patel, R.J. Dunn, S. David, J. Biol. Chem., 2000, **275**, 4305.
[45] B.N. Patel, S. David, J. Biol. Chem., 1997, **272**, 20185.
[46] C.J. Jeffery, Trends in Genetics, 2003, **19**, 415.
[47] C.J. Jeffery, TIBS, 1999, **24**, 8.
[48] D. Maltais, D. Desroches, M. Aouffen, M.-A. Mateescu, R. Wang, J. Paquin, Neuroscience, 2003, **121**, 73.
[49] J. Sarkar, V. Seshadri, N.A. Tripoulas, M.E. Ketterer, P.L. Fox, J. Biol. Chem., 2003, **278**, 44018.
[50] B.N. Patel, R.J. Dunn, S.Y. Jeong, Q. Zhu, J.P. Julien, S. David, J. of Neuroscience, 2002, **22(15)**, 6578.
[51] C.W. Levenson, N.M. Tassabehji, Ageing Res. Rev., 2004, **3**, 251.
[52] Y. Pan, K. Katula, M.L. Failla, Bioch. Biophys. Acta, 1996, **1307**, 233.
[53] L.W.J. Klomp, J.D. Gitlin, Hum. Mol. Gen., 1996, **5**, 1989.
[54] V.R. Martins, R. Linden, M.A.M. Prado, R. Walz, A.C. Sakamoto, I. Izquierdo, R.R. Brentani, FEBS Lett., 2002, **512**, 25.
[55] D.R. Brown, Neurob. Dis., 2004, **15**, 534.
[56] Praca magisterska Magdalena Wysocka, Gdańsk 2003.
[57] P.C. Pauly, D.A. Harris, J. Biol. Chem., 1998, **273**, 33107.
[58] W. Cerpa et al., Mol. Asp. Med., 2005, **26**, 405.

[59] A. Campbell, M.A. Smith, L.M. Sayre, S.C. Bondy, G. Perry, Brain Res. Bull., 2001, **55**, 125.
[60] F.H. Ruiz, E. Silva, N.C. Inestrosa, Bioch. Biopys. Res. Commun., 2000, **269**, 491.
[61] L. Stryer, *Biochemia*, PWN, W-wa 1999, 993.
[62] M. Toni, M.L. Massimino, C. Griffoni, B. Salvato, V. Tomasi, E. Spisni, FEBS Letters, 2005, **579**, 741.
[63] S. Lehmann, O. Milhavet, A. Mange, Biomed & Pharmac., 1999, **53**, 39.
[64] S.B. Prusiner, TIBS, 1996, **21**, 482.
[65] T. Nishimura, A. Sakudo, I. Nakamura, D. Lee, Y. Taniuchni, K. Saeki, Y. Matsumoto, M. Ogawa, S. Sakaguchi, S. Itohara, T. Onodera, Biochem. Biophys. Res. Commun., 2004, **323**, 218.
[66] D.R. Brown, K. Qin, J. W. Herms, A. Madlung, J. Manson, R. Strome, P.E. Fraser, T. Kruck, A. Bohlen, W. Schulz-Schaffer, A. Giese, D. Westaway, H. Kretzschmar, Nature, 1997, **390**, 684.
[67] Institut fur Physikalische Biologie, http://www.biophys.uni-duesseldorf.de
[68] B.-H. Kim, H.-G. Lee, J.-K. Choi, J.-I. Kim, E.-K. Choi, R. I. Carp, Y.-S. Kim, Mol. Brain Res., 2004, **124**, 40.
[69] C. Kuwahara, A. M. Takeuchi, T. Nishimura, K. Haraguchi, A. Kubosaki, Y. Matsumoto, K. Saeki, Y. Matsumoto, T. Yokoyama, S. Itohara, T. Onodera, Nature, 1999, **400**, 225.
[70] M.A. Klein, R. Frigg, E. Flechsig, A.J. Raeber, U. Kalinke, H. Bluethmann, F. Bootz, M. Suter, R.M. Zinkernagel, A. Aguzzi, Nature, 1997, **390**, 687.
[71] J. Hidalgo, M. Aschner, P. Zatta, M. Vasak, Brain Res. Bull., 2001, **55**, 133.
[72] S. Lemoine, M. Laulier, Comp. Bioch. Phys., 2000, **126**, S91.
[73] M. Giralt, M. Penkowa, N. Lago, A. Molinero, J. Hidalgo, Exp. Neurol., 2002, **173**, 114.
[74] K.E. Rigby, M.J. Stillman, Biochem. Biophys. Res. Comm., 2004, **325**, 1271.
[75] M. Vasak, D.W. Hasler, Curr. Opin. Biol., 2000, **4**, 177.
[76] J.Y. Uriu-Adams, C.L. Keen, Mol. Aspects Med., 2005, **26**, 268.
[77] J. Bertinato, M.R. L'Abbe, J. Nutrit. Bioch., 2004, **15**, 316.
[78] N.C. Andrews, Curr. Opin. Biol., 2002, **6**, 181.
[79] N. Fatemi, B. Sarkar, Inorg. Chim. Acta, 2002, **339**, 179.
[80] N. Nelson, EMBO J., 1999, **18**, 4361.
[81] M. Solioz, A. Odermatt, R. Krapf, FEBS Lett., 1994, **346**, 44.
[82] J. Borjigin, A.S. Payne, J. Deng, X. Li, M.M. Wang, B. Ovodenko, J.D. Gitlin, S.H. Snyder, J. Neuroscience, 1999, **19(3)**, 1018.
[83] J. Lee, J.R. Prohaska, S.L. Dagenais, T.W. Glover, D.J. Thiele, An. Inter. J. Gen. Genomes and Evol., 2000, **254**, 87.
[84] S.J. Opella, T.M. DeSilva, G. Veglia, Curr. Opin. Biol., 2002, **6**, 217.
[85] X. Li, S. Chen, Q. Wang, D.J. Zack, S.H. Snyder, J. Borjigin, Neurobiol., 1998, **95**, 1876.
[86] Z. Huang, J. Deng, J. Borjigin, J. Pineal Res., 2005, **39**, 84.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 marca 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

KARBORANY JAKO LIPOFILOWE FARMAKOFORY

CARBORANES AS A LIPOPHILIC PHARMACOPHORES

Agnieszka Olejniczak[1]*
Izabela Burzyńska-Pędziwiatr[2]

[1] *Laboratorium Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej*
Centrum Biologii Medycznej PAN
ul. Lodowa 106, 93-232 Łódź
aolejniczak@cbm.pan.pl
[2] *Katedra Endokrynologii i Chorób Metabolicznych*
Zakład Biologii Strukturalnej, Uniwersytet Medyczny
ul. Żeligowskiego 7/9, 90-752 Łódź

Abstract
Wstęp
1. Karborany jako hydrofobowe farmakofory agonistów i antagonistów receptorów estrogenowych
2. Karborany jako farmakofory agonistów i antagonistów receptorów retinojowych
3. Modelowanie komputerowe aktywnych biologicznie związków zawierających karborany
4. Modulatory białkowej kinazy C zawierające dikarba-*closo*-dodekaborany
5. Karboran jako element modyfikujący czynnik martwicy nowotworów α (TNF-α)
6. Pochodne dikarba-*closo*-dodekaboranu jako antagoniści receptora androgenowego
7. Metalokarborany jako specyficzne inhibitory proteazy HIV
8. Koniugaty karboranów i metalokarboranów z nukleozydami
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Dr Agnieszka Olejniczak, adiunkt w Centrum Biologii Medycznej PAN, w Pracowni Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej. Zainteresowania naukowe Autorki związane są z badaniami nad metodami syntezy kwasów nukleinowych i ich komponentów modyfikowanych klasterami boru oraz kompleksami klasterów boru z metalami (metalokarboranami). Badania właściwości fizykochemicznych i biochemicznych koniugatów kwasów nukleinowych i nukleozydów z klasterami boru i ich praktycznych zastosowań jako lipofilowych farmakoforów, nośników boru w BNCT, znaczników biocząsteczek do detekcji w podczerwieni i znaczników elektrochemicznych, szczególnie jako elementów konstrukcyjnych bioczujników DNA.

Mgr Izabela Burzyńska-Pędziwiatr ukończyła chemię na Uniwersytecie Łódzkim w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej. Pracę magisterską wykonała w Pracowni Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej CBM PAN, w ramach umowy o współpracy naukowej i dydaktycznej pomiędzy UŁ i CBM PAN. Obecnie jest doktorantką w Zakładzie Biologii Strukturalnej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi. Zainteresowania naukowe wiąże z chemią biologiczną i biologią molekularną.

ABSTRACT

Carboranes are boron cage systems in which one or more carbon atoms belong as an integral part to an elektron-delocalized borane framework. They are characterized by high boron content, remarkable thermal and chemical stability, spherical geometry and high hydrophobicity [1]. Electropositivity of boron enables BH groups in carboranes to form unconventional hydrogen bonds defined also as proton – hydride bond. Another type of interaction was found for CH group of carborane – participating in hydrogen-bonded complexes, although these complexes are approximately 21 kJ/mol less stable than complexes formed by BH groups [2–8]. Proton – hydride bonds are formed mainly due to electrostatic interactions between boron--bound hydrogen atom bearing partial negative charge and hydrogen atom of a biomolecule bearing partial positive charge. It was found that carboranes forms proton – hydride bonds with biomolecules preferably with BH groups of the cage opposite to the carbon atom [8].

Carboranes have been used as hydrophobic pharmacophores in design of analogues of biologically active compounds such as estradiol, retinoic acids, protein kinase C modulators and TNF-α activity modulators [9–14]. Some of these carborane containing biomolecules interact effectively with the corresponding receptor enzymes exhibiting equal or even higher biological activity than their endogenous counterparts and are characterized by remarkable resistance to catabolism.

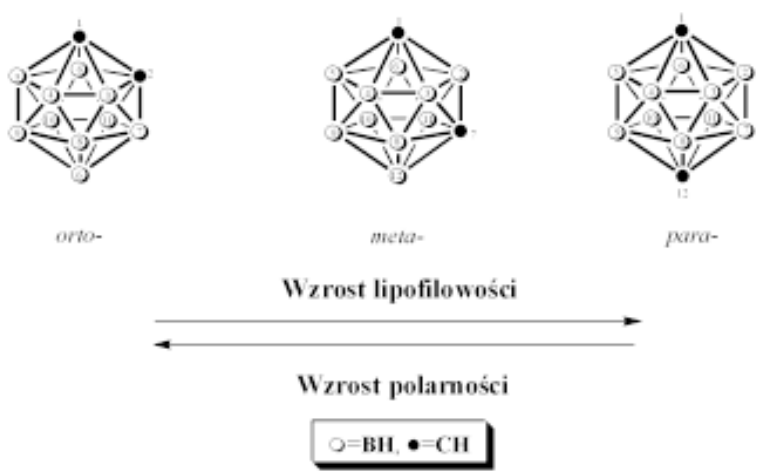
Keywords: carboranes, hydrophobic pharmacophore, receptors, drugs

Słowa kluczowe: karborany, hydrofobowe farmakofory, receptory, leki

WSTĘP

Farmakofor definiowany jest jako zbiór elementów strukturalnych, wspólnych dla wszystkich aktywnych ligandów, np. donory i akceptory wiązania wodorowego, dodatnio lub ujemnie naładowane grupy, miejsca hydrofobowe itp. [15]. Ogólna metoda ustalania farmakoforu dla danej cząsteczki polega na określeniu typu oddziaływań wiążących, w których mogą uczestniczyć grupy funkcyjne z tą cząstką związane. Farmakofor leku określa grupy funkcyjne potrzebne, by lek mógł wiązać się ze swoim miejscem docelowym i wykazywać aktywność biologiczną. Niekiedy farmakofory definiuje się jako istotne grupy funkcyjne połączone szkieletem cząsteczki [15].

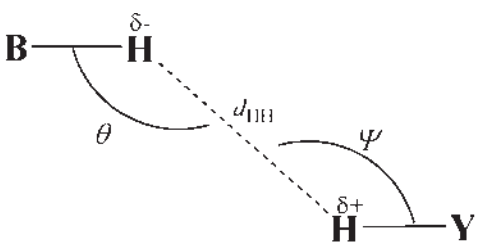
Dikarba-*closo*-dodekaboran $C_2B_{10}H_{12}$ (dikarboran) należy do dużych karboranów. Dwa atomy węgla i dziesięć atomów boru wchodzących w skład cząsteczki karboranu tworzą strukturę regularnego dwudziestościanu z dwunastoma wierzchołkami [16–18]. Dikarba-*clos*o-dodekaboran może tworzyć trzy izomery, z których każdy charakteryzuje się dużą, choć zróżnicowaną lipofilowością, zależną od wzajemnego położenia atomów węgla w klasterze (Rys. 1). Forma *nido*-dikarbaundekaboranu (otwarta forma wielościanu, powstała w wyniku usunięcia jednego wierzchołka BH w izomerze *orto*- lub *meta*-) wykazuje właściwości amfifilowe (posiada równocześnie charakter lipofilowy i hydrofilowy) [19]. Karborany mają sztywną klatkową budowę, utrzymującą przyłączone do cząsteczki podstawniki i grupy funkcyjne w ściśle określonym ułożeniu przestrzennym [20].



Rysunek 1. Zależność lipofilowości karboranów od położenia atomów węgla w klasterze

Atomy wodoru związane z atomami węgla mają charakter kwasowy i mogą być łatwo zastąpione różnego typu podstawnikami. Długości wiązań B-B i C-B wynoszą w przybliżeniu 180 pm, a rozmiar cząsteczki karboranu jest nieco większy od adamantanu lub rotującego pierścienia benzenowego [1, 20].

Dikarba-*closo*-dodekaborany oddziałują z biocząsteczkami tworząc nietypowe wiązania protonowo-wodorkowe. Występują one pomiędzy posiadającymi częściowy ładunek dodatni atomami wodoru grup będących donorami protonów AH (A = N, O, S, C, halogen) i wiązaniami σ grup będących akceptorami protonów MH (M = B, metal alkaliczny lub metal grupy przejściowej). Wiązania protonowo-wodorkowe tworzone przez borany to np. NH··HB, CH··HB i SH··HB. Zostały one scharakteryzowane na podstawie niewielkich odległości wodór–wodór (w przedziale 170–220 pm) i małej energii stabilizacji (rzędu 25,5–31,8 kJ/mol). Energia stabilizacji wiązań protonowo-wodorkowych wynika głównie, choć nie jedynie, z oddziaływań pomiędzy przeciwnie naładowanymi atomami wodoru. Jak wspomniano wyżej, wiązania protonowo-wodorkowe najczęściej są tworzone przez atomy wodoru przyłączone do atomów boru znajdujących się po przeciwnej stronie w stosunku do atomów węgla cząsteczki karboranu, np. w przypadku *orto*-dikarboranu są to B7-B12 (Rys. 2) [7, 8].



Kąt B—H····H(θ) wiązania protonowo-wodorkowego
Kąt Y—H····H(ψ) wiązania protonowo-wodorkowego

Rysunek 2. Schemat wiązania diwodorowego

Karborany posiadają również zdolność oddziaływania z biocząsteczkami: wykorzystują atom wodoru związany z atomem węgla (protony te posiadają kwasowy charakter, pK_a = 22). Utworzone kompleksy są jednak o około 21 kJ/mol mniej stabilne, w porównaniu z kompleksami utworzonymi z udziałem protonów BH [2, 3, 8, 21].

1. KARBORANY JAKO HYDROFOBOWE FARMAKOFORY AGONISTÓW I ANTAGONISTÓW ESTROGENOWYCH

Estrogen (17β-estradiol) (Rys. 3) jest ważnym hormonem pośredniczącym w szerokim spektrum odpowiedzi komórkowych poprzez wiązanie się ze specyficznymi jądrowymi receptorami estrogenowymi (ER). Receptor, po związaniu z hormonem, ulega zmianie konformacyjnej i tworzy aktywny dimer, który funkcjonuje

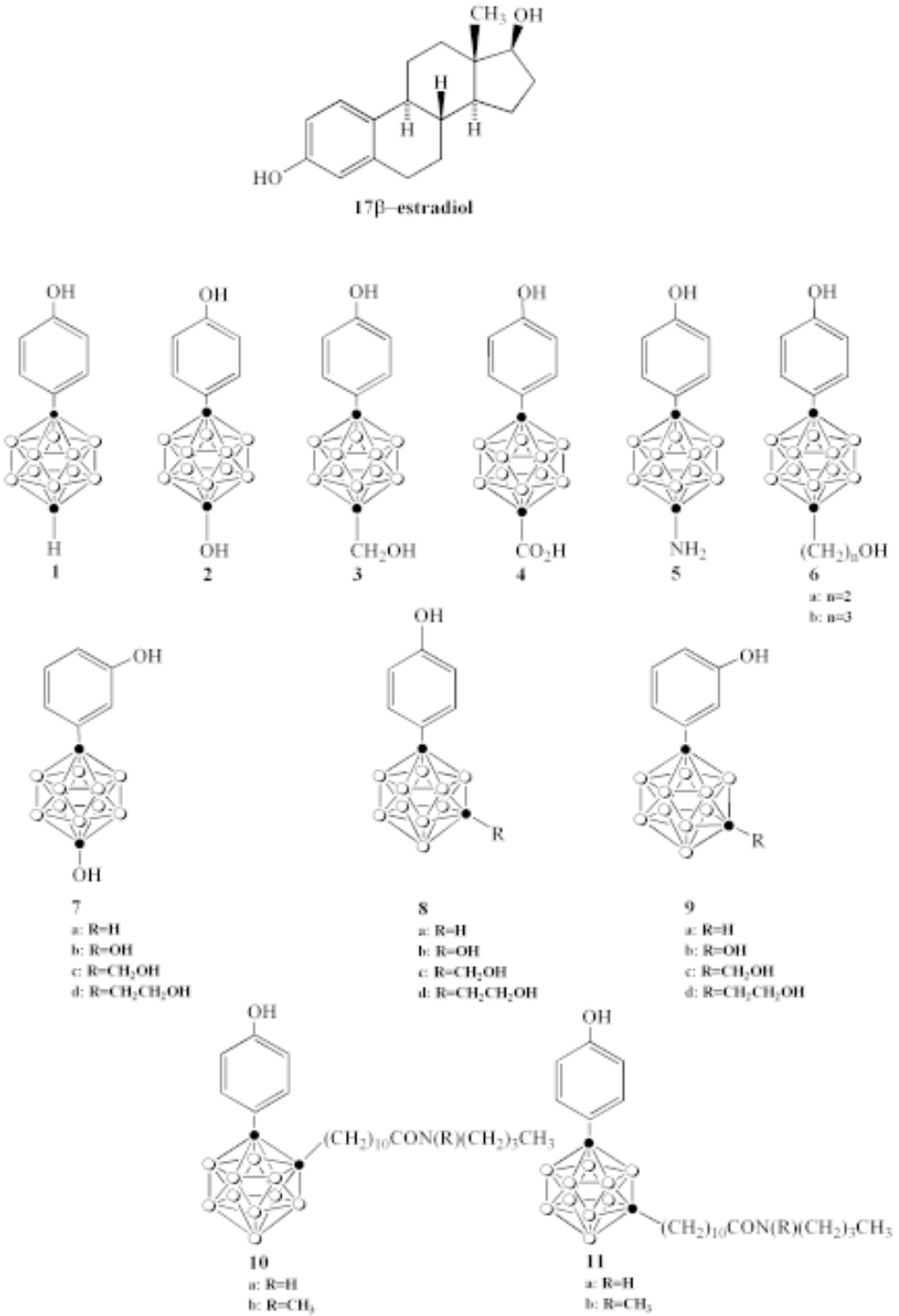
jako czynnik transkrypcyjny pośredniczący w odpowiedzi biologicznej. Wysokie powinowactwo do ER oraz występowanie istotnej aktywności estrogenowej warunkowane jest obecnością pierścienia fenolowego, odpowiedniej grupy hydrofobowej związanej z tym pierścieniem i grupy hydroksylowej umieszczonej w odpowiednim położeniu w cząsteczce [22].

Endo i współpracownicy zaprojektowali szereg związków modyfikowanych grupą karboranylową jako potencjalnych agonistów receptora estrogenowego [9, 10, 23, 24].

Pierścienie C i D w cząsteczce 17β-estradiolu (Rys. 3) odgrywają ważną rolę polegającą na stabilizowaniu kompleksu ligand – receptor, poprzez oddziaływania hydrofobowe. Rozmiar klatki karboranylowej odpowiada strukturze szkieletu w miejscu pierścieni C i D 17β-estradiolu. Podstawienie na obu atomach węgla w cząsteczce karboranu umożliwia związanie grup funkcyjnych we właściwym położeniu. Na podstawie tych rozważań zaprojektowano szereg pochodnych zawierających rozpoznane komponenty, istotne dla aktywności receptorów estrogenowych (Rys. 3) [9, 20, 22, 23, 25, 26].

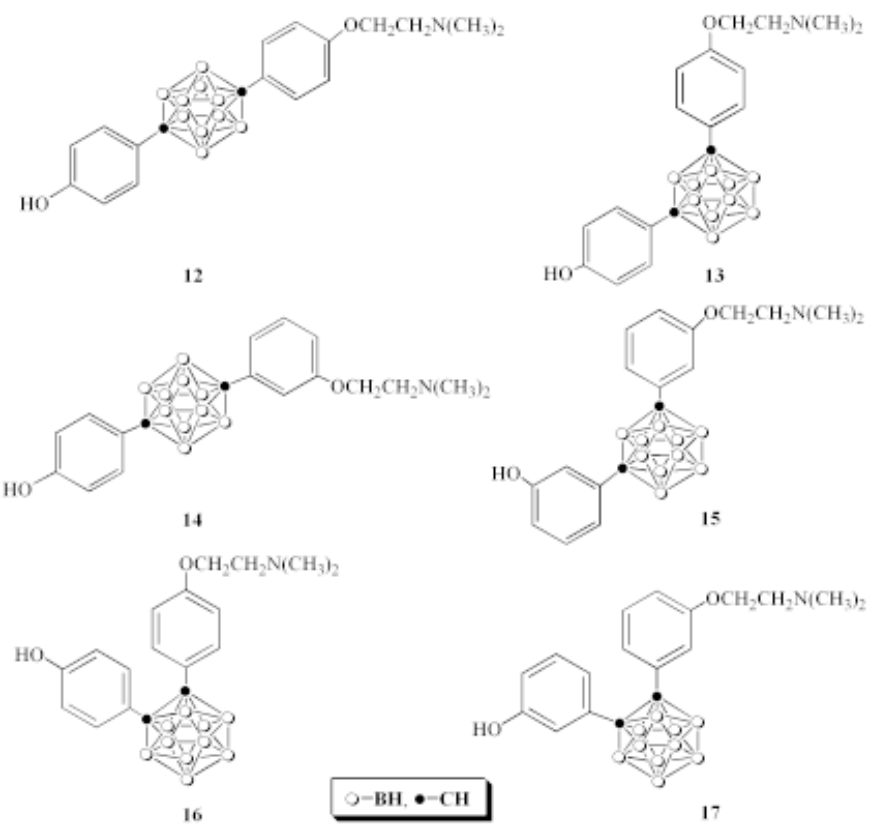
Aktywność estrogenową otrzymanych związków zbadano przez oznaczenie lucyferazy, której gen wykorzystano jako gen reporterowy [27]. Stwierdzono, że 17β-estradiol w stężeniach 1×10^{-10}–1×10^{-8} M aktywuje ekspresje lucyferazy. Związki **2**, **3** i **5** wykazały wyższą aktywność niż 17β-estradiol w tym samym zakresie stężeń [9, 22, 23]. Pochodne *meta*-karboranu wykazały mniejszą aktywność niż pochodne *para*-karboranu.

Niedobór estrogenu skutkuje zanikaniem macicy i znacznym ubytkiem tkanki kostnej. Zmiany te mogą być odwrócone poprzez podanie hormonu. Przeprowadzono badania nad efektami działania 17β-estradiolu i pochodnej **3** na macicę myszy z wyciętymi jajnikami. Stwierdzono, że zarówno 17β-estradiol (100 ng/dzień), jak i związek **3** (100 ng/dzień), przywracają obniżoną wagę macicy, a tym samym udowodniono, że pochodna **3** wykazuje aktywność estrogenową w komórkach macicy *in vivo* [23].



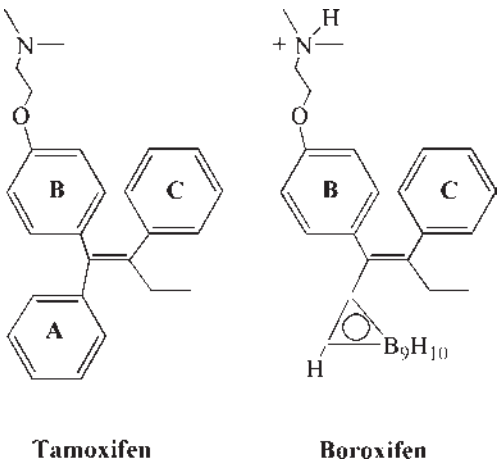
Rysunek 3. Przykłady agonistów estrogenowych opartych na strukturze klastera karboranylowego

Wysoka aktywność estrogenowa agonisty estrogenowego **3** sugeruje, że klatka karboranylowa dobrze funkcjonuje jako farmakofor wiążący się do kieszeni hydrofobowej ER, a oddziaływania van der Waalsa wzdłuż sferycznej cząsteczki karboranu są silniejsze niż w przypadku 17β-estradiolu. Takie rozważania skłoniły grupę badawczą Endo do opracowania nowych antagonistów estrogenowych zawierających grupę karboranylową [10]. Przebadano grupę związków zawierających modyfikacje *orto*-, *meta*- i *para*-karboranylowe oraz grupy hydroksylowe w pozycji *para*- i *meta*- pierścienia aromatycznego (Rys. 4). Związki te testowano w analogiczny sposób, jak w przypadku agonistów estrogenowych. Pochodne *orto*-, *meta*- i *para*--karboranu wykazały następujące działanie: związek **12** przejawiał antyestrogenową aktywność wobec 17β-estradiolu w stężeniu 1×10^{-8} M, związek **13** (*meta*-) hamował aktywność 17β-estradiolu w zakresie 1×10^{-7}–1×10^{-6} M, natomiast pochodna modyfikowana *orto*-karboranem (**16**) przejawiała aktywność antagonistyczną w stężeniu 1×10^{-6} M. Aktywność estrogenowa związków zawierających grupę hydroksylową w położeniu *meta*- (**15**, **17**) była nieco słabsza niż związków z grupą hydroksylową w położeniu *para*- [10, 25, 28].



Rysunek 4. Zaprojektowane cząsteczki antagonistów estrogenowych modyfikowanych klasterem karboranylowym

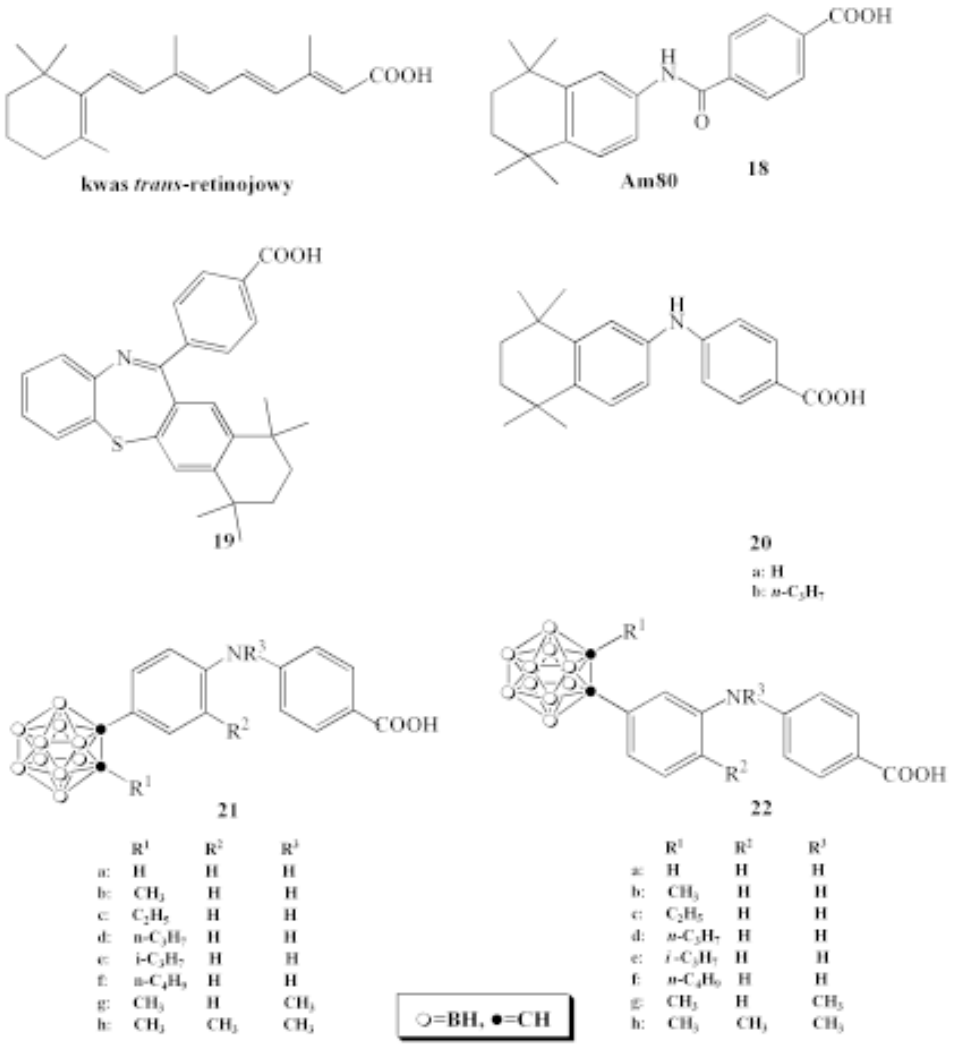
W 2002 roku przedstawiono ogólną, stereoselektywną metodę syntezy analogu tamoxifenu [29], związku o aktywności antyestrogenowej, modyfikowanego *nido*-karboranem, zwanego boroxifen [30]. Produkt zawiera grupę karboranylową w miejscu grupy fenylowej (Rys. 5, pierścień A) i jest oporny na katabolizm ze względu na brak możliwości hydroksylowania pierścienia A, co stanowi jego istotną zaletę.



Rysunek 5. Tamoxifen oraz jego pochodna modyfikowana Boroxifen

2. KARBORANY JAKO FARMAKOFORY AGONISTÓW I ANATAGONISTÓW RECEPTORÓW RETINOJOWYCH

Kwas *trans*-retinojowy (Rys. 6) posiada szerokie spektrum aktywności biologicznych związanych z różnicowaniem i proliferacją komórek [31] i w związku z tym jest także niezbędny w rozwoju embrionalnym kręgowców [32]. Aktywność kwasu retinojowego przejawia się poprzez łączenie i aktywację specyficznych receptorów retinojowych RAR oraz w mniejszym stopniu RXR wiążących preferencyjnie kwas 9-*cis*-retinojowy [31]. Wysokie powinowactwo wiązania z receptorami RAR i RXR wymaga obecności grupy karboksylowej i odpowiedniej grupy hydrofobowej. Na podstawie tych danych rozpoczęto prace nad syntezą i badaniem związków zawierających grupę karboranylową jako element hydrofobowy. Endo i współpracownicy opracowali metody syntezy i zbadali serię pochodnych synergisty retinojowego **20**, modyfikowanego grupą *orto*-karboranylową (Rys. 6) [11, 12].



	R^1	R^2	R^3
a:	H	H	H
b:	CH_3	H	H
c:	C_2H_5	H	H
d:	n-C_3H_7	H	H
e:	i-C_3H_7	H	H
f:	n-C_4H_9	H	H
g:	CH_3	H	CH_3
h:	CH_3	CH_3	CH_3

	R^1	R^2	R^3
a:	H	H	H
b:	CH_3	H	H
c:	C_2H_5	H	H
d:	*n*-C_3H_7	H	H
e:	*i*-C_3H_7	H	H
f:	*n*-C_4H_9	H	H
g:	CH_3	H	CH_3
h:	CH_3	CH_3	CH_3

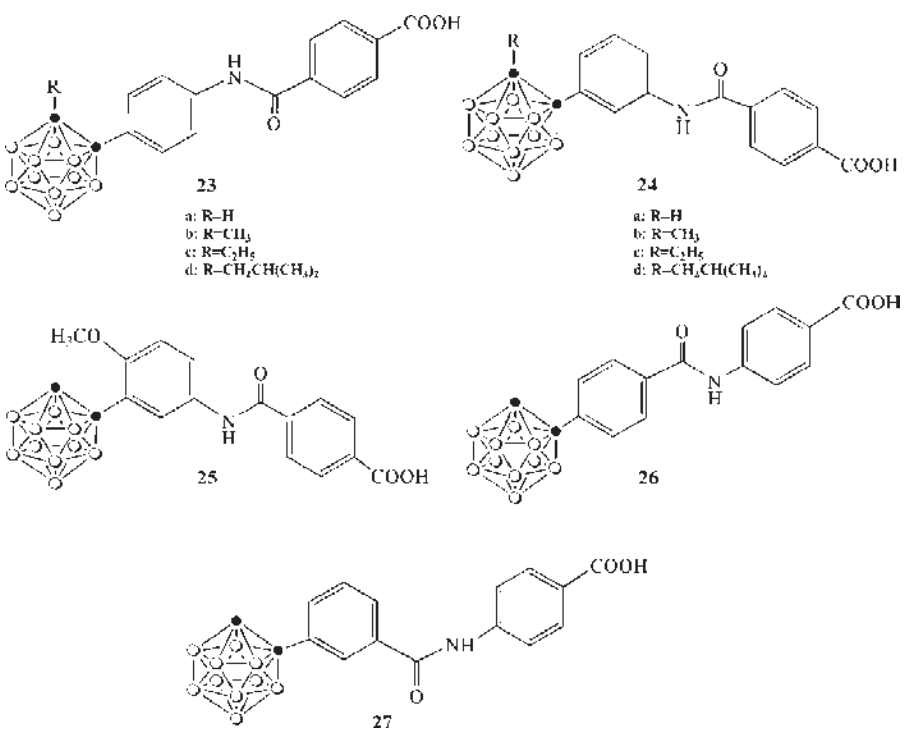
Rysunek 6. Struktury ligandów dla RAR (**18**, **19** – niemodyfikowany) i RXR (**20** – niemodyfikowany) oraz modyfikowane (**21**, **22**)

Zbadano aktywność biologiczną związków **21** i **22**. Pochodna zawierająca *orto*-karboran w pozycji 4 pierścienia benzenowego (**21a**) wykazywała zdolność indukowania różnicowania komórek HL-60 (EC_{50} $3{,}7 \times 10^{-8}$ M) i nie wykazywała efektu synergistycznego z syntetycznym retinoidem Am80 (Rys. 6, **18**). Związki zawierające grupę alkilową w pozycji 2 *orto*-karboranu (**21b-f**) również wykazywały aktywność agonisty retinojowego. Aktywność podwyższa wprowadzenie grupy *n*-propylowej i *izo*-propylowej do klastera karboranylowego (EC_{50} dla związków **21d** i **21e** wynosi odpowiednio $1{,}5 \times 10^{-9}$ i $2{,}9 \times 10^{-9}$ M). Wprowadzenie dłuższych grup alkilowych zmniejsza zdolność indukowania różnicowania komórek [11].

Druga grupa badanych związków, zawierająca 1,2-karborany w pozycji 3 pierścienia benzenowego (**22**), również wykazywała znaczną aktywność agonisty retinojowego. Efekt wprowadzenia grupy alkilowej do klastera karboranylowego związku **22** był podobny jak w przypadku izomeru *para*- (EC_{50} **22d** 3,4 × 10^{-9} M) [11].

Związek pomiędzy strukturą badanych związków a ich aktywnością można wyjaśnić na podstawie powinowactwa do receptorów jądrowych RARs. Uzyskane wyniki sugerują, że dla ligandów RAR wymagana jest planarna konformacja we fragmencie fenylo-*N*-fenylowym. W hydrofobowym regionie cząsteczki preferowanym położeniem grupy karboranylowej jest pozycja *meta*- lub *para*- pierścienia benzenowego [11].

Wprowadzenie do cząsteczki kwasu retinobenzoesowego dużej, hydrofobowej grupy warunkuje jej aktywność antagonistyczną [33]. Endo i współpracownicy otrzymali serię związków z podstawnikiem *orto*-karboranylowym przyłączonym do grupy arylowej w pozycji 3 lub 4 (Rys. 7) i wykazali, że pochodne z modyfikacją karboranylową w pozycji 4 wykazują aktywność antagonistyczną [12]. Związki te nie posiadały zdolności indukowania różnicowania komórek HL-60 w stężeniu poniżej 10^{-6} M, posiadały natomiast zdolność hamowania aktywności syntetycznego retinoidu Am80 w stężeniu już od 1 × 10^{-6} M. Pochodne z modyfikacją karboranylową w pozycji 3 wykazały aktywność antagonistyczną w stężeniu poniżej 1 × 10^{-6} M [12].

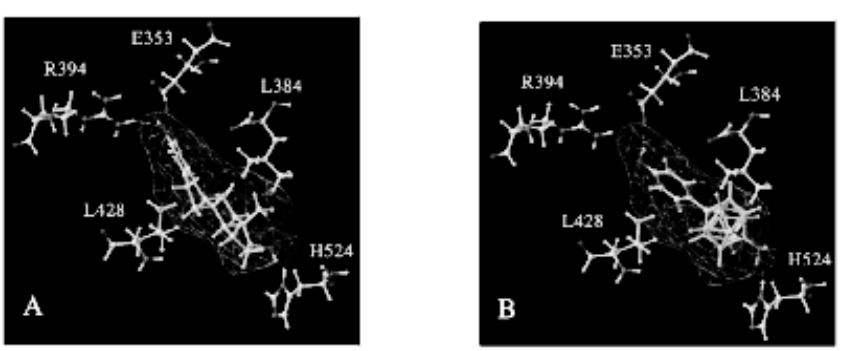


Rysunek 7. Struktury modyfikowanych antagonistów retinojowych

W celu zwiększenia hydrofobowości modyfikowanych analogów kwasu retinobenzoesowego, otrzymano również pochodne zawierające poli-B-metylowane karborany. Połączenia te były jednak nieaktywne jako inhibitory różnicowania komórek w stężeniu poniżej 1×10^{-6} M [34].

3. MODELOWANIE KOMPUTEROWE AKTYWNYCH BIOLOGICZNIE ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄCYCH KARBORANY

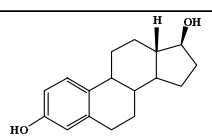
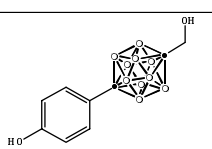
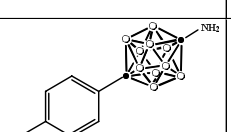
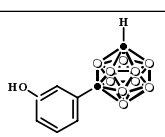
Modelowanie komputerowe (ang. *computer aided molecular design*, CAMD) wykorzystywane jest intensywnie w projektowaniu cząsteczek aktywnych biologicznie. Jednak modelowanie komputerowe związków modyfikowanych klasterem karboranylowym zastosowano dotychczas tylko w kilku przypadkach [13, 14, 23, 35–38]. Wynika to głównie ze skomplikowanej struktury karboranów zawierających sześciokoordynacyjne atomy węgla i boru oraz z niemożności wykorzystania dla atomów boru powszechnie stosowanych funkcji energii potencjalnej, dostępnych w większości programów. Mimo to podjęto próby ustalenia sposobu oddziaływania agonistów z ER za pomocą modelowania molekularnego. Przykładem mogą być próby modelowania oddziaływań białka receptorów estrogenowych hERαLBD (ang. *human estrogen receptor - α ligand binding domain*), zawierającego sześć domen wiążących ligandy. Każda domena zawiera jedno miejsce receptorowe. Reszty aminokwasowe, sekwencje aminokwasów i miejsca aktywne są konserwatywne we wszystkich domenach hERαLBD. Zoptymalizowaną strukturę estrogenu przyłączono *in silico* do aktywnego miejsca ER, a uzyskany kompleks ligand-receptor porównano ze strukturą uzyskaną za pomocą rentgenografii strukturalnej. W strukturze pochodzącej z badań rentgenograficznych widoczne są wiązania wodorowe grup hydroksylowych w pozycjach 3 i 17 estradiolu z grupami aminowymi reszty argininy (**R394**) oraz odpowiednio – z grupami iminowymi reszty histydyny (**H524**) (Rys. 8A) [38].



Rysunek 8. Model wiązania ligandów: 17β-estradiolu **(A)** i 1-hydroksymetylo-12-(4-hydroksyfenylo)-1,12-dikarba-*closo*-dodekaboranu **(B)** do aktywnych miejsc ER oraz optymalna konformacja utworzonych kompleksów, uzyskana z wykorzystaniem modelowania komputerowego (CAMD)

W oparciu o strukturę kompleksu estradiol–receptor, zbadano oddziaływanie poszczególnych syntetycznych ligandów z ER. 1-Hydroksymetylo-12-(4-hydroksyfenylo)-1,12-dikarba-*closo*-dodekaboran (**3**) i jego analog posiadający grupę aminową oddziałują z ER za pomocą wiązań wodorowych pomiędzy grupą hydroksylową lub aminową z resztą histydyny (**H524**), podczas gdy reszta hydroksymetylenofenolowa oddziałuje zarówno z resztą aminową argininy (**R394**), jak i grupą karboksylową reszty glutaminianu (**E353**) (Rys. 8B). Wykazano, że ligandy posiadające grupy karboranylowe usytuowane w miejscu aktywnym podobnie do części dekahydronaftalenowej estradiolu oddziałują z grupą izobutylową reszty leucyny (**L428** lub **L384**) (Tabela 1). Tabela poniżej zawiera zestawienie przebadanych ligandów według ich aktywności biologicznej i energii oddziaływania między białkiem receptora estrogenowego a ligandem [38].

Tabela 1. Zestawienie ligandów według ich aktywności biologicznej i energii oddziaływania między białkiem receptora estrogenowego a ligandem.

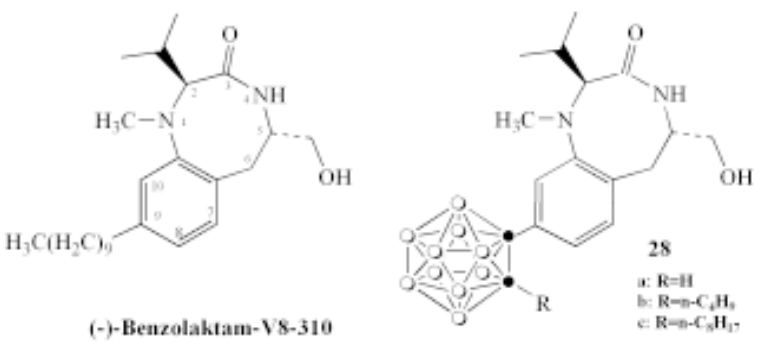
Ligand	Wiązanie wodorowe	Aktywność biologiczna[1]	Energia oddziaływania[2]
	E353, H524, R394	XXX	–228,89
	H524, R394	XXXX	–216,04
	E353, H524, G521	XXXX	brak danych
	E353	X	–189,83

[1] Aktywność biologiczna jest w tym przypadku definiowana jako zdolność związków do indukowania aktywności transkrypcyjnej komórek COS-1; XXXX – b. duża, XXX – duża, XX – średnia, X – mała.

[2] Energię oddziaływania (kJ) ligandów z białkami ER obliczono w programie ADAM [23].

4. MODULATORY BIAŁKOWEJ KINAZY C ZAWIERAJĄCE DIKARBA-*CLOSO*-DODEKABORANY

Pośród wielu zastosowań karboranów znane są przykłady ich wykorzystania jako hydrofobowych komponentów benzolaktamów. Związki te wykazały zdolność silnego wiązania się do kinazy białkowej C [39]. Znane jest działanie estrów forbolowych i teleocydyn aktywujących kinazę białkową C (PKC) poprzez konkurencyjne łączenie się z enzymem [39]. (–)-Benzolaktam-V8-310 ((–)BL-V8-310) z ośmioczłonowym pierścieniem laktamowym i pierścieniem benzenowym, zamiast dziewięcioczłonowego pierścienia laktamowego i indolowego teleocydyny, dobrze odtwarza aktywną konformację pierścienia oraz biologiczne właściwości teleocydyny (Rys. 9) [40, 41]. Wyniki badań strukturalnych benzolaktamów wskazują na istnienie hydrofobowego regionu pomiędzy C-2, C-1 i C-9 oraz wrażliwości na czynniki steryczne na węglu C-8 odgrywających decydującą rolę w generowaniu aktywności biologicznej [42].

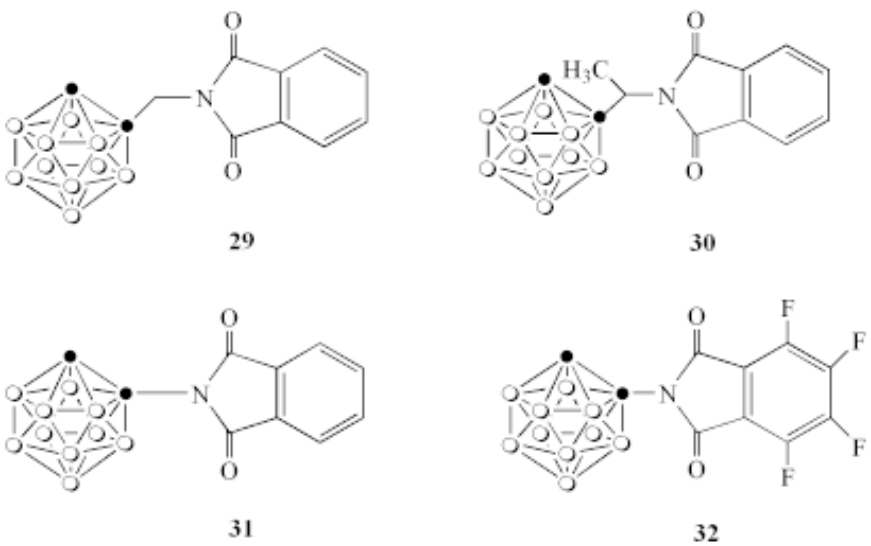


Rysunek 9. (–)-Benzolaktam-V8-310 oraz jego pochodne modyfikowane (**28a-c**)

Przeprowadzono syntezę benzolaktamów modyfikowanych klasterem karboranylowym wbudowanym w pozycję 9 związku (–)-BL-V8-310 (Rys. 9, **28**) [14]. Aktywność biologiczna pochodnych BL-V8s zawierających karborany została zbadana za pomocą testów biologicznych na komórkach nowotworowych. Jednym z przejawów specyficznej aktywności biologicznej 13-octanu-12-*o*-tetradekanoforbolowego (TPA) (stymuluje rozwój nowotworu oraz aktywność kinazy białkowej C) jest zahamowanie wzrostu komórek, adhezja komórek i ich różnicowanie do monocytów/makrofagów komórek HL-60. Modyfikowana pochodna nie zawierająca podstawnika alkilowego, przyłączonego do grupy karboranylowej (**28a**), wykazywała aktywność hamowania wzrostu komórek. Z kolei pochodne zawierające grupy alkilowe, przyłączone do modyfikacji karboranylowej (**28b**, **28c**), posiadały aktywność porównywalną do (–)-BL-V8-310, jednego z najsilniej działających benzolaktamów.

5. KARBORAN JAKO ELEMENT MODYFIKUJĄCY CZYNNIK MARTWICY NOWOTWORÓW α (TNF-α)

Grupa karboranylowa została wykorzystana do modyfikacji kontrowersyjnego leku talidomidu [13] w celu zbadania zdolności do regulowania produkcji TNF-α w linii komórkowej HL-60. Komórki były inkubowane z 13-octanem-12-*o*-tetradekanoforbolowym (TPA), który stymuluje produkcję TNF-α. Związki **29–32** (Rys. 10) indukowały syntezę TNF-α, zależną od podanej dawki związków. Efektywność badanych połączeń malała w następującej kolejności **31** > **30** > **29** [13].

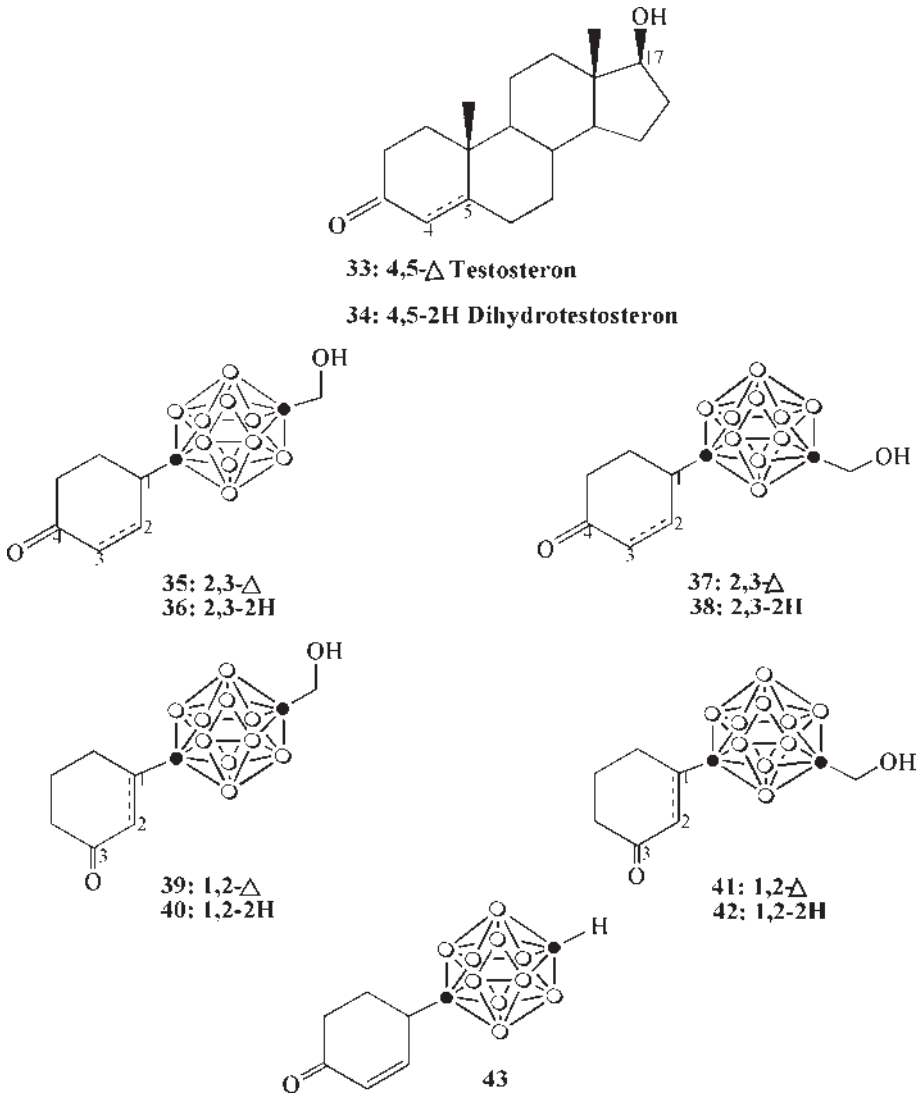


Rysunek 10. Modyfikowane analogi talidomidu

6. POCHODNE DIKARBA-*CLOSO*-DODEKABORANU JAKO ANTAGONIŚCI RECEPTORA ANDROGENOWEGO

Receptor androgenowy (AR) należy do rodziny receptorów jądrowych i odgrywa ważną rolę w rozwoju i prawidłowym funkcjonowaniu męskiego układu płciowego [43]. Testosteron i dihydrotestosteron (Rys. 11) są endogennymi agonistami AR, natomiast metribolon jest przykładem agonisty syntetycznego. Ligandy steroidowe mają dwie grupy polarne (karbonylową i hydroksylową) przyłączone do hydrofobowego szkieletu. Taki układ pełni ważną rolę w efektywnym oddziaływaniu z domeną wiążącą AR.

Zaprojektowano i zsyntezowano AR modyfikowane klasterem karboranylowym, w których pierścień cykloheksanonu i grupa hydroksylowa przyłączone są do klatki karboranylowej (Rys. 11) [44–46].



Rysunek 11. Struktury ligandów steroidowych oraz ligandów modyfikowanych

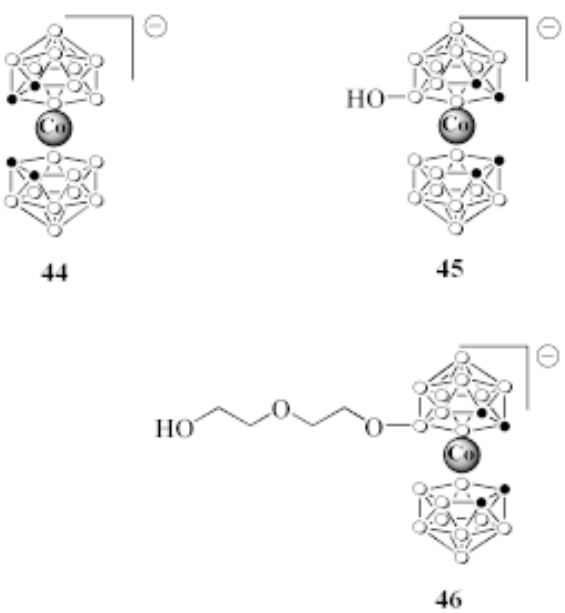
Przeprowadzone testy biologiczne [47] wykazały, że związki **35** i **37** posiadają zdolność wiązania się do receptora, pozostałe związki z grupą karboranylową w pozycji 3 lub z nasyconym pierścieniem cykloheksanonowym nie wykazały znaczącej zdolności do wiązania się z receptorem [44].

7. METALOKARBORANY JAKO SPECYFICZNE INHIBITORY PROTEAZY HIV

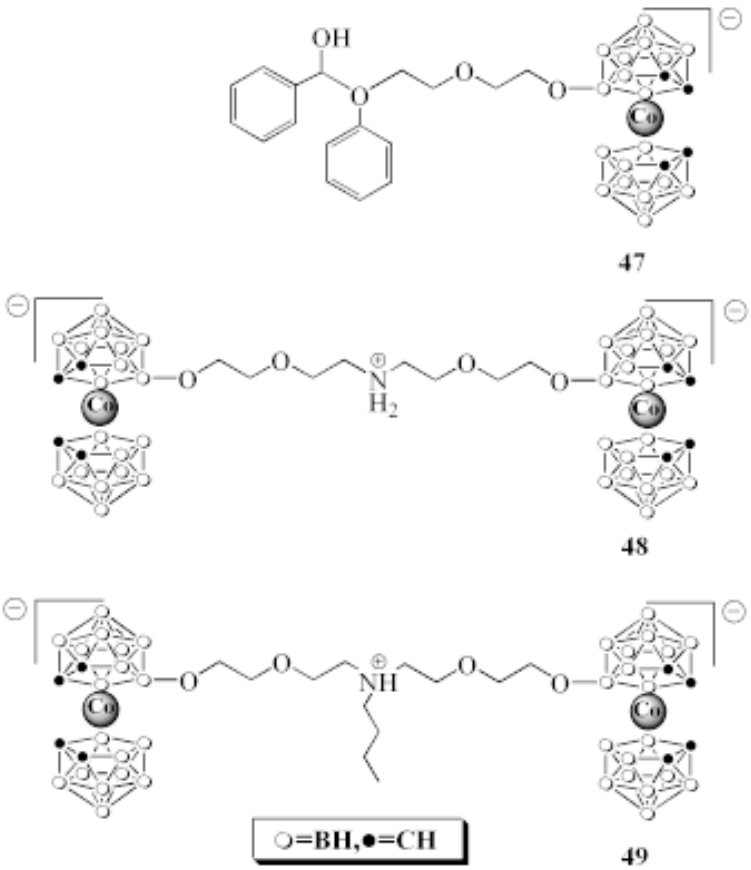
Proteaza HIV jest odpowiedzialna za przekształcanie prekursorów wirusowych poliprotein w dojrzałe enzymy wirusowe i białka strukturalne. Taki proces nazywany jest dojrzewaniem wirusa. Chemiczne hamowanie lub inaktywacja poprzez mutację proteazy HIV blokuje jego wirulentność [48]. Proteaza HIV ma więc istotne znaczenie w poszukiwaniu tarcz terapeutycznych wykorzystywanych w leczeniu AIDS.

Dotychczas zidentyfikowano osiem efektywnych inhibitorów proteaz, które stosowane są klinicznie [49, 50]. Pomimo znacznych sukcesów w tej dziedzinie, wciąż istnieje potrzeba szukania skuteczniejszych inhibitorów proteazy HIV [51]. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na związki mogące spełniać rolę inhibitorów proteazy HIV, zbadano również pochodne metalokarboranów.

Badania skupiły się na metalokarboranach bis(dikarbolidowych), zawierających w swojej strukturze jon kobaltu (Rys. 12) [52], które do tej pory nie były rozważane jako związki biologicznie czynne lub farmakofory. Tego typu cząsteczki posiadają jednak szereg cennych właściwości, m.in. charakterystyczny, ściśle określony kształt i objętość, szerokie możliwości egzoszkieletowych modyfikacji, wysoką stabilność, właściwości hydrofobowe lub amfifilowe.



Rysunek 12. Potencjalne inhibitory proteazy HIV o strukturze metalokarboranów



Rysunek 12. Ciąg dalszy

Związki te badano jako inhibitory proteazy HIV *in vivo* oraz w hodowlach tkankowych. Badania kinetyczne potwierdziły, że pochodne metalokarboranylowe wiążąc się z aktywnym miejscem enzymu wykazują zdolność konkurowania ze znanymi dotychczas inhibitorami peptydowymi [53]. Badano wpływ podstawienia i rozmiaru cząsteczki na inhibicję proteazy HIV. Pochodna **44** wykazywała niską zdolność inhibicji. Podstawienie jej grupami: hydroksylową (**45**) i dietylenoksynową (**46**) nie spowodowało znacznego podwyższenia inhibicji *in vivo* ani w hodowlach tkankowych. Kontrola rozmiaru pochodnych **44–46**, w porównaniu z wielkością miejsca aktywnego zamkniętej formy proteazy HIV, pozwoliła stwierdzić, że związki te nie mają wystarczającego kontaktu z miejscem aktywnym [53].

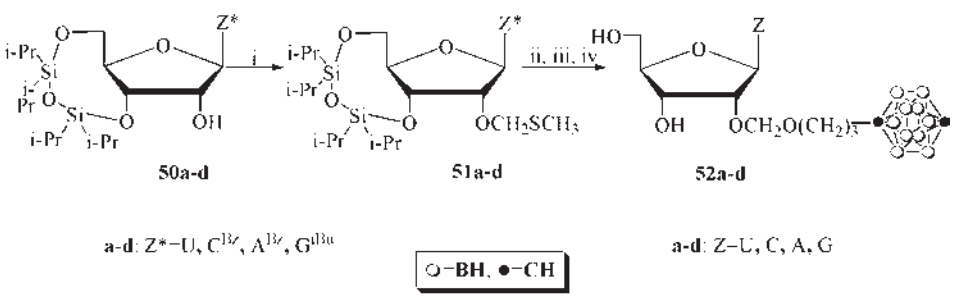
W przybliżeniu 100 razy większą wartość stałej inhibicji (K_i) proteazy HIV wykazała pochodna **47**, otrzymana poprzez wydłużenie łańcucha bocznego w związku **46** w pozycji B8. Wiązanie się metalokarboranów do aktywnego miejsca proteazy HIV polepszono cztery razy projektując symetryczną pochodną **48**, a następnie **49**

otrzymaną w wyniku alkilowania drugorzędowej grupy aminowej grupą butylową. Ta ostatnia pochodna okazała się najsilniejszym inhibitorem spośród przedstawionej grupy związków, wartość K_i wynosiła 2,2 nM [53]. Stwierdzono również, że związek **49** wykazuje największą aktywność przeciwwirusową w hodowlach tkankowych charakteryzując się EC_{50} = 250 nM, 10 razy większą od wartości EC_{50} dla związku **48**. Wyniki te wskazują, że niewielkie różnice w budowie chemicznej metalokarboranów mogą powodować znaczne różnice w ich aktywności biologicznej [53].

8. KONIUGATY KARBORANÓW I METALOKARBORANÓW Z NUKLEOZYDAMI

Nukleozydy modyfikowane klasterami boru badane są m.in. jako potencjalne nośniki boru w terapii nowotworów metodą wychwytywania neutronów przez bor (BNCT) [54], potencjalne leki przeciwwirusowe [55] oraz jako modyfikowane monomery w syntezie terapeutycznych kwasów nukleinowych [56, 57].

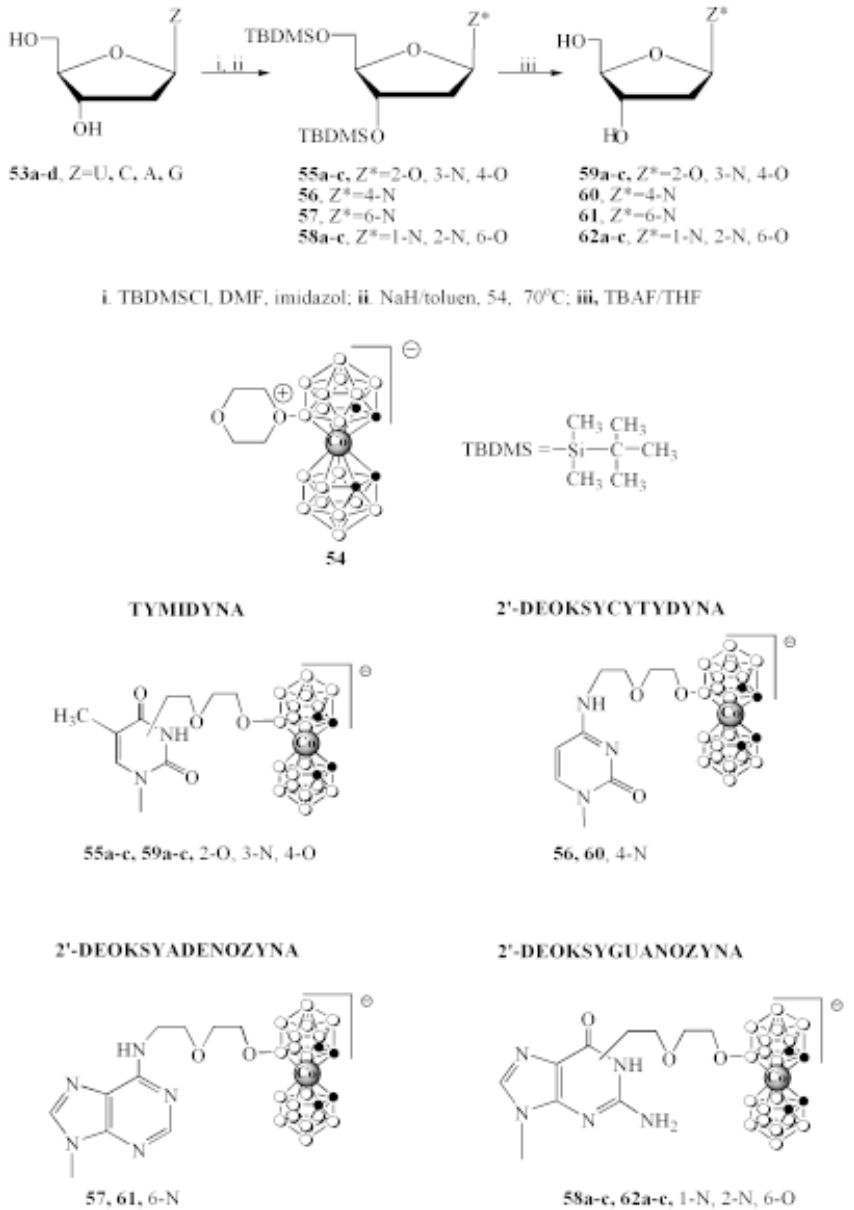
W ostatnim czasie opracowaliśmy metody syntezy szeregu nowych typów pochodnych nukleozydów modyfikowanych karboranami (klasterami boru), w tym nieznanych dotąd pochodnych nukleozydów purynowych, zawierających grupę *para*-karboranylową w położeniu 2' reszty cukrowej (Rys. 13) [58].



i. DMSO/AcOH/Ac_2O, **ii.** TBABr/1-(3-hydroksypropylo)-*para*-karboran $[HO(CH_2)_3C_2B_{10}H_{11}]$/$CuBr_2$ w CH_2Cl_2, **iii.** TBAF/THF, **iv.** NH_3 w CH_3CN/H_2O.

Rysunek 13. Synteza nukleozydów modyfikowanych grupą *para*-karboranylową w pozycji 2' reszty cukrowej

Opracowaliśmy ogólną metodę syntezy koniugatów czterech podstawowych nukleozydów: tymidyny (T), 2'-deoksycytydyny (dC), 2'-deoksyadenozyny (dA) i 2'-deoksyguanozyny (dG) oraz metalokarboranów zawierających kobalt (Rys. 14) [59]. Prowadzimy prace nad pochodnymi zawierającymi żelazo, ren oraz nikiel. Otrzymaliśmy także szereg DNA-oligomerów znakowanych klasterami boru.



Rysunek 14. Synteza czterech podstawowych nukleozydów modyfikowanych grupą metalokarboranylową

Metalokarborany stanowią rozległą rodzinę związków typu kompleksów kanapkowych mogących zawierać gamę różnych metali. Charakteryzują się zazwyczaj właściwościami amfifilowymi i zróżnicowanymi właściwościami elektrochemicznymi.

Zaproponowaliśmy zastosowanie koniugatów nukleozydów i metalokarboranów jako nowego typu nośników boru dla BNCT [60]. Na przykładzie pochodnych tymidyny (Rys. 14) wykazaliśmy, iż charakteryzują się one znaczną lipofilowością, co stanowi warunek potencjalnego wykorzystania w BNCT.

PODSUMOWANIE

Karborany są grupą związków charakteryzujących się wysoką stabilnością termiczną i chemiczną, sferyczną geometrią oraz dużą lipofilowością. Związki te, poprzez tworzenie wiązań protonowo-wodorkowych, oddziałują z biocząsteczkami. Przez analogię do fullerenów, karborany zostały wykorzystane jako hydrofobowe farmakofory takich aktywnych biologicznie związków, jak estradiol, kwas retinojowy, czynnik martwicy nowotworów α (TNF-α). Niektóre otrzymane modyfikowane pochodne oddziałują efektywnie z odpowiednimi receptorami i wykazują aktywność biologiczną porównywalną lub wyższą niż ich endogenne odpowiedniki.

PODZIĘKOWANIA

Praca przygotowana częściowo w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr 1 T09A 121 30.

Prof. dr hab. Zbigniewowi J. Leśnikowskiemu dziękujemy za dyskusję i pomoc w przygotowaniu do druku niniejszej pracy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] V.I. Bregadze, Chem. Rev., 1992, **92**, 209.
[2] L.I. Kruglyak, V.N. Kalinin, E.G. Rys, L.I. Zakharkin, A.I. Shatenstein, Zh. Obshch. Khim., 1972, **42**, 2670.
[3] L.A. Leites, Chem. Rev., 1992, **92**, 279.
[4] C.J. Cramer, W.L. Gladfelter, Inorg. Chem., 1997, **36**, 5358.
[5] P.L.A. Popelier, J. Phys. Chem., 1998, **102**, 1873.
[6] T.B. Richardson, S. deGala, R.H. Crabtree, P.E.M. Siegbahn, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 12875.
[7] H. Yamazaki, K. Ohta, Y. Endo, Tetrahedron Lett., 2005, **46**, 3119.
[8] J. Fanfrlik, M. Lepšik, D. Horinek, Z. Havlas, P. Hobza, Chemphyschem 2006, **7**, 1100.
[9] Y. Endo, T. Iijima, Y. Yamakoshi, A. Kubo, A. Itai, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1999, **9**, 3313.
[10] Y. Endo, T. Yoshimi, T. Iijima, Y. Yamakoshi, Bioorg. Med. Chem. Lett, 1999, **9**, 3387.
[11] Y. Endo, T. Iijima, H. Kagechika, K. Ohta, E. Kawachi, K. Shudo, Chem. Pharm. Bull., 1999, **47**, 585.
[12] T. Iijima, Y. Endo, M. Tsuji, E. Kawachi, H. Kagechika, K. Shudo, Chem. Pharm. Bull., 1999, **47**, 398.
[13] M. Tsuji, Y. Koiso, H. Takahashi, Y. Hashimoto, Y. Endo, Biol. Pharm. Bull., 2000, **23**, 513.
[14] Y. Endo, T. Yoshimi, K. Kimura, A. Itai, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1999, **9**, 2561.

[15] G. Patrich, *Krótkie wykłady. Chemia leków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004.
[16] R.N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, Inc, New York, 1970.
[17] J. Casanova, *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum*, John Willey and Sons, Inc, New York, 1998.
[18] A. Olejniczak, Wiad. Chem., 2004, **58**, 889.
[19] S. Sjöberg, *Advances in Neutron Capture Therapy*, Vol. II, Chemistry and Biology, Proceedings of the Seventh International Symposium on Neutron Capture Therapy of Cancer, J. Larsson, R. Crawford, R. Weinreich, Ed., Amsterdam 1997, 3–21.
[20] Y. Endo, K. Ohta, T. Yoshimi, K. Yamaguchi, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2004, **179**, 799.
[21] K. Ohta, H. Yamazaki, Y. Endo, Tetrahedron Lett., 2006, **47**, 1937.
[22] Y. Endo, T. Iijima, Y. Yamakoshi, M. Yamaguchi, H. Fukasawa, K. Shudo, J. Med. Chem., 1999, **42**, 1501.
[23] Y. Endo, T. Ijima, Y. Yamakoshi, H. Fukasawa, C. Miyaura, M. Inada, A. Kubo, A. Itai, Chem. Biol., 2001, **8**, 341.
[24] T. Ogawa, K. Ohta, T. Yoshimi, H. Yamazaki, T. Suzuki, S. Ohta, Y. Endo, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, **16**, 3943.
[25] Y. Endo, T. Yoshimi, C. Miyaura, Pure Appl. Chem., 2003, **75**, 1197.
[26] J.F. Valliant, K.J. Guenther, A.S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. Sogbein, K.A. Stephenson, Coord. Chem. Rev., 2002, **232**, 173.
[27] T. Meyers, R. Koope, E. von Angerer, H. Schonenberger, E.A. Holler, J. Cancer Res. Clin. Oncol., 1994, **120**, 359.
[28] Y. Endo, T. Yoshimi, Y. Yamakoshi, Chem. Pharm. Bull, 2000, **48**, 312.
[29] B.J.A. Furr, V.C. Jordan, Pharmacol Ther., 1984, **25**, 127.
[30] J.F. Valliant, P. Schaffer, K.A. Stephenson, J.F. Britten, J. Org. Chem., 2002, **67**, 383.
[31] M.B. Sporn, A.B. Roberts, D.S. Goldman, Eds., *The retinoids*, 2 nd ed., Raven Press, Inc., New York, 1994.
[32] M. Petkovich, N.J. Brandt, A. Krust, P. Chambon, Nature, 1987, **330**, 444.
[33] S. Kaneko, H. Kagechika, E. Kawachi, Y. Hashimoto, K. Shudo, Med. Chem. Res., 1991, **1**, 220.
[34] Y. Endo, K. Yaguchi, E. Kawachi, H. Kagechika, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2000, **10**, 1733.
[35] Y. Endo, T. Iijima, K. Yaguchi, E. Kawachi, N. Inoue, H. Kagechika, A. Kubo, A. Itai, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2001, **11**, 1307.
[36] Y. Endo, K. Yaguchi, M. Tsuji, K. Yamaguchi, K. Shudo, Chem. Pharm. Bull., 1999, **47**, 699.
[37] J. Johnsamuel, Y. Byun, T.P. Jones, Y. Endo, W. Tjarks, J. Organomet. Chem., 2003, **680**, 223.
[38] J. Johnsamuel, Y. Byun, T.P. Jones, Y. Endo, W. Tjarks, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2003, **13**, 3213.
[39] C.L. Ashendel, J.M. Staller, R.K. Boutwell, Cancer Res., 1983, **43**, 4333.
[40] Y. Endo, M. Ohno, M. Hirano, A. Itai, K. Shudo, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 1841.
[41] Y. Endo, M. Ohno, M. Hirano, M. Takeda, A. Itai, K. Shudo, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1994, **4**, 491.
[42] Y. Endo, S. Takehana, M. Ohno, P.E. Driedger, S. Stabel, M.Y. Mizutani, N. Tomioka, A. Itai, K. Shudo, J. Med. Chem., 1998, **41**, 1476.
[43] A.D. Mooradian, J.E. Morley, S.G. Korenman, Endocr. Rev., 1987, **8**, 1.
[44] S. Fujii, Y. Hashimoto, T. Suzuki, S. Ohta, Y. Endo, Bioorg. Med. Chem. Lett., 2005, **15**, 227.
[45] S. Fujii, T. Goto, K. Ohta, Y. Hashimoto, T. Suzuki, S. Ohta, Y. Endo, J. Med. Chem., 2005, **48**, 4654.
[46] T. Goto, K. Ohta, T. Suzuki, S. Ohta, Y. Endo, Bioorg. Med. Chem., 2005, **13**, 6414.
[47] T. Ishioka, A. Kubo, Y. Koiso, K, Nagasawa, A. Itai, Y. Hashimoto, Bioorg. Med. Chem., 2002, **10**, 1555.

[48] N.E. Kohl, E.A. Emine, W.A. Schleif, L.J. Davis, J.C. Heimach, R.A.F. Dixon, E.M. Scolnik, I.S. Signal, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 1985, 4686.
[49] J. Prejdova, M. Soucek, J. Konvalinka, Curr. Drug Targets Infect. Disord., 2004, **4**, 137.
[50] F. Clavel, A.J. Hance, N. Engl. J. Med., 2004, **350**, 1023.
[51] J.M. Coffin, Science, 1995, **267**, 483.
[52] A. Olejniczak, Wiad. Chem., 2005, **59**, 3.
[53] P. Cigler, M. Kožišek, P. Rezáčova, J. Brynda, Z. Otwinowski, J. Pokorna, J. Plešek, B. Grüner, L. Dolečková-Marešová, M. Máša, J. Sedláček, J. Bodem, H.G. Kraeusslich, V. Král, J. Konvalinka, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 2005, **102**, 15394.
[54] Z.J. Lesnikowski, R.F. Schinazi, Pol. J. Chem., 1995, **69**, 827.
[55] Z.J. Lesnikowski, J. Shi, R.F. Schinazi, J. Organomet. Chem., 1999, **581**, 156.
[56] Z.J. Lesnikowski, Eur. J. Org. Chem., 2003, 4489.
[57] A.B. Olejniczak, M. Koziołkiewicz, Z.J. Leśnikowski, Antisense Nucl. Acid Drug Develop., 2002, **12**, 79.
[58] B. Wojtczak, A. Semenyuk, A.B. Olejniczak, M. Kwiatkowski, Z.J. Lesnikowski, Tetrahedron Lett., 2005, **46**, 3969.
[59] A.B. Olejniczak, J. Plešek, Z.J. Lesnikowski, Chem. Eur. J., 2007, **13**, 311.
[60] Z.J. Leśnikowski, E. Paradowska, A.B. Olejniczak, M. Studzińska, P. Seekamp, U. Schüβler, D. Gabel, R.F. Schinazi, J. Plešek, Bioorg. Med. Chem., 2005, **13**, 4168.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 kwietnia 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

ZWIĄZKI ORGANICZNE JAKO MARKERY STANU ŚRODOWISKA MORSKIEGO

ORGANIC COMPOUNDS AS INDICATORS OF STATE OF THE MARINE ENVIRONMENT

Grażyna Kowalewska

Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk
Pracownia Chemicznych Zanieczyszczeń Morza
ul. Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot
e-mail:Kowalewska@iopan.gda.pl

Abstract
Wstęp
1. Polichlorowane bifenyle
2. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
3. Pigmenty roślinne
4. Analiza chromatograficzna
Wnioski
Piśmiennictwo cytowane

Doc. dr hab. inż. Grażyna Małgorzata Kowalewska jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej (specjalizacja: lekka synteza organiczna, technologia leków). Opiekunem pracy magisterskiej był prof. Andrzej Ledóchowski. Stopień doktora, na tym wydziale, uzyskała na podstawie rozprawy z zakresu chemii fizycznej, dotyczącej wodnych roztworów elektrolitów, wykonanej pod kierunkiem prof. Włodzimierza Libusia. Po uzyskaniu stopnia doktora podjęła pracę w Instytucie Oceanologii PAN w Sopocie, a stopień doktora habilitowanego uzyskała na Wydziale Biologii, Geografii i Oceanologii Uniwersytetu Gdańskiego. Kilkanaście lat temu, od podstaw, zorganizowała Pracownię Chemicznych Zanieczyszczeń Morza Instytutu Oceanologii PAN w Sopocie, którą obecnie kieruje. Badania naukowe prowadzone w pracowni koncentrują się na: szeroko pojętej tematyce zanieczyszczeń organicznych w środowisku morskim, opracowaniem nowych metod analitycznych i monitoringu środowiska morskiego włącznie. Doc. Kowalewska jest autorem lub współautorem 96 publikacji naukowych (w tym 39 komunikatów konferencyjnych).

ABSTRACT

Organic compounds occur in a sea usually at lower concentrations than inorganic compounds. Nevertheless, their role in this environment is very important and still not elucidated, due to variety of compounds and their forms, and analytical problems. However, while taking into account all the difficulties and limits, the information which we get from such analyses, is worth the time and often a high price.

The information about the state of the marine environment, possible to obtain from the organic compound distribution, will be presented on an example of the three groups of organic compounds. These are: polychlorinated biphenyls (PCBs), polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), and plant pigments, especially chlorophylls and their derivatives. Polychlorinated biphenyls are anthropogenic compounds, included to the most harmful pollutants for the marine environment, and as such, occurring at the lists of dangerous substances of all the conventions concerning the marine environment, especially HELCOM, OSPAR, Barcelona Convention and also Stockholm Convention concerning the persistent organic pollutants (POPs). The aromatic hydrocarbons can be both of anthropogenic and natural origin, the latter being produced in the sea, e.g. by marine organisms or of the natural slicks of petroleum from the sources under sea bottom as well as originating from land, e.g. as a result of wood fires or floods. The third group of the presented compounds – plant pigments – is of the natural origin but their occurrence in a sea is often also anthropogenic.

The properties and concentration levels of these compounds in the marine environment will be described, indicating which phenomena are responsible for their distribution. Besides, the analytical methods used for their determination will be presented along with difficulties in their analysis and interpretation of results.

Keywords: organic compounds, marine environment, markers

Słowa kluczowe: związki organiczne, środowisko morskie, markery

WSTĘP

Liczba zidentyfikowanych dotychczas związków organicznych szacowana jest na około 20 milionów. Większość z nich występuje także w morzu. Związki organiczne występujące w środowisku morskim można różnie sklasyfikować, na przykład według:

- wielkości cząsteczki: związki o niskiej masie cząsteczkowej, makrocząsteczki,
- struktury chemicznej: związki o zdefiniowanej strukturze, związki zawierające określone grupy funkcyjne, jak kwasy czy fenole, związki o zdefiniowanej strukturze podstawowego monomeru, ale różnej długości łańcucha, jak np. polimery (policukry), o niezdefiniowanej strukturze, np. związki typu humusowego,
- sposobu i miejsca ich powstawania: wytworzone w komórce, produkty żerowania lub diagenezy, wyprodukowane przez człowieka,
- źródeł pochodzenia: naturalne – allochtoniczne i autochtoniczne, antropogeniczne,
- formy występowania: występujące w formie rozpuszczonej, koloidalnej, zawiesiny, występujące w żywych organizmach.

Największy udział w biomasie w morzu stanowi plankton, a w całej ilości węgla organicznego największy udział mają formy: rozpuszczona i koloidalna, najmniejszy – frakcja węgla znajdująca się w komórkach planktonu [1].

Jak widać, jest to temat bardzo obszerny. W niniejszej pracy skoncentrujemy się tylko na wybranych zagadnieniach i trzech przykładowych grupach związków o zdefiniowanej strukturze. Są to związki powszechnie występujące w środowisku morskim: 1. znajdujące się na wszystkich listach substancji niebezpiecznych dla środowiska – polichlorowane bifenyle (ang. *PCBs*, PCB) i – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAHs) oraz 2. – pigmenty roślinne (chlorofil *a*, jego pochodne), jako powszechnie występujące w środowisku związki pochodzenia naturalnego.

1. POLICHLOROWANE BIFENYLE

Pierwsza grupa – polichlorowane bifenyle – jest zaliczana do zanieczyszczeń najgroźniejszych dla środowiska (COM, 2000, 593). Jako takie, znalazły się na listach substancji niebezpiecznych wszystkich konwencji dotyczących środowiska morskiego, także na liście dwunastu związków (grup związków), tzw. „trwałych zanieczyszczeń organicznych" (TZO, ang. *persistent organic pollutants*, POPs) Konwencji Sztokholmskiej [2]. Związki te nie występują w przyrodzie, trafiają do morza w wyniku działalności człowieka. Uważa się je za markery zanieczyszczeń przemysłowych. Poza tym, że szkodliwie oddziałują na organizmy żywe, są trwałe, a więc raz wprowadzone, długo pozostają w środowisku. Są też lotne i dzięki temu mogą przenosić się wraz z prądami morskimi i wiatrem na duże odległości od miejsca w którym dostały się do środowiska, a następnie opadać wraz z pyłem, desz-

czem czy śniegiem. Szczególnie widoczny jest efekt tzw. „wymrażania", tzn. opadania wraz ze skroploną lub zamrożoną parą wodną wskutek obniżenia temperatury w atmosferze. Związki te nadal stanowią zagrożenie dla krajów, w których ich wytwarzanie i stosowanie zostało zabronione, a także dla rejonów polarnych i wysokogórskich, uważanych za najmniej zanieczyszczone. Wszystkich możliwych struktur (zwanych kongenerami), przy podstawieniu od 1 do 10 atomów chloru w bifenylu, jest 209. Jednak nawet w produktach przemysłowych nie zidentyfikowano wszystkich 209 związków, a jeszcze mniejsza ich liczba występuje w mierzalnych ilościach w środowisku. Różnią się one właściwościami fizykochemicznymi i w rezultacie także toksycznością. W próbkach środowiskowych oznacza się różną liczbę kongenerów. Przyjęto (HELCOM, program QUASIMEME) oznaczać przynajmniej 7 PCB, tj.: nr 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180. Taka numeracja została zaproponowana przez Ballschmiter i Zell w 1980 roku, a nastepnie przyjęta przez UPAC [3].

W morzu oznacza się zawartość PCB głównie w osadach i organizmach, gdyż stężenia w wodzie są z reguły bardzo niskie. Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Donazzolo i in. [4], osady, które zawierają mniej niż 20 ng PCB/g, można uznać za słabo zanieczyszczone, te które zawierają więcej niż 80 ng/g – za mocno zanieczyszczone, a te o zawartości między 20 a 80 ng/g – za średnio zanieczyszczone. Zgodnie z tą klasyfikacją, tylko nieliczne próbki pobierane z południowego Bałtyku można uznać za mocno zanieczyszczone [5].

Tabela 1. Zawartość PCB w osadach – dane literaturowe

Czas pobrania próbek	Rejon	Liczba oznaczonych kongenerów	Głębokość warstwy osadu [cm]	Koncentracja [ng/g]	Literatura
1990	Kalifornia, Wybrzeże Pacyfiku	20	–	< 1–34	[7]
1993	Ujście Skaldy, Morze Północne	13	10	150	[8]
1991	Rzeka Arrone, Włochy	45	–	11–196	[9]
1992	Jeziora w Himalajach, Nepal	16	0-1	430,9	[10]
1998	Rzeka Jangcy	6	–	0,39–1,13	[11]
1995	Dominikana, Santo Domingo	21	–	41,9	[12]
1991	Południowo-zachodnie wybrzeże Australii	–	–	< 10	[13]
1990	Rzeka Derwent, Tasmania	–	–	7,3–470	[14]
–	Wybrzeże Argentyny	23	–	1–107	[15]
1996–1999	Bałtyk południowy	12	0-10	2–150	[5]

Większość pozostałych wartości świadczy o słabym zanieczyszczeniu. Ponadto, stężenie to niejednokrotnie zmienia się znacznie wraz z głębokością, świadcząc o dużej mobilności tych związków w osadach [6]. W porównaniu z danymi światowymi, najwyższe zawartości w osadach południowego Bałtyku nie są zbyt wysokie. W ujściach rzek przepływających przez uprzemysłowione rejony, a wpadających do Morza Czarnego, Morza Północnego, oznaczano w niektórych miejscach dużo wyższe stężenia (< 200 ng/g). Zaskakująco duże stężenie oznaczono w próbce osadów z jeziora w Nepalu, w Himalajach (~ 430 ng/g) [7–11] (Tab. 1).

Mogło to być spowodowane jakimś lokalnym źródłem albo opadem atmosferycznym, zawierającym związki przyniesione tam z innych rejonów. Należy też pamiętać o tym, że dane literaturowe trudno jest porównywać chociażby ze względu na różną liczbę kongenerów oznaczanych przez różnych autorów, sposób pobierania osadów czy stosowane metodyki analityczne.

2. WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

Druga grupa wybranych związków to wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, ang. *PAHs*). Są to związki zawierające skondensowany układ pierścieni aromatycznych, niepodstawionych lub podstawionych podstawnikami alkilowymi, którymi najczęściej są grupy metylowe. Związki, które można zaliczyć do tej grupy, są bardzo liczne. Nie wszystkie jednak, z oczywistych względów, są oznaczane. Najczęściej oznacza się w próbkach środowiskowych 16 węglowodorów, zgodnie z normą EPA, w USA dotyczącą ścieków przemysłowych (EPA, Method 610, 2004), chociaż Ramowa Dyrektywa Wodna EU (DOC/2001) przewiduje oznaczanie tylko pięciu węglowodorów: B(a)P, B(b)F, B(k)F, B(g,h,i)Per i I(1,2,3-cd)Py (WFD, 2000/60/EC).

Gdy popatrzymy na te same stacje na południowym Bałtyku, dla których oznaczono PCB, to zawartość sumy 12 WWA w 0–1 cm warstwie osadu wygląda podobnie jak w przypadku PCB, lecz nie identycznie [6, 16]. Świadczy to o różnym obiegu tych związków w morzu, w zależności od ich własności fizykochemicznych, z czego wynika między innymi różna szybkość ulatniania do atmosfery, rozpuszczalność w wodzie, zdolność do tworzenia kompleksów i innych asocjatów oraz oddziaływania na organizmy. Porównując te wyniki z literaturowymi z innych rejonów świata widzimy, że zarówno w Europie, jak i na innych kontynentach, a szczególnie w Azji południowo-wschodniej, w Australii, w obu Amerykach, stężenia WWA bywały wyższe [8, 13, 17–29] (Tab. 2).

Tabela 2. Zawartość WWA w osadach – dane literaturowe

Czas pobrania próbek	Rejon	Liczba oznaczonych związków	Głębokość warstwy osadu [cm]	Koncentracja [ng/g]	Literatura
–	Zatoka San Francisco, USA	21	0–10	955–3884	[17]
1993, 1995–1999	Zatoka Tampa, Floryda	24	0–2	1311,2 (śr), 157269 (max)	[18]
1997–1998	Zatoka Narragansett, USA	44	0–2	569–216000	[19]
1993	Gwadelupa, Karaiby	–	0–3(5)	103–1656,5	[20]
1999	Zatoka Santos, Brazylia	–	0–2	79,6–5389,1	[21]
–	Wyspa Sao Sebastiao, Brazylia	–	0–2	< 257,4	[22]
1993	Ujście Skaldy, Morze Północne	13	10	~ 4000	[8]
1991	Morze Śródziemne Od Marsylii do Genui oraz Korsyka	14	–	86,5–48090	[23]
1993	Morze Karskie, Rosja	–	0–3	16–94	[24]
–	Port Cotonou-Benin, Afryka	14	0–2	25,1–1411	[25]
1996–1998	Zatoka Tokijska	15	0–5	534–292370	[26]
1992	Hong Kong,	15	0–2	356–11098	[27]
1998-2000	Rzeki Malezji	15	0–5	4–924	[26]
–	Zachodnia Australia, Perth	–	–	1–3200	[13]
1998	Port Sydney, Australia	17	0–1(2)	< 100–380000	[28]
2001	Port Auckland, Nowa Zelandia	24	0–3	16600	[29]
1994–1996	Bałtyk południowy -otwarte morze -strefa brzegowa	12	0–10	śr. 500 śr. 2300	[16]

Węglowodory występujące w morzu pochodzą z różnych źródeł [30]. Mogą być antropogeniczne i naturalne, ale w przeważającej ilości są to produkty niepełnego spalania paliw stałych i ciekłych. Spalanie różnych materiałów – węgla, ropy naftowej, olejów silnikowych, drewna itp. daje w rezultacie za każdym razem inną mieszaninę węglowodorów. Stąd niekoniecznie trzeba oznaczyć wszystkie węglowodory, żeby móc wyciągnąć wnioski na temat ich pochodzenia, chociaż trudno jedynie na tej podstawie stwierdzić, czy drewno, które spalono, pochodziło z drzewa rażonego piorunem, czy zostało spalone w piecu przez człowieka.

3. PIGMENTY ROŚLINNE

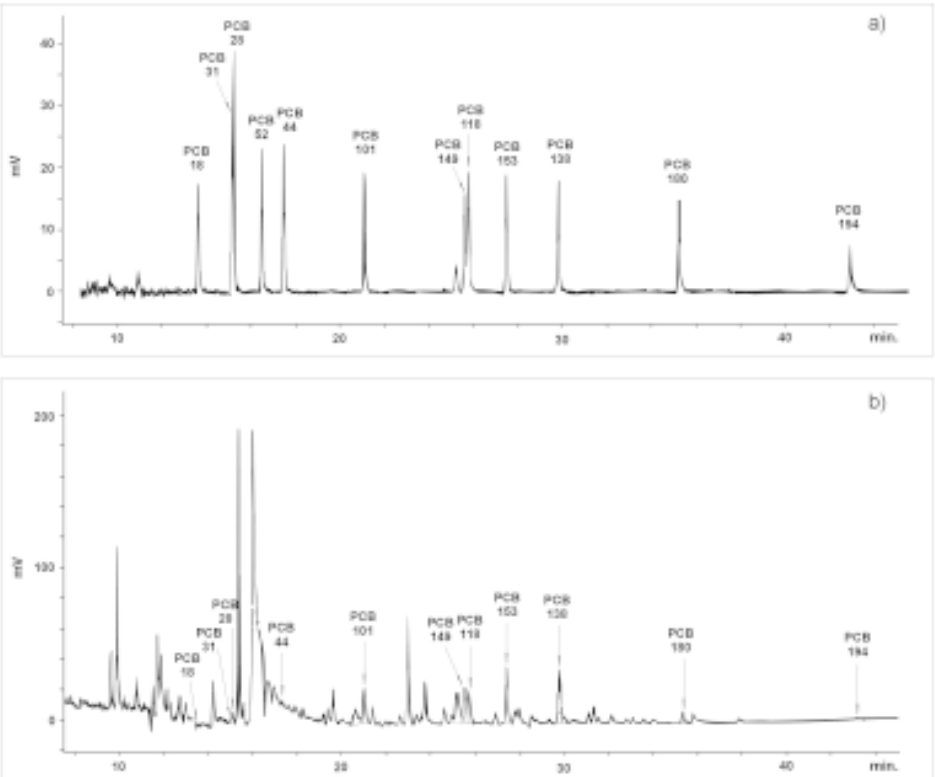
Pigmenty roślinne stanowią także bardzo dużą grupę związków. Należą do nich zielone barwniki – chlorofile, na przykład chlorofil *a* czy chlorofile *c*, żółte – karotenoidy, z których najczęściej spotykany jest β-karoten i in. Chlorofile to około 50 różnych związków podstawowych. Ponadto, w środowisku występują dziesiątki pochodnych, gdyż macierzyste cząsteczki są nietrwałe i rozkładają się pod wpływem czynników zewnętrznych, tworząc rozmaite pochodne [31]. W przypadku chlorofilu *a*, który znajduje się prawie we wszystkich roślinach, główne produkty bezpo-średniego rozkładu zidentyfikowane w morzu to: feofityna, pirofeofityna i feoforbidy [32].

Inny jest rozkład stężeń pigmentów dla próbek wody, a inny dla osadów. Na przykład stężenie sumy chlorofilu *a* i jego pochodnych jest największe u ujścia Wisły i maleje w kierunku Głębi Gdańskiej. Wynika to z największej produkcji pierwotnej fitoplanktonu w tym rejonie Zatoki. Natomiast zawartość tych samych związków w osadach jest inna i wykazuje wzrost w kierunku od ujścia Wisły do Głębi, na skutek przenoszenia drobnych cząstek zawiesiny przez prądy [32]. Dane na temat chlorofilu *a* i innych pigmentów oraz ich pochodnych pozwalają wyciągnąć wnioski dotyczące składu gatunkowego i żerowania zooplanktonu [33]. Porównując oznaczone stężenia pigmentów ze zmianami parametrów środowiskowych można stwierdzić, na przykład, że im bardziej beztlenowe warunki panują w osadzie, tym więcej zawiera on pigmentów. Obserwuje się także dodatnią korelację z zawartością węgla organicznego, co świadczy o tym, że głównym źródłem węgla organicznego dla osadów może być fitoplankton, a także korelację z najdrobniejszą frakcją osadu (< 0,063 mm), co wynika z warunków hydrologicznych [34].

Jak widać przedstawione związki są markerami następujących procesów: PCB w osadach – zanieczyszczeń przemysłowych, WWA – zanieczyszczeń komunalnych, pigmenty i ich pochodne – produkcji pierwotnej i organizmów przeważających w biomasie planktonu (marker taksonomiczny) oraz warunków środowiskowych, np. lokalnych prądów i wymiany mas wody, eutrofizacji.

4. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

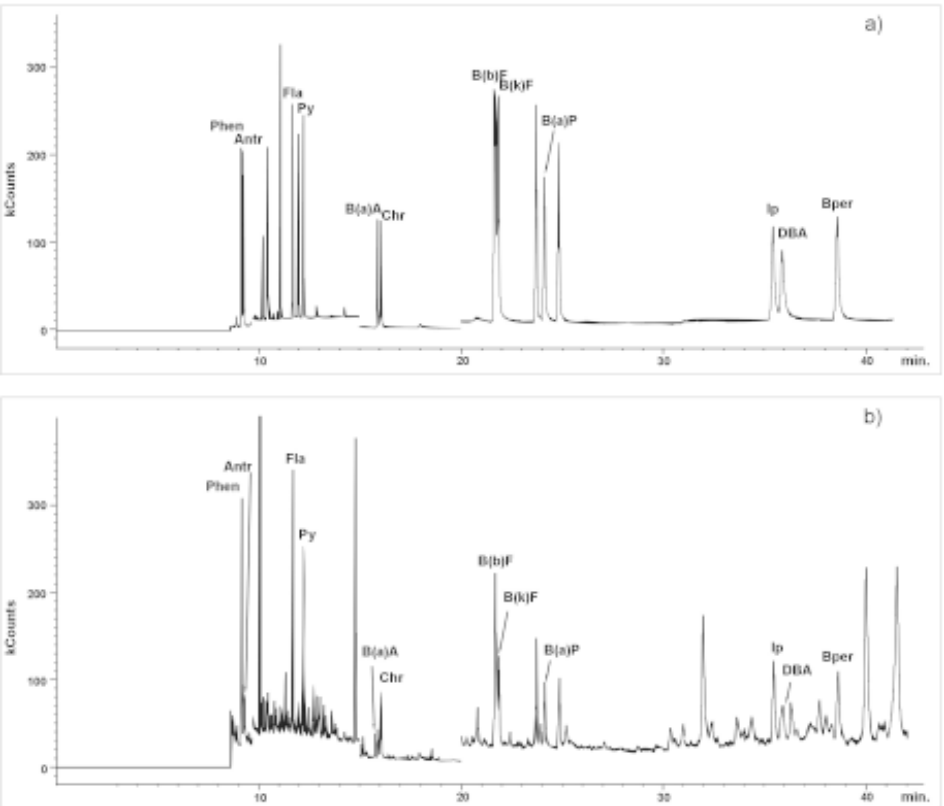
Warunkiem koniecznym do wyciągnięcia prawidłowych wniosków na temat procesów zachodzących w środowisku jest zbiór spójnych i pewnych danych. Do oznaczeń omawianych związków stosuje się przeważnie różne metody chromatograficzne – chromatografię gazową i cieczową [35, 36].



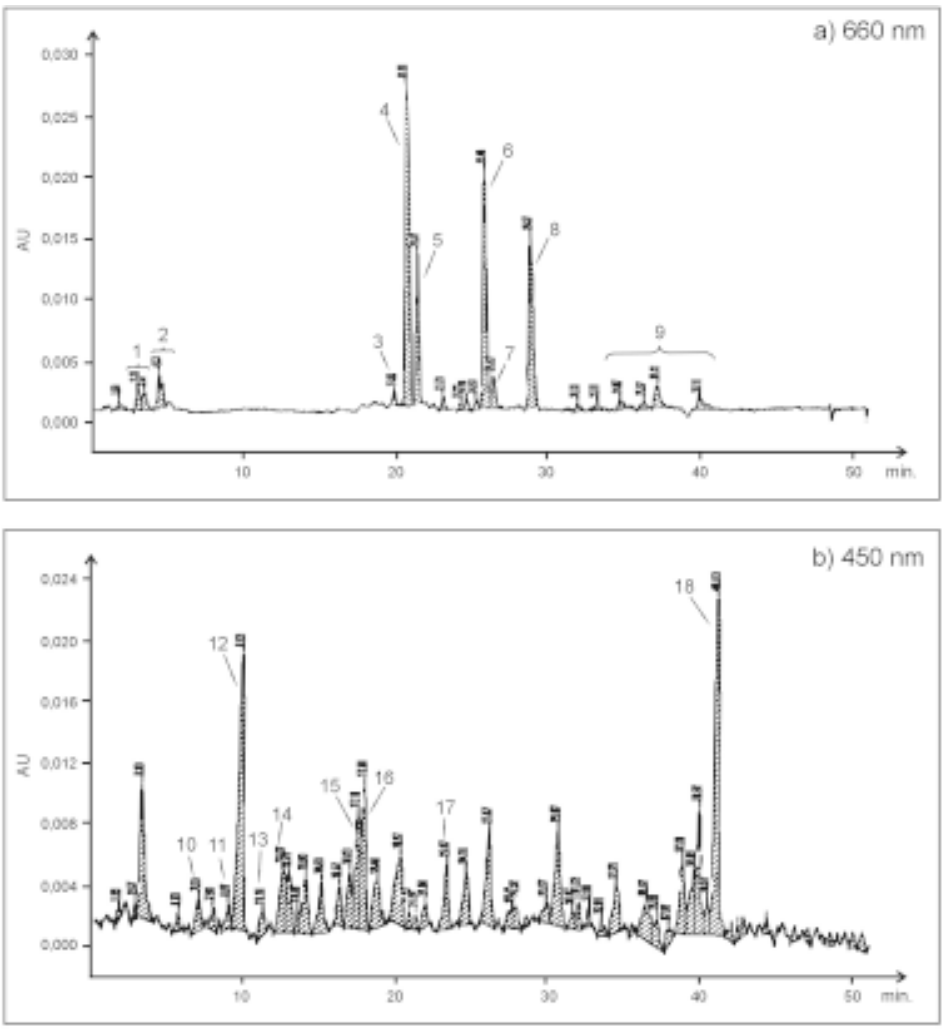
Rysunek 1. Chromatogramy GC-ECD:
a) mieszaniny wzorców PCB, b) próbki naturalnej z osadów bałtyckich (Baza danych PCZM IO PAN)

Na Rys. 1 przedstawiono przykładowe chromatogramy uzyskane metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD) dla polichlorowanych bifenyli – wzorca i próbki – ekstraktu z osadów dennych południowego Bałtyku.

Następny rysunek (Rys. 2) przedstawia chromatogramy uzyskane metodą chromatografii gazowej z detektorem mas dla węglowodorów aromatycznych, także porównanie wzorca i próbki ekstraktu z osadów oraz kolejny – chromatogramy z analizy pigmentów metodą chromatografii cieczowej z detektorem diodowym (Rys. 3).



Rysunek 2. Chromatogramy GC-MS:
a) mieszaniny wzorców WWA, b) próbki naturalnej z osadów bałtyckich (Baza danych PCZM IO PAN).
Phen – fenantren, Antr – antracen, Fla – fluoranten, Py – piren, B(a)A – benzo(a)antracen, Chr – chryzen, B(b)F – benzo(b)fluoranten, B(k)F – benzo(k)fluoranten, B(a)P – benzo(a)piren, Ip – indeno(1,2,3-cd)piren, DBA – dibenzo(a,h)antracen, Bper – benzo(ghi)perylen



Rysunek 3. Chromatogramy HPLC-DAD:
a) przy długości fali 660 nm, b) przy długości fali 450 nm (Baza danych PCZM IO PAN).
1 – feoforbidy I, 2 – feoforbidy II, 3 – allomer chlorofilu *a*, 4 – chlorofil *a*, 5 – epimer chlorofilu *a*, 6 – feofityna *a*, 7 – epimer feofityny *a*, 8 – pirofeofityna *a*, 9 – sterylowe pochodne chlorofilu *a*, 10 – perydynina, 11 – neoksantyna, 12 – fukoksantyna, 13 – wiolaksantyna, 14 – diadinoksantyna, 15 – zeaksantyna, 16 – luteina, 17 – kantaksantyna, 18 – β-karoten

Na górnym wykresie pokazano chromatogram dla długości fali 660 nm, gdzie absorbują tylko zielone barwniki, a na dolnym – przy 450 nm, gdzie absorbują oprócz nich także barwniki żółte – karotenoidy. We wszystkich tych przypadkach widać na chromatogramach, oprócz analitów, także inne związki z tej samej grupy, które nie były oznaczane, ale i takie, z których nie wszystkie potrafimy zidentyfikować.

Główna trudność w analizie morskich osadów dennych, wody morskiej czy zawiesiny z wody morskiej na zawartość zanieczyszczeń organicznych wynika z tego, że występują one w bardzo niskich stężeniach w bogatej matrycy organicznej i nieorganicznej. Z wyjątkiem miejsc szczególnie zanieczyszczonych, jak porty, czy ujścia rzek obserwuje się stężenia dużo niższe niż na lądzie, w jeziorach i rzekach. Ponadto, próbki z jezior czy rzek nie zawierają soli, której obecność stanowi dodatkową, istotną trudność w analizie śladowej. Dlatego, w początkowym etapie analizy, trzeba ilościowo wydzielić anality, następnie je zatężyć i dopiero potem poddać analizie. Nieraz różnią się one bardzo masą cząsteczkową i właściwościami fizycznymi, takimi jak rozpuszczalność czy lotność. Pigmenty występują na ogół w stosunkowo wysokich stężeniach w próbkach pochodzenia morskiego, w porównaniu z WWA i PCB, ale są nietrwałe.

Ze względu na to, że stosowane metody nie są specyficzne, należy się starać, żeby próbka była jak najczyściejsza. Niewątpliwą zaletą stosowanych obecnie metod jest ich duża czułość i selektywność, chociaż w badaniach środowiska morskiego w wielu wypadkach obie mogłyby być większe. Wadą jest to, że nie są specyficzne dla poszczególnych grup związków, wymagają wstępnego oczyszczenia próbki, więc są czaso- i pracochłonne, są drogie, ze względu na konieczność stosowania drogiej aparatury, kolumn, wzorców i certyfikowanych materiałów referencyjnych. Wszystko to powoduje, że nieustannie poszukuje się metod tańszych i takich, które pozwolą na pomiar stężenia *in-situ*, najlepiej w sposób ciągły.

WNIOSKI

Na zakończenie można powiedzieć, że analiza związków organicznych w morzu dostarcza wielu ilościowych informacji, bardzo cennych obecnie, ale także niezastąpionych w dającej się przewidzieć przyszłości. Uzupełniają one obserwacje dokonywane przez badaczy z innych dziedzin, jak: biologów, ekotoksykologów i fizyków morza. Można też stwierdzić, że metody przeznaczone do stosowania *in-situ*, jak sensory czy biotesty, których czułość i selektywność jest dużo mniejsza niż metod chromatograficznych, stosowanych obecnie rutynowo w analizie związków organicznych w morzu, jeszcze długo ich nie zastąpią.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] S.M. Libus, *An introduction to marine biogeochemistry*, John Wiley & Sons, Inc. N.York- Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1992.

[2] G. Kowalewska, Anal. Chem. (Warsaw), 2005, **50**, 659.

[3] K. Ballschmiter, M. Zell, Fres. Z. Anal. Chem.,1980, **302**, 20.

[4] R. Donazzollo, V. Menegazzo, A.A. Orio, B. Pavoni, Env. Technol. Lets, 1983, **4**, 451.

[5] J. Konat, G. Kowalewska, Sci. Tot. Environ., 2001, **28**, 1.

[6] G. Kowalewska, J. Konat-Stepowicz, B. Wawrzyniak-Wydrowska, M. Szymczak-Żyła, Mar. Poll. Bull., 2003, **46**, 703.
[7] M.I. Venkatesan, R.P. de Leon, A. Van Geen, S.N. Luoma, Mar. Chem., 1999, **64**, 85.
[8] R. Zoest, G.T.M. van Eck, Mar. Chem., 1997, **44**, 95.
[9] M. Bazzanti, S. Chiavarini, P. Soldati, Environm. Intern., 1997, **23**, 799.
[10] S. Galassi, S. Vasechni, G.A. Tartari, Water, Air & Soil Pol., 1997, **99**, 717.
[11] S. Xu, X. Jiang, Y. Dong, C. Sun, J. Feng, L. Wang, D. Martens, B.M. Gawlik, Chemosphere, 2000, **41**, 1897.
[12] L. Sbriz, R.M. Aquina, N.M.A. de Rodriguez, S.W. Fowlers, J.L. Sericano, Mar. Pol. Bul, 2000, **36**, 971.
[13] J.S. Burt, G.F. Ebell, Mar. Pol. Bul., 1995, **30**, 723.
[14] H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakaai, A. Naschimura, R. Tatsukawa, Environm. Pol., 1994, **85**, 15.
[15] M.L. Menone, A. Bartolus, F. Botta, J.E. Aizpun de Moreno, V.J. Moreno, O. Iribarne,, T.L. Metcalfe, C.D. Metcalfe, Estuaries, 2000, **23**, 583.
[16] G. Kowalewska, J. Konat, Oceanologia, 1997, **39**, 89.
[17] W.E. Pereira, F.D. Hostetler, S.N. Luoma, A.V. Geen, C.C. Fuller, R.J. Anima, Mar. Chem., 1999, **64**, 99.
[18] S.A. Grabe, J. Barron, Environm. Monit. & Assesment, 2004, **91**, 105.
[19] P.C. Hortman, J.G. Quinn, R.W. Cairns, J.W. King, Mar. Pol. Bul., 2004, **48**, 351.
[20] D. Bernard, H. Pascaline, J.-J. Jeremie, Mar. Pol. Bul., 1996, **32**, 734.
[21] P.M. Medeiros, M.C. Bicego, Mar. Pol. Bul., 2004, **49**, 761.
[22] E. Zanardi, M.C. Bicego, L. Bruner de Miranda, R.R. Weber, Mar. Pol. Bul.,1999, **38**, 261.
[23] K.T. Benlahcen, A. Chaoui, H. Budzinski, J. Bellocq, P.H. Garrigues, Mar. Pol. Bul.,1997, **34**, 298.
[24] M.B. Fernandes, M.-A. Sicre, Est. Coast Shelf Sci., 1999, **48**, 725.
[25] H.H. Soclo, P.H. Garrigues, M. Evald, Mar. Pol. Bul., 2000, **40**, 387.
[26] M.P. Zakaria, H. Takada, S. Tsutsumi, K. Ohno, J. Jamada, E. Kouno, H. Kumata, Sci. Technol., 2002, **36**, 1907.
[27] N.F.Y. Tam, L. Ke, X.H. Wang, Y.S. Wong, Environm. Pol., 2001, **114**, 255.
[28] S. Mc Cready, D.J. Slee, G.F. Birck, S.E. Taylor, Mar. Pol. Bul., 2000, **40**, 999.
[29] M.J. Ahrens, C.V. Depree, Mar. Pol. Bul., 2004, **48**, 341.
[30] L. Lubecki, M. Szymczak-Żyła, G. Kowalewska, Oceanologia, 2006, **48**, 73–80.
[31] S.W. Jeffrey, R.F.C. Mantoura, S.W. Wright (eds), *Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods*, UNESCO Publishing, 1997.
[32] G. Kowalewska, Oceanologia, 1997, **39**, 413.
[33] G. Kowalewska, A. Witkowski, B. Toma, Oceanologia, 1996, **38**, 227.
[34] G. Kowalewska, Quat. Internat., 2005, **130**, 141.
[35] G. Kowalewska, J. Konat, Ś. Dobrowolska, Anal. Chem. (Warsaw), 2002, **47**, 189.
[36] A. Filipkowska, L. Lubecki, G. Kowalewska, Anal. Chim. Acta, 2005, **547**, 243.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 marca 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

Z HISTORII CHEMII

CHEMIA NA WYŻSZYCH UCZELNIACH NA ZIEMIACH POLSKICH W LATACH 1783–1939

CHEMISTRY AT THE POLISH UNIVERSITIES IN 1783–1939

Roman Mierzecki

ul. J. Bytnara 23 m. 19, 02-645 Warszawa
(Em. profesor Uniwersytetu Warszawskiego)
e-mail: mierzrom@wp.pl

Abstract
Wstęp
1. Nauczanie chemii w Polsce na przełomie XVIII i XIX w.
2. Nauczanie chemii na ziemiach polskich w XIX w.
   2.1. Warszawa w XIX w.
   2.2. Uniwersytet Jagielloński w XIX w.
   2.3. Uczelnie we Lwowie, ich wpływ na przemysł naftowy i azotowy
3. Lata 1915–1939
   3.1. Uczelnie w Warszawie i Łodzi
   3.2. Uniwersytet Jagielloński w latach 1919–1939
   3.3. Uczelnie we Lwowie w latach 1915–1939
   3.4. Uniwersytet Stefana Batorego w Wilnie (USB)
   3.5. Uniwersytet Poznański
Zakończenie

Roman Mierzecki, ur. we Lwowie 1921 r., em. profesor Uniwersytetu Warszawskiego im. Józefa Piłsudskiego. W 1949 r. ukończył Wydz. Chemiczny Politechniki Łódzkiej, w 1967 dr nauk fizycznych (UW). Stopień doktora habilitowanego uzyskał na UW w 1969 r. w dziedzinie chemii fizycznej – „Badania oddziaływań międzymolekularnych metodami spektroskopii oscylacyjnej. Historia chemii". Od 1980 r. przewodniczący Sekcji Historii Chemii PTCh, od 1983 członek Komitetu Historii Nauki i Techniki PAN. Ważniejsze publikacje: *Oddziaływania międzymolekularne*, PWN, 1974; *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*, PWN, 1985, 1987; wersja angielska, *The Historical Development of Chemical Notions*, Kluwer, 1991.

ABSTRACT

At the turn of XVIII c. at the Polish territory chemistry was taught at the three universities: in Krakow (lectures in polish), in Wilno (lectures in latin and from 1797 in polish) and in Lwów occupied by Austrian Empire (lectures in german). The lectures in polish had continued in Krakow during the whole XIX c. In Wilno the university was closed by Russian authorities in 1832 after the Polish anti-Russian uprising. The same year the Russian authorities had closed the polish University in Warszawa opened in 1816. The other polish University that was active in Warszawa in 1862–1869 was replaced by the Imperial (Russian) Warsaw University that became polish in 1915. At the Lwów German University and the Lwów German Technical Academy (from 1872 Technical University) the lectures of chemistry were given in polish from 1872. After regaining of independence by Poland in 1918 the Wilno University was renewed and a new University in Poznań was organised. The activity of the chemistry chairs at these universities are discussed in the article.

Keywords: teaching, chemistry, Poland, years 1783–1939

Słowa kluczowe: nauczanie, chemia, Polska, lata 1783–1939

WSTĘP

Chemia zaczęła się burzliwie rozwijać w pierwszej połowie XIX w. bazując na odkryciach dokonanych w wiekach poprzednich. W XVII wieku chemia nauczana była w ramach medycyny oraz w szkołach górniczych, takich jak Szkoła Górnicza w Bańskiej Szczawnicy, wówczas na Węgrzech, obecnie na Słowacji, czy też we Fryburgu Saksońskim. W Polsce Szkoła Górnicza powstała w Kielcach dopiero w 1816 r. i działała tylko 10 lat [1]. W XVIII w. chemia rozwijała się głównie w laboratoriach organizowanych prywatnie przez poszczególnych badaczy, np. Antoine'a de Lavoisier we Francji, Carla Scheele w Szwecji i Henry'ego Cavendisha w Anglii. Żaden z nich nie utworzył jednak szkoły naukowej. W XIX wieku chemia zaczęła wyodrębniać się jako oddzielna gałąź wiedzy, zaczęła być wykładana jako oddzielny przedmiot. Dla wybitniejszych badaczy tworzono przy uczelniach specjalne instytuty i zakłady, a należeli do nich przede wszystkim Jean Baptiste Dumas we Francji, Justus Liebig w Niemczech i Jöns Berzelius w Szwecji. Stali się oni twórcami szkół naukowych, a warunki ekonomiczne i polityczne sprzyjały ich rozkwitowi. W Polsce w końcu XVIII w. pojawiły się zalążki takich instytutów, ale utrata niepodległości przez nasz kraj uniemożliwiła ich rozwój.

1. NAUCZANIE CHEMII W POLSCE NA PRZEŁOMIE XVIII I XIX W.

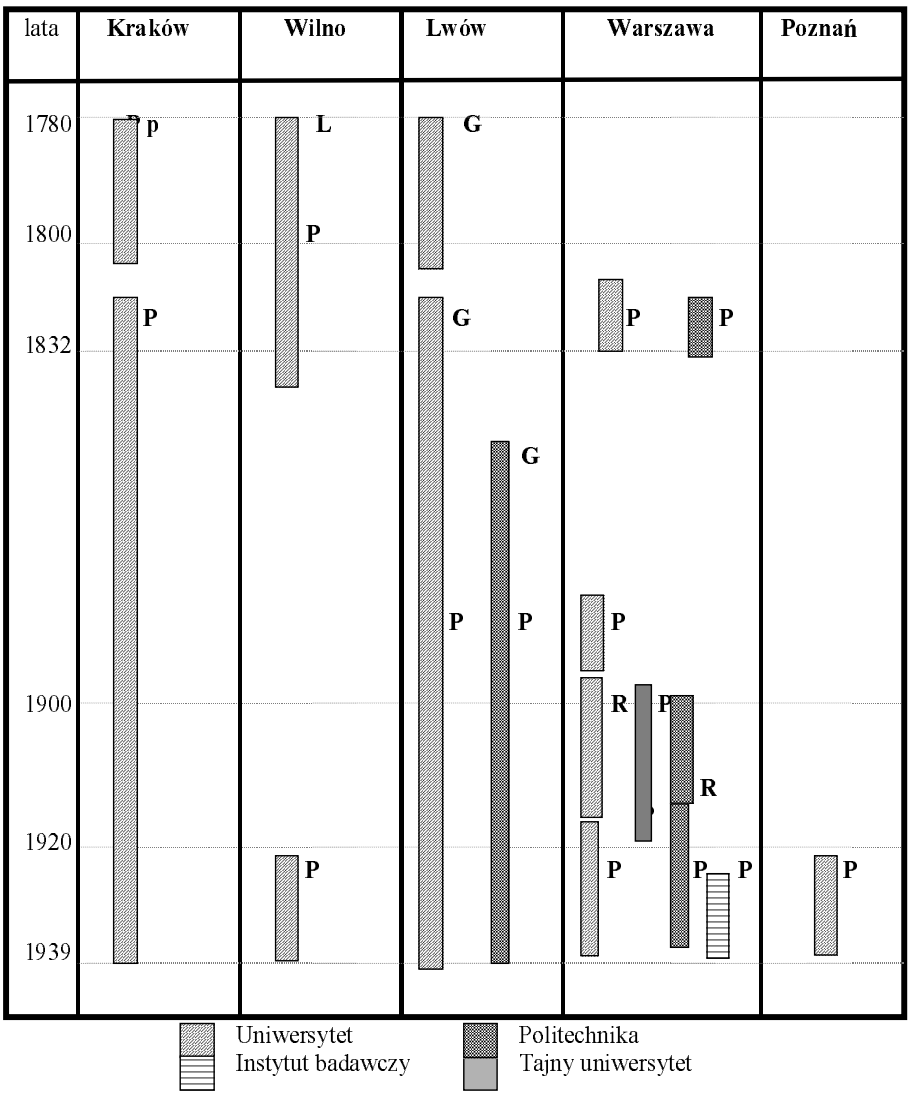
W końcu XVIII w. na terenie ziem polskich istniały wyższe uczelnie w trzech miastach: w Krakowie, w Wilnie i we Lwowie. W Krakowie w zreformowanej z inicjatywy Komisji Edukacji Narodowej przez Hugona Kołłątaja (1750–1812) i Jana Śniadeckiego (1756–1830) Akademii, nazwanej „Główną Szkołą Koronną", powstało Kolegium Fizyczne, w ramach którego lekarz, Jan Jaśkiewicz (1749–1809), będąc kierownikiem Katedry Historii Naturalnej wykładał po polsku chemię począwszy od 1783 r. Badał on skład okolicznych wód, roślin, a także zajmował się metalurgią. Referował niektóre prace Lavosiera i wprowadzał nowe polskie nazwy chemiczne. Kontynuował te prace chemik, fizyk i botanik Franciszek Scheidt (1859–1809), który w 1787 r. przejął tę Katedrę i zarządzał z małą przerwą do 1803 r. Scheidt założył przy Kolegium Ogród Botaniczny [2]. Wskutek trudności stawianych przez okupacyjne władze austriackie, uniwersytet w Krakowie nie działał przez następne dwa lata, a od 1805 r. do 1809 r. chemia była tam wykładana przez lekarzy niemieckich. Od 1810 r. wykłady chemii odbywają się w tej uczelni bez przerwy w języku polskim.

W Wilnie w Głównej Szkole Wielkiego Księstwa Litewskiego, powstałej z zreorganizowanej przez Komisję Edukacji Narodowej, założonej przez Stefana Batorego Szkoły Jezuickiej, od 1784 r. chemię flogistonową wykładał po łacinie Włoch, Józef Sartoris, który zorganizował tam również niewielkie laboratorium chemiczne. Po włączeniu Wilna do Cesarstwa Rosyjskiego Szkoła ta działała jako Szkoła Główna

Wileńska, a od 1803 r. jako Cesarski Uniwersytet Wileński; była jednak uczelnią polską do 1832 r., kiedy to władze carskie zamknęły ją za udział studentów w Powstaniu Listopadowym. W 1797 roku Katedrę Chemii na Wydziale Lekarskim tej uczelni objął lekarz Jędrzej Śniadecki (1768–1838), który prowadził wykłady po polsku, opierając się na pracach Lavoisiera. Rozwinął przy tym polską terminologię chemiczną wzorując się na wcześniejszych próbach Jana Jaśkiewicza, Franciszka Scheidta oraz Ludwika Platera (1775–1846). W 1800 r. Jędrzej Śniadecki wydał pierwszy polski podręcznik chemii wzorowany na pracach Lavoisiera, wznawiany w rozszerzonej formie w latach 1806 i 1817. Tytuł tego podręcznika „Początki chemii" należy dziś rozumieć jako „Zasady chemii", pamiętając że na przełomie XVIII i XIX w. używany w języku polskim termin „początki" odpowiadał francuskiemu terminowi „principe". Od 1803 roku wszyscy studenci pierwszego roku Uniwersytetu Wileńskiego zobowiązani byli wysłuchać wykładu chemii i zdać egzamin z tego przedmiotu. Jednym z tych studentów był Adam Mickiewicz. Jędrzej Śniadecki oraz jego uczeń i od roku 1829 następca, Ignacy Fonberg (1801–1891) rozwijali założone przez Sartorisa laboratorium, w którym prowadzili analizy wód i rud metalicznych. Fonberg, analizując wody z Druskiennik, potwierdził ich lecznicze działanie. Po likwidacji Uniwersytetu Wileńskiego w 1832 roku Fonberg przez dziesięć lat wykładał chemię po rosyjsku w wileńskiej Akademii Medyko-Chirurgicznej, która przejęła laboratorium chemiczne Uniwersytetu. Według spisu dokonanego w 1841 roku, w laboratorium tym znajdowało się 2384 przedmiotów, w tym 11 pieców (4 większe, 7 przenośnych, z których jednym był „piec według Lavoisiera średnich rozmiarów ze składanym kominem z cienkiej blachy", 2 eudiometry według Volty, barometry, termometry, płytki szklane, retorty, kolby i inne przyrządy chemiczne [3]. W roku 1842 wileńska Akademia Medyko-Chirurgiczna została zlikwidowana, a Fonberg wraz z 1675 bardziej wartościowymi zasobami laboratorium został przeniesiony do utworzonego w Kijowie rosyjskiego Uniwersytetu św. Włodzimierza. W Wilnie do 1919 r. nie było żadnej wyższej uczelni.

We Lwowie, który w wyniku pierwszego rozbioru Polski w 1772 r. przyłączony do Austrii stał się stolicą nowej austriackiej prowincji Galicji i Lodomerii, istniał od 1661 r. uniwersytet założony przez króla Jana II Kazimierza, w którym językiem wykładowym była łacina. Władze austriackie zlikwidowały tę uczelnię, a na jej miejsce w 1784 r. utworzyły Uniwersytet Józefa II z niemieckim językiem wykładowym. Uniwersytet ten działał do 1804 r., a w latach 1785–1791 chemię flogistonową wykładał tam Józef Markovičs (1736–1795), Węgier, chorwackiego pochodzenia. Zajmował się on materiałami wybuchowymi oraz analizował ropę naftową z pobliskich źródeł karpackich [4, 5]. W Uniwersytecie tym małe laboratorium chemiczne założył Burchard Schiverek.

Tabela 1. Chemia na wyższych uczelniach w Polsce w latach 1783–1939



Wykłady **P** — po polsku, **L** — po łacinie, **G** — po niemiecku, **R** — po rosyjsku

2. NAUCZANIE CHEMII NA ZIEMIACH POLSKICH W XIX W.

2.1. WARSZAWA W XIX W.

W znajdującej się pod zaborem pruskim Warszawie, w 1808 r. otwarto Szkołę Prawa i Administracji, zaś w 1809 Szkołę Lekarską. Gdy po Kongresie Wiedeńskim w 1815 r. Warszawa stała się stolicą Królestwa Polskiego, związanego unią personalną z Cesarstwem Rosyjskim, car Aleksander I, jako Król Polski, założył w 1816 r. Królewski Uniwersytet Warszawski, do którego włączono obydwie wspomniane wyżej Szkoły [6]. Chemię wykładał Adam Kitajewski (1789–1837). Prowadził dwa kursy w wymiarze 2 godzin 3 razy tygodniowo: jeden jednoroczny dla studentów, dla których chemia była nauką pomocniczą; drugi wykład trzyletni dla specjalizujących się w chemii obejmował chemię nieorganiczną, organiczną i analityczną. Miał do dyspozycji laboratorium istniejące już od 1804 r. w Liceum Warszawskim. W latach 1816–1819 w Uniwersytecie tym na Wydziale Administracji Katedrę Chemii Technicznej prowadził Chrystian Hoffmann. Po jego śmierci w 1819 r. Kitajewski, od 1822 r., wykładał „Chemię stosowaną do przemysłu rolnego i rękodzielnictwa" [7].

4 stycznia 1826 r. otwarto w Warszawie Szkołę Przygotowawczą do studiów politechnicznych [1]. Prezesem Rady Politechnicznej był Ludwik Plater, zwierzchnik Dyrekcji Generalnej Dóbr i Lasów Rządowych. W Szkole prowadzono dwa kursy: jeden dla techników niższych, drugi, trzyletni, dla techników wyższych. W ramach tego drugiego zorganizowano Oddział Rękodzielno-Chemiczny z kierunkami: Technologii Chemicznej, obejmujący farbiarstwo, garbarstwo i mydlarstwo, oraz Technologii Wyrobów Roślinnych, w ramach której nauczano gorzelnictwa i piwowarstwa. W Szkole Przygotowawczej Katedrę Chemii Ogólnej i Organicznej prowadził Antoni Hahn, Katedrę Chemii Nieorganicznej – Seweryn Zdzitowiecki (1802–1879), Katedrę Technologii Chemicznej – Teofil Rybicki. W tym czasie, w latach (1816–1820), Aleksander Chodkiewicz (1776–1838), generał i senator, wydrukował na skonstruowanej przez siebie prasie litograficznej 1816–20 obszerny 7-tomowy, oparty na badaniach prowadzonych we własnym prywatnym laboratorium, podręcznik *Chemia* obejmujący całokształt ówczesnej wiedzy chemicznej. Obie uczelnie, Królewski Uniwersytet Warszawski oraz Szkoła Przygotowawcza, zostały zamknięte w 1832 r. po Powstaniu Listopadowym.

Przez 25 lat nie było w Warszawie żadnej szkoły wyższej. Działał tylko Instytut Agronomiczny w Marymoncie (wówczas pod Warszawą, obecnie dzielnica Warszawy), zorganizowany w 1820 r. przez Jerzego Beniamina Flatta (1768–1860). Chemię wykładał tam uczeń Jędrzeja Śniadeckiego, Michał Oczapowski (1788–1854), który w latach 1836–1854 był kierownikiem Instytutu. W latach 1854–1861 stanowisko to zajmował Seweryn Zdzitowiecki. Wielka liczba podręczników chemicznych oryginalnych (m.in. Zdzitowieckiego [8]) i tłumaczonych z języków obcych, wydanych w tym czasie dowodzi, jak absolwenci Uniwersytetu Królewskiego starali się rozpow-

szechnić w społeczeństwie polskim wiadomości z dziedziny chemii [9]. W 1857 r. założono polską Akademię Medyko-Chirurgiczną, a w 1862 r. polską Szkołę Główną. Wykładowcą chemii w Akademii był Teofil Lesiński (1821–1860), zaś w Szkole Głównej – Jakub Natanson (1832–1884), absolwent Uniwersytetu w Dorpacie, który wraz z Erazmem Langerem wykładali chemię organiczną, a Władysław Dudrewicz (1835–1872) chemię nieorganiczną. Szkołę Główną władze rosyjskie zamknęły w 1869 r., a na jej miejsce zorganizowały rosyjski Cesarski Uniwersytet Warszawski. Wykładowcami tego Uniwersytetu byli Rosjanie, Polacy jednak mogli na nim studiować. W 1898 r. otwarto w Warszawie rosyjski Instytut Politechniczny Mikołaja II. Jego organizatorzy – polscy przedsiębiorcy – mieli płonną nadzieję, że językiem wykładowym będzie w niej język polski. W tych dwu warszawskich rosyjskich uczelniach prowadzono wykłady chemii w języku rosyjskim i zorganizowano laboratoria chemiczne. Wykłady technologii ogólnej i nieorganicznej w Instytucie prowadził Józef Jerzy Boguski (1853–1933), zaś chemię organiczną, wykładowca Cesarskiego Uniwersytetu Warszawskiego, Jegor Wagner (1849–1903), Rosjanin, przychylnie nastawiony do Polaków. Jego uczniami było kilku późniejszych profesorów chemii uczelni polskich [10].

Po 1869 r. władze carskie starały się zniszczyć wszelkie polskie ośrodki naukowe na terenie Królestwa, przemianowanego zresztą na Kraj Prywiślański. Liczni uczeni polscy, tak liczni, że mogli zająć kierownicze stanowiska w wielu uniwersytetach, zmuszeni byli nauczać w szkołach średnich po rosyjsku, lub pracować za granicą jako dziennikarze [11].

Mimo to, przedsiębiorcy polscy, zwłaszcza Ludwik Krasiński, właściciel hiszpańskich kopalni pirytów i fabryk asfaltu we Włoszech, oraz Jakub Natanson zdołali zorganizować w 1875 r. w Warszawie oddział „Towarzystwa popierania i rozwoju przemysłu rosyjskiego". Obrady Oddziału toczyły się w języku polskim. W ramach tego oddziału powstała Sekcja Chemiczna, która organizowała po dwa wykłady w miesiącu na tematy związane z przemysłem chemicznym. Ich celem było popieranie przedsiębiorców polskich, bowiem przemysł Kraju Prywiślańskiego, który rozwijał się szybko, był przeważnie w rękach kapitału zagranicznego. Po rewolucji 1905 r. organizacje te uzyskały samodzielność. Również w 1875 r. polscy przedsiębiorcy zorganizowali w Warszawie Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, którego zadania przekraczały zakres zwykłych muzeów, działało w nim bowiem laboratorium chemiczne rozwinięte z prywatnego laboratorium Napoleona Millicera (1842–1905) i przez niego kierowane. Millicer był uczniem Jakuba Natansona i absolwentem Warszawskiej Szkoły Głównej. Po przeniesieniu Muzeum w 1882 r. do nowego gmachu przy Krakowskim Przedmieściu w Warszawie laboratorium zajmowało pięć pomieszczeń. Przeprowadzano tam analizy dla potrzeb lokalnego przemysłu, tam też wielu Polaków zdobywało umiejętności metod analizy chemicznej [12]. Była wśród nich panna Maria Skłodowska, która stosując je w praktyce, odkryła w Paryżu pierwiastki promieniotwórcze. Muzeum organizowało wykłady naukowe. W 1898 r. powstało w Warszawie Stowarzyszenie Techników, przy którym w 1909 r. zorgani-

zowano Sekcję Chemiczną; jej przewodniczącym był w latach 1911–1916 Władysław Rajmund Leppert (1848–1920), członek Komitetu Budowy Politechniki Warszawskiej.

Polscy naukowcy utworzyli również tajny polski uniwersytet (tzw. „Uniwersytet Latający", ponieważ wykłady odbywały się w zmiennych lokalach). Po 1905 r. stał się on podstawą prywatnego „Towarzystwa Kursów Naukowych", na którym wykładano też chemię na poziomie porównywalnym z poziomem oficjalnego rosyjskiego uniwersytetu, a niekiedy od niego wyższym. Wykłady chemii nieorganicznej prowadził w 1914 Józef Jerzy Boguski, chemii organicznej – Ludwik Szperl (1879–1944), a ćwiczenia analizy chemicznej jakościowej – Tadeusz Miłobędzki (1873–1959) [13]; pierwszy z nich w późniejszych latach został profesorem honorowym, a dwaj pozostali aktywnymi profesorami Politechniki Warszawskiej.

2.2. UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W XIX W. [2]

W roku 1810 wznowiono zajęcia po polsku na uniwersytecie w Krakowie. Katedrę chemii prowadził do końca życia Józef Markowski (1758–1829), absolwent Wydziału lekarskiego Szkoły Głównej Koronnej, który swe wiadomości chemiczne pogłębił w Paryżu u wybitnych chemików francuskich. Jako lekarz, Markowski interesował się chemią toksyn. Jego następcą na katedrze chemii został Filip Neryusz Walter (1810–1847), któremu jednak, jako czynnemu uczestnikowi Powstania Listopadowego, nie pozwolono objąć stanowiska. W latach 1833–1851 katedra chemii połączona była z katedrą farmacji pod kierunkiem Floriana Sawiczewskiego (1797–1876), magistra farmacji i doktora chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, od 1825 r. kierownika Katedry Farmacji tegoż Uniwersytetu. Poza pracami farmakologicznymi Sawiczewski wykonywał analizy wód krakowskich, tradycyjny temat badań krakowskich chemików.

W 1851 r. odłączoną od Katedry Farmacji Katedrę Chemii objął chemik Emilian Czyrniański (1824–1888), absolwent Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego lwowskiej Akademii Technicznej. Czyrniański, pochodzący z rodziny łemkowskiej, bronił Uniwersytet Jagielloński przed próbami jego germanizacji przez władze austriackie. W swym skromnym laboratorium przeprowadzał analizę mineralnych wód karpackich, głównie jednak rozwijał teoretyczną koncepcję budowy molekuł chemicznych, rozważając możliwość wzajemnego ruchu ich części względem siebie [14]. Czyrniański zajmował się polską terminologią chemiczną i był autorem kilku podręczników akademickich [9].

Największym osiągnięciem ośrodka krakowskiego w XIX w. było skroplenie powietrza w stanie statycznym, co pozwoliło zauważyć jego menisk. Dokonali tego w 1883 r. Karol Olszewski (1846–1917) i Zygmunt Wróblewski (1845–1888), kierownik Katedry Fizyki, który przez pewien czas w Paryżu współpracował ze znanym fizykiem francuskim, Louis Paulem Cailletetem. Wróblewski przywiózł z Paryża urządzenie Cailleteta i, korzystając z niego, zamierzał badać napięcie powierzch-

niowe skroplonych gazów. Cailletetowi udało się za pomocą swego przyrządu skroplić powietrze, lecz tylko w stanie dynamiczym, pod postacią mgiełki, gdy jako czynnik chłodzący stosował etylen skroplony pod normalnym ciśnieniem. Karol Olszewski, absolwent Uniwersytetu Jagiellońskiego, uczeń i współpracownik Czyrniańskiego a także Bunsena i Kirchhoffa, uzyskał niższe niż Cailletet temperatury, gdy jako ośrodek chłodzący zastosował etylen skroplony pod obniżonym ciśnieniem, zamiast etylenu skroplonego pod ciśnieniem normalnym. Dzięki dalszemu ulepszaniu urządzeń przywiezionych przez Wróblewskiego z Paryża, Olszewski otrzymywał na przełomie XIX i XX w., w prowincjonalnym w gruncie rzeczy Uniwersytecie w Krakowie najniższe, wówczas na świecie temperatury, co pozwoliło mu skroplić i zestalić wszystkie znane gazy, łącznie z przysłanym mu przez Williama Ramsaya argonem [15]. Skroplił on również wodór, ale tylko w stanie dynamicznym, w postaci mgiełki. Nie udało mu się skroplić helu [16].

Karol Olszewski po śmierci Emiliana Czyrniańskiego objął jedną (nieorganiczną) część jego Katedry. Drugą, organiczną część, powierzono w 1891 r. Julianowi Schrammowi (1856–1926), absolwentowi Uniwersytetu Lwowskiego, uczniowi Bronisława Radziszewskiego. Schramm badał wpływ światła na reakcje chlorowania i bromowania połączeń organicznych. Ustąpił z tej Katedry w 1910 r. Następcą jego, kierownikiem tzw. II Zakładu Chemicznego, został w 1911 r. absolwent Politechniki Lwowskiej Karol Dziewoński (1876–1943). Zajmował się on syntezą związków organicznych, zwłaszcza związków o wielu pierścieniach skondensowanych oraz pochodnych chinoliny. Dziewoński kierował tym Zakładem do 1939 r.

III Zakład Chemiczny, zwany popularnie „Zakładem Chemii Fizycznej", zorganizował w 1911 r. Ludwik Bruner (1871–1913), absolwent Uniwersytetu w Dorpacie. Badania jego dotyczyły kinetyki procesów w układach jednorodnych i niejednorodnych, elektrochemii roztworów niewodnych, fotochemii i radiochemii. Był autorem podręczników do szkół średnich i wyższych.

Katedrę Chemii Lekarskiej na wydziale Lekarskim Uniwersytetu objął w 1905 r. Leon Paweł Marchlewski (1869–1946), uczeń Marcelego Nenckiego (1847–1901). Uczeni ci, badając związki heterocykliczne, dowiedli podobieństwo budowy chlorofilu i hemoglobiny.

2.3. UCZELNIE WE LWOWIE, ICH WPŁYW NA PRZEMYSŁ NAFTOWY I AZOTOWY

W XIX w., a zwłaszcza po 1872 r., gdy zabór austriacki uzyskał pewną autonomię, Lwów był najsilniejszym ośrodkiem akademickim na ziemiach polskich. Od 1817 r. działał tam uniwersytet Franciszka I, a w 1844 r. powstała Szkoła Techniczna, podniesiona w 1877 r. do rangi Politechniki. W latach 1877–1921 w lwowskiej C.K. Szkole Politechnicznej istniał Wydział Chemii Technicznej, na którym nauka trwała 4 lata. Na uczelniach tych chemia wykładana była po niemiecku do 1872 r., a później po polsku. W Uniwersytecie Franciszka I chemię wykładali do

1872 r. Austriacy: w latach 1851–1855 Franciszek Pless, który rozwinął zastane laboratorium, następnie przez dwa lata Gustav Wolf, po nim w latach 1857–1863 Leopold Pebal (1826–1887) [4], którego uczniem był August Freund (1835–1892), późniejszy profesor C.K. Szkoły Politechnicznej we Lwowie. Ostatnim Austriakiem na Katedrze Chemii we Lwowie był w okresie 1863–1871 Edward Linneman (1841–1886). Dalszy rozwój zawdzięczamy wybitnemu polskiemu organikowi Bronisławowi Radziszewskiemu, który od 1872 do 1914 r. kierował tą Katedrą. Radziszewski brał udział w Powstaniu Styczniowym, był komisarzem Rządu Narodowego na województwo augustowskie. Po ucieczce z Kraju pracował w Gandawie u Kekulego, gdzie się doktoryzował [17]. Radziszewski odkrył nowe związki organiczne i pierwszy zasugerował, że ropa naftowa powstała z morskiej flory i fauny [18]. W 1905 r. pierwsze w Polsce systematyczne wykłady chemii fizycznej rozpoczął Stanisław Tołłoczko (1868–1935), absolwent Cesarskiego Uniwersytetu Warszawskiego i Uniwersytetu w Getyndze. Tołłoczko prowadził Katedrę Chemii w Uniwersytecie Lwowskim przez 30 lat; zajmował się kinetyką chemiczną, analizą chemiczną i fizykochemią stanów skupienia.

Na Politechnice Lwowskiej [19, 20] w latach 1844–49 chemię wykładał Austriak Friedrich Rochleder (1819–1874), którego asystentem był Emilian Czyrniański, późniejszy profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, a następnie, do 1872 r. Gustav Adolph Wolf. W 1853 r. dyrektor Szkoły Aleksander Reisinger wprowadził wykład technologii chemicznej, a w 1864 r. otwarto laboratorium chemii ogólnej i drugie – dla technologii. Od 1863 r. wykłady technologii chemicznej prowadził Herman Günsberg, od 1871 r. jako kierownik Katedry Technologii Chemicznej. Po jego śmierci w 1880 r. Katedrę przejął docent Szkoły Politechnicznej w Akwizgranie, Julius Brühl (1850–1911) [21], który zajmował się strukturą związków organicznych. W 1885 r. katedrę przejął absolwent Cesarskiego Uniwersytetu Warszawskiego, Bronisław Pawlewski (1852–1917). W związku z polonizacją uczelni w 1872 r., na Katedrze Chemii Ogólnej i Analitycznej Gustava Wolfa zastąpił August Freund [21]. Po jego zgonie w 1892 r. Katedrą Chemii do 1925 r. kierował Stefan Niementowski (1866–1925), badacz związków heterocyklicznych, urodzony w Żółkwi, pod Lwowem. W 1925 r. Katedrę zlikwidowano. W 1904 r. utworzono Katedrę Technologii Chemicznej II i Mikrobiologii, którą do 1927 r. prowadził mikrobiolog Wiktor Syniewski (1865–1927). W 1912 r. dla Ignacego Mościckiego (1867–1946) utworzono Katedrę Technologii Chemicznej i Elektrochemii Technicznej.

Bliskość borysławsko-drohobyckiego zagłębia naftowego znacząco wpłynęła na tematykę prac Politechniki Lwowskiej. Jeszcze w marcu 1853 r. pracownik lwowskiej apteki Piotra Mikolascha, Ignacy Łukasiewicz wydestylował z ropy naftowej naftę i skonstruował pierwszą w świecie lampę naftową. W lipcu tego roku w lwowskim Szpitalu Powszechnym przeprowadzono pierwszy zabieg operacyjny w świetle lamp naftowych. Łukasiewicz zbudował w 1854 r. w Bóbrce pierwszą w świecie kopalnię nafty o 5 lat wyprzedzając konstruktorów amerykańskich, a w 1856 r. w Ulaszowicach koło Jasła pierwszą w świecie rafinerię nafty. Analizę nafty, uży-

wanej do oświetlenia ulic Lwowa, przeprowadzał August Freund, asystent Leopolda Pebala [21].

W Szkole Technicznej, a następnie na Politechnice Lwowskiej proces dydaktyczny ukierunkowany był w dużej mierze na problemy technologiczne związane z przeróbką ropy naftowej [22]. Tematem wykładów Hermana Günsberga był w latach 1872–1880 „przemysł ropy naftowej oraz wosku mineralnego, a także wytwarzanie gazu świetlnego".

Wzrastające ekonomiczne znaczenie przeróbki lokalnych złóż ropy naftowej spowodowało zorganizowanie w 1886 r. przy Politechnice Stacji Eksperymentalnej dla Przemysłu Naftowego, w której badano ropę naftową różnego pochodzenia i metody jej przeróbki. Stacją na początku kierował wykładowca technologii chemicznej Bronisław Pawlewski, a później w latach 1891–1917, Roman Załoziecki. Następcą Załozieckiego został w 1915 r. Kazimierz Kling (1894–1942), późniejszy profesor Politechniki Warszawskiej. W ciągu 10 lat (1880–1890) w polskich i niemieckich czasopismach opublikowano około 45 prac dotyczących składników ropy naftowej.

W położonych w pobliżu Lwowa Dublanach powstała w 1856 r. Szkoła Rolnicza przekształcona w 1878 r. w Wyższą Szkołę Rolniczą. Istniała w niej Katedra Chemii Ogólnej, której kierownikiem był w latach 1907–1917 Jan Wiktor Zawidzki (1866–1928), potem profesor Politechniki Warszawskiej. Jego następcą był Kazimierz Kling. W 1919 r. Wyższa Szkoła Rolnicza wraz z Wyższą Szkołą Lasową utworzyły Wydział Rolniczo-Lasowy Politechniki Lwowskiej.

3. LATA 1915–1939

3.1. UCZELNIE W WARSZAWIE I ŁODZI

W 1915 r. po zajęciu Warszawy przez wojska niemieckie, nowe władze okupacyjne spolonizowały obie rosyjskie uczelnie wyższe: Uniwersytet i Politechnikę. Obsada katedr ustaliła się jednak dopiero w 1919 r., po odzyskaniu przez Polskę niepodległości. Na Uniwersytecie Warszawskim, nazwanym w 1936 r. „Uniwersytetem Józefa Piłsudskiego" (UJP), Katedrą Chemii Nieorganicznej kierował w latach 1915–1918 Józef Zawadzki (1886–1951), a następnie do 1939 r. Kazimierz Jabłczyński (1869–1944), który prowadził badania z zakresu kinetyki chemicznej w układach niejednorodnych, koloidów, elektrochemii, był jednym z pierwszych badaczy, którzy zajmował się chemiluminescencją. Kierownikiem Katedry Chemii Organicznej UJP od roku 1919 do 1960 był Wiktor Lampe (1875–1962), zajmujący się barwnikami organicznymi i syntezą związków organicznych. Zajęcia dydaktyczne z chemii fizycznej prowadzone były do 1929 r. przez Wojciecha Świętosławskiego w ramach Politechniki Warszawskiej. W 1929 r. utworzona została oddzielna Katedra Chemii Fizycznej, którą do 1939 r. prowadził Mieczysław Centnerszwer

(1874–1944), uczeń Wilhelma Ostwalda, do 1929 r. profesor Uniwersytetu Łotewskiego w Rydze. W Warszawie Centnerszwer badał kinetykę procesów w układach heterofazowych, elektrolizę układów niewodnych i obniżenie temperatury wrzenia w układach trójskładnikowych [23].

Politechnika Warszawska wraz z Chemicznym Instytutem Badawczym utworzyły w odrodzonej Polsce silny ośrodek naukowy o kierunku technicznym. Od 1915 r. chemię ogólną przez dwa lata wykładał na Uniwersytecie i Politechnice prorektor Politechniki, organik Julius (Julian) von Braun (1875–1939) [10, 24]. Po nim Katedrę tę przejął na dziesięć lat Ludwik Szperl, a w latach 1929–1937 kierował nią Kazimierz Kling (1884–1942). Katedrę Chemii Nieorganicznej prowadził na Politechnice Warszawskiej w latach 1915–1918 oraz 1929–1959 Tadeusz Miłobędzki (1873–1959) [10, 25]. Rozwijał on metody analizy chemicznej i zajmował się związkami fosforu. Katedrę tę w latach 1918–1928 prowadził Jan Zawidzki (1866–1928), którego prace dotyczyły kinetyki chemicznej, elektrochemii i termochemii. Jest on też autorem obszernego podręcznika chemii nieorganicznej. Chemię organiczną wykładał na Politechnice Warszawskiej do 1926 r. Jan Bielecki (1863–1926), a po nim, do 1939 r., Ludwik Szperl. Jego badania dotyczyły chemii węglowodorów i związków heterocyklicznych. Natomiast Wojciech Świętosławski (1881–1968), jako kierownik Katedry Chemii Fizycznej od 1919 do 1939 r., rozwijał metody azeotropowego oczyszczania substancji. Świętosławski był też pionierem standaryzacji pomiarów fizykochemicznych. Zorganizował w 1927 r. Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego i był jego kierownikiemdo 1939 r. W tym Dziale opracowywano metody przeróbki węgla i smoły węglowej.

Józef Zawadzki (1886–1951), który przejściowo, w latach 1916–1919, wykładał w Politechnice Warszawskiej chemię fizyczną, w 1923 r. zorganizował i prowadził do swej śmierci w 1951 r. Katedrę Technologii Chemicznej Nieorganicznej. W Katedrze tej prowadzone były badania związane z technologią związków azotowych, siarkowych i glinowych. Katedrą Technologii Chemicznej Ogólnej Organicznej i Technologii Węglowodanów kierował od 1919 r. Kazimierz Smoleński (1876–1943). Stworzył on podstawy naukowe polskiego cukrownictwa i technologii węglowodanów; zajmował się też technologią polimerów. Dlatego też był w latach 1925–1939 kierownikiem Centralnego Laboratorium Cukrowniczego, a w Chemicznym Instytucie Badawczym zorganizował Dział Syntezy Kauczuku i był jego kierownikiem do 1929 r. Kazimierz Smoleński został aresztowany w trakcie tajnego wykładu i zginął na Pawiaku w 1943 r. W prowadzonej przez Kazimierza Smoleńskiego katedrze od 1933 r. pracował na stanowisku docenta Tadeusz Urbański (1901–1985), który w 1936 r. jako profesor zorganizował Katedrę Technologii Materiałów Wybuchowych. Do 1939 roku uruchomiono ponadto w Politechnice Warszawskiej inne katedry, których nazwy wskazują kierunki prowadzonych badań [10, 25]. W 1920 r.: Katedrę Mineralogii i Petrografii zorganizował Tadeusz Wojno (1884–1971); Katedrę Wielkiego Przemysłu Organicznego i Barwników, którą w latach 1919–1922 prowadził przejściowo Edmund Trepka (1880–1964), przejął

w 1924 r. Jerzy Szczęsny Turski (1883–1955). W 1924 r. powstała Katedra Technologii Produktów Spożywczych i Przemysłu Fermentacyjnego pod kierunkiem Wacława Iwanowskiego (1880–1943). W 1929 r. prof. Czesław Grabowski (1873–1945) zorganizował Katedrę Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego. W 1930 r. specjalista hodowania monokryształów metali, Jan Czochralski (1885–1953,został kierownikiem Katedry Metalurgii i Metaloznawstwa, a w 1938 r. Marcelemu Struszyńskiemu (1880–1959) powierzono zorganizowanie Katedry Analizy Technicznej i Towaroznawstwa. W roku akademickim 1928/1929 uruchomiono na Politechnice Warszawskiej dodatkowo Sekcję Broni Chemicznej [26].

W Chemicznym Instytucie Badawczym Wacław Szukiewicz opracował metodę produkcji sztucznego kauczuku z etanolu i aldehydu acetylowego, z produktem pośrednim butadienem. Ten sztuczny kauczuk znany był jako KER. W 1942 r. metoda ta wdrożona była we Włoszech, w Ferrarze przez Societa Anonima di Gomma Sintetica oraz w Stanach Zjednoczonych przez firmę Publicker Alkohol Company, której doradcą był Szukiewicz [27].

Po 1919 r. działała w Warszawie w dalszym ciągu prywatna „Wolna Wszechnica" przekształcona z Towarzystwa Kursów Naukowych. Wszechnica miała oddział w Łodzi, gdzie w okresie międzywojennym nie było żadnej państwowej szkoły wyższej. W Warszawie oraz w oddziale łódzkim Wszechnicy wykład chemii organicznej prowadził profesor Politechniki Warszawskiej Ludwik Szperl, a w latach 1937–1938 Anna Chrząszczewska (1889–1988); wykład chemii nieorganicznej – Tadeusz Miłobędzki, wykład chemii fizycznej – Hilary Lachs (1881–1943), krystalografię wykładał profesor Politechniki Warszawskiej, Tadeusz Wojno [28]. Przy Wszechnicy działało laboratorium fizyko-chemiczne prowadzone przez Hilarego Lachsa oraz będące pod opieką Marii Skłodowskiej-Curie laboratorium promieniotwórcze, którego kierownikiem był Ludwik Wertenstein (1887–1945).

3.2. UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W LATACH 1919–1939 [2]

I Wojna Światowa nie przerwała w Uniwersytecie Jagiellońskim działalności Karola Dziewońskiego, jako wykładowcy chemii organicznej, ani też Leona Marchlewskiego, który od 1906 r. przez 40 lat prowadził Katedrę Chemii Lekarskiej na Wydziale Medycznym tego Uniwersytetu.

Po śmierci Ludwika Brunera w 1913 r. warunki polityczne spowodowały, że dopiero w 1920 r. utworzony przez niego Zakład Chemii Fizycznej objął absolwent Uniwersytetu Kijowskiego, wybitny elektrochemik i badacz zjawisk powierzchniowych, Bohdan Szyszkowski (1873–1931). Jego następcą został Bogdan Edward Kamieński (1897–1973), absolwent Uniwersytetu Jagiellońskiego. W okresie początkowym Kamieński kontynuował badania zjawisk powierzchniowych i zjawisk elektrycznych zachodzących na granicy faz. Znacznie rozwinął on swój Zakład po zakończeniu II Wojny Światowej.

Również Katedra Chemii Nieorganicznej nie była po śmierci Karola Olszewskiego przez kilka lat obsadzona. Dopiero w 1919 r. objął ją uczeń Olszewskiego, Tadeusz Estreicher (1871–1952). Prowadził ją do 1947 r. Kontynuował badania swego mistrza, dotyczące właściwości gazów w niskich temperaturach. Wraz ze swymi współpracownikami zajmował się też zagadnieniami równowag fazowych.

II Zakład Chemiczny Uniwersytetu Jagiellońskiego, będący właściwie katedrą chemii organicznej, prowadził przez cały okres międzywojnia Karol Dziewoński, jak już o tym była mowa w rozdziale 3.1.

3.3. UCZELNIE WE LWOWIE W LATACH 1915–1939

I Wojna Światowa spowodowała stosunkowo niewielkie zaburzenia w działalności lwowskich uczelni. Katedrę Chemii Uniwersytetu Lwowskiego, który od 1920 r. przyjął nazwę Uniwersytetu Jana Kazimierza (UJK), prowadził od 1905 r., jak już o tym była mowa, Stanisław Tołłoczko. Po jego śmierci w 1935 r. Katedra ta została rozdzielona na Katedrę Chemii Nieorganicznej i Katedrę Chemii Fizycznej. Pierwszą z nich objął Włodzimierz Trzebiatowski (1906–1982), który interesował się chemią metali i struktur drobnokrystalicznych, zaś Katedrę Chemii Fizycznej powierzono Wiktorowi Kemuli (1902–1985), rozwijającemu metodę analizy polarograficznej. Katedrę Chemii Organicznej na UJK prowadził w latach 1920–1929 Kazimierz Kling.

Na Politechnice Lwowskiej (PL) w 1921 r. przemianowano Wydział Chemii Technicznej na Wydział Chemiczny, który podzielony był na dwa oddziały: Oddział Chemików Laboratoryjnych i Oddział Chemików Fabrycznych [29]. W 1921 na Wydziale Chemicznym istniały Katedry: Chemii Ogólnej (wykładowca Stefan Niementowski), Technologii Chemicznej i Mykologii Technicznej (wykładowca Wiktor Syniewski), Technologii Chemicznej i Elektrochemii Technicznej (wykładowca Ignacy Mościcki). Na Wydziałach Mechanicznym i Rolniczo Lasowym zaczął w 1921 r. wykładać dr Edward Sucharda, który w 1926 r. przejął Katedrę Chemii Organicznej na Wydziale Chemicznym. Sucharda zajmował się syntezą organiczną, chemią węglowodorów i związków heterocyklicznych. W tym samym roku kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej został Wiktor Jakób, który jako pierwszy w Polsce rozpoczął badania związków kompleksowych [30]. Od 1927 r. Katedrę Technologii Chemicznej II prowadził Adolf Joszt (1889–1957).

W roku 1930 zorganizowano na PL Katedrę Chemii Fizycznej, którą przez dwa lata prowadził Bogdan Kamieński (1897–1973), wkrótce przeniesiony na analogiczną Katedrę Uniwersytetu Jagiellońskiego. Wówczas, w 1932 r., Katedrę tę objęła uczennica Wojciecha Świętosławskiego, Alicja Dorabialska (1897–1975), która rozwijała metody mikrokalorymetryczne [13].

Wykładowcą Wydziału Chemicznego Politechniki Lwowskiej był Ignacy Mościcki (1867–1946), który w dużej mierze przyczynił się do rozwoju w Polsce przemysłu nawozów sztucznych i przemysłu azotowego. Jak wspomniano, w 1912 r. przeniósł się on ze Szwajcarii i zorganizował Katedrę Chemii Fizykalnej i Elektrochemii Tech-

nicznej. W 1921 r. Katedra ta przemianowana została na Katedrę Technologii Chemicznej i Elektrochemii Technicznej. Będąc profesorem Politechniki Lwowskiej, Mościcki w czasie I Wojny Światowej zbudował w Borach k. Jaworzna fabrykę związków cyjanowych, w której zastosował wynaleziony przez siebie w Szwajcarii wirujący łuk elektryczny, a w 1922 r. w Chorzowie odbudował zniszczoną przez Niemców fabrykę amoniaku, kwasu azotowego i nawozów azotowych. W 1916 r. wraz z innymi polskimi chemikami (m.in. z Niementowskim i Klingiem) założył we Lwowie instytut METAN, którego celem było popieranie rozwoju polskiego przemysłu chemicznego. W latach 1922–26 Instytut został przeniesiony do Warszawy i w latach 1926–1939 działał jako Chemiczny Instytut Badawczy. Obecnie istnieje jako „Instytut Chemii Przemysłowej im. Ignacego Mościckiego". W roku akademickim 1925/26 Mościcki powołany został na stanowisko profesora Politechniki Warszawskiej, tego stanowiska jednak praktycznie nie objął, ponieważ, jak to ogólnie wiadomo, w dniu 1 czerwca 1926 r. Sejm Rzeczypospolitej Polskiej powierzył mu urząd Prezydenta Rzeczypospolitej. Jego katedrę w Politechnice Lwowskiej, przemianowaną w 1927 r. na Katedrę Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Elektrochemii Technicznej, objął jego uczeń i współpracownik, Tadeusz Kuczyński (1890–1945). W okresie lwowskim Mościcki wraz z Kazimierzem Klingiem opracował metodę rozdzielania emulsji olejowych (występujących w ropie naftowej). Prace nad tą metodą były kontynuowane przez Tadeusza Kuczyńskiego [31].

Nurt badań nad zastosowaniem ropy naftowej poprowadził po odzyskaniu niepodległości urodzony we Lwowie światowej sławy technolog ropy, Stanisław Pilat (1881–1941) [22], który opracował metody stosowane do dziś w Rumunii i w Meksyku. Od 1922 r. prowadził na wydziale chemicznym Politechniki wykład n.t. technologii ropy i wosku ziemnego. W 1924 r. zorganizował katedrę „olejów parafinowych i przemysłu gazowego". W Katedrze tej rozwinął fizykochemiczne metody badania i zastosowania składników ropy i ich pochodnych. Szczególnie zajmował się zastosowaniem odpadów powstających w trakcie przerobu ropy. Stanisław Pilat zginął 4 lipca 1941 r., zamordowany przez hitlerowców wraz z 40 innymi polskimi naukowcami. Opublikował 50 prac badawczych, 2 podręczniki i był autorem 10 patentów.

W 1923 r. zorganizowana została na Politechnice Lwowskiej Katedra Technologii Chemicznej III poświęcona przemysłowi organicznemu. Prowadził ją Wacław Leśniański (1886–1956) zajmujący się syntezą barwników. W 1932 r. postała też Katedra Fotografii kierowana przez Witolda Romera (1900–1967) [19].

3.4. UNIWERSYTET STEFANA BATOREGO W WILNIE (USB) [32]

W 1919 r. wznowił działalność uniwersytet w Wilnie, któremu nadano imię Stefana Batorego (USB). W Uniwersytecie tym Zakład Chemii Nieorganicznej prowadził od 1921 do 1939 r. Marian Hłasko, który zajmował się elektrochemią roztworów elektrolitów w rozpuszczalnikach wodnych i niewodnych [31]. Zakładem

Chemii Organicznej kierował w latach 1921 do 1934 r. Kazimierz Sławiński (1870–1941), a od 1934 r. Leon Kamieński, badacze terpenów i alkaloidów. Profesorem Chemii Fizycznej był od 1922 r. Edward Bekier, którego przedmiotem badań była kinetyka chemiczna układów fizycznie jednorodnych i niejednorodnych. W Uniwersytecie istniał też Zakład Chemii Technicznej kierowany w latach 1921–1938 przez Witolda Kraszewskiego i przejęty potem przez Aleksandra Nowakowskiego. Pracownicy tego Zakładu nawiązywali kontakty naukowe z ośrodkami przemysłowymi.

3.5. UNIWERSYTET POZNAŃSKI [33]

Uniwersytet Poznański powstał, podobnie jak Uniwersytet w Wilnie, w 1919 r. Początkowo miał się nazywać „Wszechnicą Piastowską"; nazwę „Uniwersytet im. Adama Mickiewicza" otrzymał w 1955 r., w stulecie śmierci wieszcza. Katedrą Chemii Nieorganicznej kierował w r. 1921/22 Edward Bekier, a od następnego roku do roku 1928 Tadeusz Miłobędzki, który w tym czasie zajmował się zagadnieniem tautomerii. Od 1919 r. profesorem chemii organicznej na Uniwersytecie Poznańskim był A. Kordyński (1879–1929), a od roku 1928/29 Jerzy Suszko (1889–1972) prowadzący wówczas badania nad chinidyną. Zakład Chemii Fizycznej zorganizował w 1919 r. i prowadził do 1960 r. Antoni Gałecki (1882–1962), badacz koloidów i procesów fotochemicznych. W Zakładzie Chemii Farmaceutycznej prowadzonym od 1920 r. przez F. Adamnisa, a następnie przez Konstantego Hrynakowskiego stosowano analizę termiczną do badania wielu układów wieloskładnikowych mających znaczenie farmaceutyczne [31]. Na Wydziale Rolniczo-Leśnym tego Uniwersytetu od 1920 do 1951 roku Katedrę Chemii Ogólnej zajmował Stanisław Glixelli (1882–1952). Badania jego dotyczyły elektrochemii i chemii koloidów [31].

ZAKOŃCZENIE

Wybuch II Wojny Światowej oraz polityka okupantów położyła kres rozwojowi polskich badań chemicznych. W ciągu dwudziestu lat niepodległości wykształcone zostały jednak kadry, które mogły w czasie okupacji prowadzić tajne nauczanie i które po zakończeniu wojny podjęły się odbudowy polskiej nauki i przemysłu, chociaż w warunkach nie zawsze dość korzystnych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] *150 lat Wyższego Szkolnictwa Technicznego w Warszawie (materiały sesji naukowej 13–14 grudnia 1976)*, Warszawa, 1979.

[2] Z. Wojtaszek, *Zarys historii katedr chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego (1 X 1783–31 VIII 1939)*, [w:] *Studia z dziejów katedr wydziału matematyki, fizyki, chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego*, red. Stanisław Gołąb, Kraków 1964.

[3] K. Sławiński, *Inwentarz Zakładu Chemicznego dawnego Uniwersytetu Wileńskiego*, Archiwum Historii i Filozofii Medycyny, 1930, **10**, 258.

[4] L. Finkel, *Historia Uniwersytetu Lwowskiego*, Lwów, 1894.

[5] I. Siemion, *Józef Ignacy Martinovičs (1755–1795)*, Wiad. Chem., 1980, **34**, 557.

[6] S. Kieniewicz, *Uniwersytet Warszawski 1807–1915*, Warszawa, 1981.

[7] J. Bieliński, *Królewski Uniwersytet Warszawski (1816–1832)*, Warszawa, 1911, t. III, rozdz. IX, s. 213–241.

[8] J. Sew. Zdzitowiecki, *Wykład początkowy chemii*, Warszawa, t. I, 1850, *O metaloidach i ich związkach*, s. 434, t. II, 1851, *O metalach i ich związkach*, s. 704; Polsko, rosyjsko, francusko, niemiecki słownik terminów chemicznych, XIX str. 7 tablic.

[9] R. Mierzecki, *Rozwój polskiej terminologii chemicznej*, Ossolineum, 1988.

[10] T. Urbański, *Wydział Chemiczny, Rys Historyczny do 1939 r.,* w poz. 1, s. 209–217.

[11] Z. Szwejkowski, *Zarys historii Kasy im. Mianowskiego*, Nauka polska, 1932, **15**, 6.

[12] J. Bielecki, *Działalność pracowni chemicznej Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie 1906–1908*, Warszawa, 1908.

[13] A. Dorabialska, *Jeszcze jedno życie*, I wydanie Warszawa 1972, II wydanie (uzupełnione) Łódź 1998.

[14] R. Mierzecki, J. Kuryłowicz-Kokowska, *Emilian Czyrniański (1824–1888) i jego teoria ruchu wirowego atomów (niedziałek)*, Wiad. Chem., 1983, **37**, 263.

[15] Z. Wojtaszek, H. Kuzyk, A. Morzyniec, J. Dubowy, K. Łopata, *Karol Olszewski*, Kraków 1990.

[16] E. Kurzyniec, *O pierwszeństwie skroplenia wodoru w stanie dynamicznym*, Kraków, 1953.

[17] I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, Wrocław 1999.

[18] B. Radziszewski, *Entstehung des Erdöls*, Wien 1878 (wdg. Włodzimierz Kisielow, *Chemia i technologia chemiczna ropy naftowej w Polsce; Badania naukowe i nauczanie w szkołach wyższych w okresie 1816–1988*, Gliwice, 1992).

[19] Z. Popławski, *Dzieje Politechniki Lwowskiej 1844–1945*, Ossolineum, 1992.

[20] J. Schroeder, *Historia Wydziału Chemicznego w Politechnika Lwowska*, red. R. Szewalski, Wrocław 1993.

[21] I.Z. Siemion, *O chemikach polskich doby zaborów*, Wrocław, 1995.

[22] W. Kisielow, *Chemia i technologia chemiczna ropy naftowej w Polsce (Badania naukowe i nauczanie w szkołach wyższych w okresie 1816–1988)*, Gliwice, 1992; W. Kisielow, *Wkład Stanisława i Ewy Pilatów w rozwój petrochemii*, [w:] *Historyczny rozwój procesów technologicznych i wpływ metod badawczych na rozwój chemii*, red. Roman Mierzecki, Ossolineum 1988, s. 111.

[23] R. Mierzecki, *Szkoły Mieczysława Centnerszwera*, [w:] *Szkoły Naukowe Chemików Polskich*, red. R. Mierzecki, Warszawa, 1993, s.100–104.

[24] I.Z. Siemion, *Julius Jakub Braun (1875–1939) i jego wkład do chemii organicznej,* Wrocław, 1987.

[25] J. Piłatowicz, *Profesorowie Politechniki Warszawskiej w dwudziestoleciu międzywojennym*, Warszawa, 1999.

[26] J. Piłatowicz, *Politechnika Warszawska w dwudziestoleciu międzywojennym*, Rocznik Warszawski , 1993, **23**, 109–139.

[27] *Pierwszy polski instytut chemiczny*, red. Z. Bańkowski,Warszawa, 1987, (na prawach rękopisu); *75 lat Instytutu Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego*, red. Barbara Witowska-Mocek, Warszawa 1997, 16 tom wydawnictwa Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, *karty z historii polskiego przemysłu chemicznego*.

[28] K. Baranowski, *Oddział Wolnej Wszechnicy Polskiej w Łodzi*, Warszawa, Łódź 1977.

[29] J. Piłatowicz, *Politechnika Lwowska w dwudziestoleciu międzywojennym*, Kwartalnik Historii Nauki i Techniki, 1991, **25**, Nr. 1, 25–70.

[30] R. Sołoniewicz, *Chemia w polskich uczelniach okresu międzywojennego. Katedry Chemii nieorganicznej*, Analecta, 1993, **2**, Nr 2, 159–187; R. Sołoniewicz, R. Mierzecki, *Lwowska Szkoła Chemii Nieorganicznej i Chemii Fizycznej*, [w:] *Szkoły Naukowe Chemików Polskich*, red. R. Mierzecki, Warszawa, 1993, s. 42–48.

[31] R. Mierzecki, *Chemia w polskich uczelniach okresu międzywojennego. Chemia Fizyczna*, Analecta, 1995, **4**, 171–221.

[32] W. Iwanowska, *Nauki matematyczno-fizyczne na Uniwersytecie Stefana Batorego*, [w:] *Z Dziejów Almae Matris Vilniensis*, red. Ludwik Piechnicki SJ, Kazimierz Puchowski, Kraków 1996.

[33] Z. Grot, *Dzieje Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza 1919–1969*, Poznań, 1972.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 maja 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH

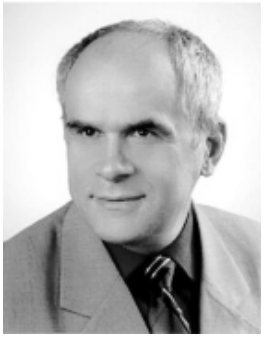
KOMPLEMENTARNOŚĆ FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH PRAW ZACHOWANIA W ASPEKCIE UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH

COMPLEMENTARITY OF PHYSICAL AND CHEMICAL LAWS OF PRESERVATION IN ASPECT OF ELECTROLYTIC SYSTEMS

Tadeusz Michałowski

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Abstract
Wprowadzenie
1. Założenia wstępne
2. Przykłady
3. Formułowanie bilansu elektronowego w układach dynamicznych
Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Tadeusz Michałowski, prof. Politechniki Krakowskiej, członek Komitetu Chemii Analitycznej PAN (1996–2007). Miejsce pracy: Uniwersytet Jagielloński (1969–98), Politechnika Krakowska (od 1995).

ABSTRACT

The charge, concentration and electron balances are closely related to other, more elementary rules of conservation of a matter in a closed system, separated from the environment by diathermal walls. The conservation rules can be formulated for the elements, electrons and protons.

Among others, the generalised electron balance (GEB) concept presented and applied in some author's papers [1–7, 14–16] is derived from the elementary rules of conservation and exemplified by some batch and dynamic (titration) systems of a different degree of complexity.

Some elementary rules of conservation are interdependent. This interdependency of the resulting balances and formulation of the set of independent relationships will be considered with the help of some examples, where the complex nature of the system, exemplified by the formation of aqua-complexes by both ionic and neutral species, will also be taken into account. Among others, the dynamic system is exemplified by titration of KIO_3 + HCl + H_2SeO_3 + $HgCl_2$ with ascorbic acid ($C_6H_8O_6$). The degree of complexity of this system is evidenced by more than 40 equilibrium constants involved in the related balances.

Keywords: conservation laws, chemical thermodynamics, electrolytic systems, ionic equilibria

Słowa kluczowe: prawa zachowania, termodynamika chemiczna, układy elektrolityczne, równowagi jonowe

WPROWADZENIE

Matematyczny charakter zjawisk należy do najbardziej ekscytujących sekretów Natury. Stwierdzenie, że *wszystko w świecie zachodzi w sposób matematyczny*, wyrażone przez G.W. Leibnitza (1646–1716), jest wciąż aktualne, również w chemii. Głównym wyzwaniem w ilościowym badaniu zjawisk zachodzących w układzie fizycznym lub chemicznym jest znalezienie matematycznej zależności między badanymi zmiennymi. Przy takim podejściu do zagadnienia można lepiej zrozumieć zachodzące zjawiska, zgodnie ze stwierdzeniem I. Kanta (1724–1804), że *tyle jest wiedzy, ile w niej matematyki*.

Równanie (lub układ równań) opisujące układ fizykochemiczny wyraża jego model matematyczny. W szczególności, układy elektrolityczne opisuje się równaniami algebraicznymi (w podejściu termodynamicznym) lub przez układ równań algebraicznych i równań różniczkowych (podejście kinetyczne) [1]. Model matematyczny, oparty na poprawnych i spójnych założeniach wstępnych, daje – po przeprowadzeniu stosownych obliczeń – możliwość lepszego zrozumienia układu badanego.

W modelowaniu matematycznym, związanym z symulacją komputerową, konieczne jest wstępne sformułowanie relacji matematycznych. Model matematyczny, odniesiony do układów termodynamicznych i przygotowany do obliczeń jako program komputerowy, powinien być określony wartościami liczbowymi wchodzących w jego skład parametrów, którymi w układach elektrolitycznych są odpowiednie stałe równowagi, wiążące stężenia określonych składników. Na bazie przeprowadzonych obliczeń można uzyskać interesujące dane jakościowe i ilościowe. Ważną korzyścią wynikającą ze stosowania procedur symulacyjnych jest możliwość śledzenia szczegółów procesu niedostępnych do obserwacji w realnym eksperymencie. Dotyczy to zwłaszcza dynamicznej analizy specjacyjnej, realizowanej w symulowanych miareczkowaniach.

Zależności stanowiące zupełny układ równań algebraicznych, odnoszących się do układów elektrolitycznych, są relacjami natury fizycznej i chemicznej. Relacje fizyczne wyrażają zasady zachowania pierwiastków oraz ich części składowych: elektronów i protonów, odniesione do układów zamkniętych, oddzielonych od otoczenia ścianami diatermicznymi, zapewniającymi przepływ ciepła i uniemożliwiającymi przepływ materii. Na bazie tych zasad zachowania formułuje się odpowiednie bilanse, z których tworzy się niezależny liniowo układ równań, znanych jako bilans ładunkowy i bilanse stężeniowe, odniesione do układów nie-redoksowych. Dla układów redoksowych obowiązuje również bilans elektronowy, niezależny liniowo od ww. bilansów. Relacje chemiczne tworzy zupełny zbiór wyrażeń na odpowiednie stałe równowagi.

W niniejszym artykule, odniesiono się w pierwszej kolejności do układów stacjonarnych, w których przebiegają reakcje dysproporcjonacji (dysmutacji) i dowiedziono m.in. równoważności otrzymanych stąd wzorów z przedstawionymi w pracy [2].

1. ZAŁOŻENIA WSTĘPNE

Jak zaznaczono wyżej, prawa zachowania będą odniesione do pierwiastków, elektronów i protonów. Neutrony jądrowe będą pominięte w rozważaniach, dla prostoty wywodów; pozwoli to uniknąć rozważań związanych z efektami izotopowymi i abundancjami różnych nuklidów. Założymy także, że w układzie nie zachodzą żadne przemiany jądrowe. W tym przypadku, neutrony są zawsze związane w odpowiednich jądrach atomowych i zasada zachowania protonów (tych w jądrach atomowych) jest równoznaczna z zasadą zachowania neutronów.

Pewne prawa zachowania są związane ze sobą i ten fakt będzie podniesiony w prostych i bardziej złożonych układach elektrolitycznych. Wzajemna zależność równań i wskazanie układu równań niezależnych, określanych jako bilanse, będzie rozważana z uwzględnieniem faktu, że różne jony lub formy obojętne tworzą akwokompleksy w roztworach wodnych.

2. PRZYKŁADY

Przykład 1 (układ nie-redoksowy).

Rozważmy roztwór utworzony z N cząsteczek CH_3COOH i N_w cząsteczek H_2O. W roztworze tym są obecne następujące składniki:

N_1 cząsteczek H_2O, N_2 jonów $H^+ \cdot n_2H_2O$, N_3 jonów $OH^- \cdot n_3H_2O$, N_4 cząsteczek $CH_3COOH \cdot n_4H_2O$, N_5 jonów $CH_3COO^- \cdot n_5H_2O$; $n_2, ..., n_5$ oznaczają średnią liczbę cząsteczek H_2O przyłączonych do odpowiednich składników: H^+, OH^-, CH_3COOH i CH_3COO^-; $n_i \geq 0$. Liczby atomowe: $Z_1 = 1$ dla H, $Z_2 = 8$ dla O, $Z_3 = 6$ dla C. Na tej podstawie można sformułować następujące bilanse:

- dla C: $2N_1 + 2N_2 = 2N$, t.j. $N_1 + N_2 = N$ (1)
- dla H: $2N_1 + N_2(1 + 2n_2) + N_3(1 + 2n_3) + N_4(4 + 2n_4) + N_5(3 + 2n_5) = 4N + 2N_w$ (2)
- dla O: $N_1 + N_2n_2 + N_3(1 + n_3) + N_4(2 + n_4) + N_5(2 + n_5) = 2N + N_w$ (3)
- dla protonów: $N_1(2Z_1 + Z_2) + N_2(Z_1 + n_2(2Z_1 + Z_2)) + N_3(Z_1 + Z_2 + n_3(2Z_1 + Z_2)) + N_4(4Z_1 + 2Z_2 + 2Z_3 + n_4(2Z_1 + Z_2)) + N_5(3Z_1 + 2Z_2 + 2Z_3 + n_5(2Z_1 + Z_2)) = N(4Z_1 + 2Z_2 + 2Z_3) + N_w(2Z_1 + Z_2)$ (4)
- dla elektronów: $N_1(2Z_1 + Z_2) + N_2(Z_1 - 1 + n_2(2Z_1 + Z_2)) + N_3(Z_1 + Z_2 + 1 + n_3(2Z_1 + Z_2)) + N_4(4Z_1 + 2Z_2 + 2Z_3 + n_4(2Z_1 + Z_2)) + N_5(3Z_1 + 2Z_2 + 2Z_3 + 1 + n_5(2Z_1 + Z_2)) = N(4Z_1 + 2Z_2 + 2Z_3) + N_w(2Z_1 + Z_2)$ (5)
- ładunkowy, dla (zewnętrznych) ładunków: $N_2(+1) + N_3(-1) + N_5(-1) = 0$, tj. $N_2 - N_3 - N_5 = 0$ (6)

Po pomnożeniu (3) przez 2 i zestawieniu z (2), otrzymujemy równanie $N_2 = N_3 + N_5$, identyczne z bilansem ładunkowym (6). Z zestawienia równań (4) i (5), otrzymuje się znów równanie (6), gdyż ładunek zewnętrzny danego składnika wynika z liczby protonów w jądrze i elektronów orbitalnych w atomach pierwiastków tworzących te składniki. Bilans ładunkowy zastępuje bilanse dla H i O, czyli dla tych pierwiastków, z których utworzona jest woda. Równania (1) – (6) są więc liniowo zależne. Należy też zauważyć, że: (a) kombinacje liniowe (2) i (3) lub (4) i (5) nie zawierają koordynujących cząsteczek wody (n_i), gdyż znoszą się one w odpowiednich, zestawionych równaniach, oraz (b) $n_i \geq 0$, czyli uwzględniony jest przypadek, gdy dany składnik nie tworzy hydratu.

Wśród ww. równań można wyróżnić 2 równania niezależne; można wskazać równania (1) i (6) jako układ równań niezależnych. Po podzieleniu stron równań (1) i (6) przez iloczyn $N_A V$ (N_A – liczba Avogadro, V [l] – objętość układu), można je zapisać w postaci bilansów (7) i (8), zawierających stężenia odpowiednich składników:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C \tag{7}$$

$$[H^+] - [OH^-] - [CH_3COO^-] = 0 \tag{8}$$

gdzie: $[CH_3COOH] = N_4/(N_A V)$, $[CH_3COO^-] = N_5/(N_A V)$, $[H^+] = N_2/(N_A V)$, $[OH^-] = N_3/(N_A V)$, $C = N/(N_A V)$.

Dla prostoty zapisu i zgodnie z przyjętą konwencją, w równaniach (7) i (8) pominięto cząsteczki wody skoordynowane z odpowiednimi składnikami. Tę konwencję zastosujemy również we wzorach podanych niżej.

Przykład 2 (układ nie-redoksowy).

Rozważmy układ (roztwór) utworzony z N cząsteczek $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i N_w cząsteczek H_2O. W tym roztworze mamy następujące składniki (w nawiasach podano liczbę odpowiednich indywiduów):

H_2O (N_1), $H^+ \cdot n_2H_2O$ (N_2), $OH^- \cdot n_3H_2O$ (N_3), $Cu^{2+} \cdot n_4H_2O$ (N_4), $CuOH^+ \cdot n_5H_2O$ (N_5), rozpuszczalnego kompleksu $Cu(OH)_2 \cdot n_6H_2O$ (N_6), $Cu(OH)_3^- \cdot n_7H_2O$ (N_7), $Cu(OH)_4^{2-} \cdot n_8H_2O$ (N_8), kompleks $CuSO_4 \cdot n_9H_2O$ (N_9), $HSO_4^- \cdot n_{10}H_2O$ (N_{10}), $SO_4^{2-} \cdot n_{11}H_2O$ (N_{11}), $n_i \geq 0$. Liczby atomowe: $Z_1 = 1$ dla H, $Z_2 = 8$ dla O, $Z_3 = 29$ dla Cu, $Z_4 = 16$ dla S. Na tej podstawie, można sformułować następujące bilanse:

- dla Cu: $N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 = N$ (9)
- dla S: $N_9 + N_{10} + N_{11} = N$ (10)
- dla H: $2N_1 + N_2(1 + 2n_2) + N_3(1 + 2n_3) + 2N_4n_4 + N_5(1 + 2n_5) + N_6(2 + 2n_6) + N_7(3 + 2n_7) + N_8(4 + 2n_8) + 2N_9n_9 + N_{10}(1 + 2n_{10}) + 2N_{11}n_{11} = 10N + 2N_w$ (11)
- dla O: $N_1 + N_2n_2 + N_3(1 + n_3) + N_4(1 + n_4) + N_5(1 + 2n_5) + N_6(2 + n_6) + N_7(3 + n_7) + N_8(4 + n_8) + N_9(4 + n_9) + N_{10}(4 + n_{10}) + N_{11}(4 + n_{11}) = 9N + N_w$ (12)

- dla protonów: $N_1(2Z_1 + Z_2) + N_2(Z_1 + n_2(2Z_1 + Z_2)) + N_3(Z_2 + Z_1 + n_3(2Z_1 + Z_2)) + N_4(Z_3 + n_4(2Z_1 + Z_2)) + N_5(Z_3 + Z_2 + Z_1 + n_5(2Z_1 + Z_2)) + N_6(Z_3 + 2(Z_2 + Z_1) + n_6(2Z_1 + Z_2)) + N_7(Z_3 + 3(Z_2 + Z_1) + n_7(2Z_1 + Z_2)) + N_8(Z_3 + 4(Z_2 + Z_1) + n_8(2Z_1 + Z_2)) + N_9(Z_3 + Z_4 + 4Z_2 + n_9(2Z_1 + Z_2)) + N_{10}(Z_1 + Z_4 + 4Z_2 + n_{10}(2Z_1 + Z_2)) + N_{11}(Z_4 + 4Z_2 + n_{11}(2Z_1 + Z_2)) = N(Z_3 + Z_4 + 4Z_2 + 5(2Z_1 + Z_2)) + N_w(2Z_1 + Z_2)$ (13)

- dla elektronów: $N_1(2Z_1 + Z_2) + N_2(Z_1 - 1) + n_2(2Z_1 + Z_2)) + N_3(Z_2 + Z_1 + 1 + n_3(2Z_1 + Z_2)) + N_4(Z_3 - 2 + n_4(2Z_1 + Z_2)) + N_5(Z_3 + Z_2 + Z_1 - 1 + n_5(2Z_1 + Z_2)) + N_6(Z_3 + 2(Z_2 + Z_1) + n_6(2Z_1 + Z_2)) + N_7(Z_3 + 3(Z_2 + Z_1) + 1 + n_7(2Z_1 + Z_2)) + N_8(Z_3 + 4(Z_2 + Z_1) + 2 + n_8(2Z_1 + Z_2)) + N_9(Z_3 + Z_4 + 4Z_2 + n_9(2Z_1 + Z_2)) + N_{10}(Z_1 + Z_4 + 4Z_2 + 1 + n_{10}(2Z_1 + Z_2)) + N_{11}(Z_4 + 4Z_2 + 2 + n_{11}(2Z_1 + Z_2)) = N(Z_3 + Z_4 + 4Z_2 + 5(2Z_1 + Z_2)) + N_w(2Z_1 + Z_2)$ (14)

Z porównania (13) i (14) otrzymujemy równanie:

$$N_2 - N_3 + 2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 - N_{10} - 2N_{11} = 0 \quad (15)$$

Równanie (15) otrzymuje się także z kombinacji liniowej równań (9)–(12). W tym celu należy pomnożyć (9) przez 2, (10) przez 6, (11) przez 1 i (12) przez –2 i dodać otrzymane równania stronami.

Liniowo niezależny układ równań, otrzymany z (9), (10) i (15), po podzieleniu stron przez $N_A V$, ma postać:

$$[Cu^{2+}] + \sum_{i=1}^{4} [Cu(OH)_i^{+2-i}] + [CuSO_4] - C = 0$$

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] - [CuSO_4] - C = 0$$

$$[H^+] - [OH^-] + 2[Cu^{2+}] + \sum_{i=1}^{4} (2-i)[Cu(OH)_i^{+2-i}] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] = 0$$

Przykład 3 (układ redoksowy).

Rozważmy układ (roztwór) złożony z N cząsteczek Br_2 i N_w cząsteczek H_2O. W utworzonym w ten sposób roztworze można założyć istnienie następujących jonów i cząsteczek:

N_1 cząsteczek H_2O, N_2 jonów $H^+ \cdot n_2H_2O$, N_3 jonów $OH^- \cdot n_3H_2O$, N_4 cząsteczek $HBrO_3 \cdot n_4H_2O$, N_5 jonów $BrO_3^- \cdot n_5H_2O$; N_6 cząsteczek $HBrO \cdot n_6H_2O$, N_7 jonów $BrO^- \cdot n_7H_2O$; N_8 cząsteczek $Br_2 \cdot n_8H_2O$, N_9 jonów $Br_3^- \cdot n_9H_2O$; N_{10} jonów $Br^- \cdot n_{10}H_2O$; $n_2, ..., n_{10}$ oznaczają średnią liczbę cząsteczek H_2O przyłączonych do odpowiednich form jonowych lub cząsteczkowych; $n_i \geq 0$. Liczby atomowe: $Z_1 = 1$ dla H, $Z_2 = 8$ dla O, $Z_3 = 35$ dla Br. Na tej podstawie można sformułować następujące bilanse:

- dla Br: $N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + 2N_8 + 3N_9 + N_{10} = 2N$ (16)

- dla H: $2N_1 + N_2(1 + 2n_2) + N_3(1 + 2n_3) + N_4(1 + 2n_4) + 2N_5n_5 + N_6(1 + 2n_6) + 2N_7n_7 + 2N_8n_8 + 2N_9n_9 + 2N_{10}n_{10} = 2N_w$ (17)
- dla O: $N_1 + N_2n_2 + N_3(1 + n_3) + N_4(3 + n_4) + N_5(3 + n_5) + N_6(1 + n_6) + N_7(1 + n_7) + N_8n_8 + N_9n_9 + N_{10}n_{10} = N_w$ (18)
- dla protonów: $N_1(2Z_1 + Z_2) + N_2(Z_1 + n_2(2Z_1 + Z_2)) + N_3(Z_1 + Z_2 + n_3(2Z_1 + Z_2)) + N_4(Z_1 + 3Z_2 + Z_3 + n_4(2Z_1 + Z_2)) + N_5(3Z_2 + Z_3 + n_5(2Z_1 + Z_2)) + N_6(Z_1 + Z_2 + Z_3 + n_6(2Z_1 + Z_2)) + N_7(Z_2 + Z_3 + n_7(2Z_1 + Z_2)) + 2N_8Z_3 + n_8(2Z_1 + Z_2)) + N_9(3Z_3 + n_9(2Z_1 + Z_2)) + N_{10}(Z_3 + n_{10}(2Z_1 + Z_2)) = 2NZ_3 + N_w(2Z_1 + Z_2)$ (19)
- dla elektronów: $N_1(2Z_1 + Z_2) + N_2(Z_1 - 1 + n_2(2Z_1 + Z_2)) + N_3(Z_1 + Z_2 + 1 + n_3(2Z_1 + Z_2)) + N_4(Z_1 + 3Z_2 + Z_3 + n_4(2Z_1 + Z_2)) + N_5(3Z_2 + Z_3 + 1 + n_5(2Z_1 + Z_2)) + N_6(Z_1 + Z_2 + Z_3 + n_6(2Z_1 + Z_2)) + N_7(Z_2 + Z_3 + 1 + n_7(2Z_1 + Z_2)) + N_8(2Z_3 + n_8(2Z_1 + Z_2)) + N_9(3Z_3 + 1 + n_9(2Z_1 + Z_2)) + N_{10}(Z_3 + 1 + n_{10}(2Z_1 + Z_2)) = 2NZ_3 + N_w(2Z_1 + Z_2)$ (20)
- ładunkowy: $N_2(+1) + N_3(-1) + N_5(-1) + N_7(-1) + N_9(-1) + N_{10}(-1) = 0$, tj. $N_2 - N_3 = N_5 + N_7 + N_9 + N_{10}$ (21)

Równanie (21) otrzymuje się również z (19) i (20). Z (17) i (18) mamy:

$$N_2 - N_3 = 5N_4 + 6N_5 + N_6 + 2N_7 \tag{22}$$

Z (21) i (22) otrzymuje się:

$$5N_4 + 5N_5 + N_6 + N_7 - N_9 - N_{10} = 0 \tag{23}$$

Odjęcie (23) od równania otrzymanego po pomnożeniu (16) przez Z_3 daje:

$$(Z_3 - 5)(N_4 + N_5) + (Z_3 - 1)(N_6 + N_7) + 2Z_3N_8 + (3Z_3 + 1)N_9 + (Z_3 + 1)N_{10} = 2Z_3N \tag{24}$$

Z podzielenia stron równania (24) przez N_AV, mamy bilans elektronowy

$$(Z_3 - 5)([HBrO_3] + [BrO_3^-]) + (Z_3 - 1)([HBrO] + [BrO^-]) + 2Z_3[Br_2] + (3Z_3 + 1)[Br_3^-] + (Z_3 + 1)[Br^-] = 2Z_3C \tag{25}$$

identyczny z przedstawionym w [2], $C = N/(N_AV)$. Jak stwierdzono w [3], można, ze względów praktycznych, stosować inne kombinacje liniowe, równoważne z (25); np. równanie (23) jest szczególnym ($Z_3 = 0$) przypadkiem równania (25). Zauważmy, że: (a) żadne notacje reakcji chemicznych, (b) żadne obliczenia stopni utlenienia nie były potrzebne w tym podejściu do uogólnionej koncepcji bilansu elektronowego (ang. *Generalised electron balance*, GEB).

Przykład 4 (uogólnione podejście do układów z dysproporcjonacją).

Uogólniając podejście zaprezentowane w przykładzie 3, załóżmy składniki typu $H_pO_qX_r^{+z} \cdot n_{pqrz}H_2O$, utworzone w układzie; z jest ładunkiem tego składnika; z = 0 lub z > 0 (dla kationów) lub z < 0 (dla anionów); (p, q, r, z) charakteryzuje składnik $H_pO_qX_r^{+z}$ różny od: (2, 1, 0, 0) dla H_2O, (1, 0, 0, 1) dla H^{+1} oraz (1, 1, 0, –1) dla OH^{-1}. Liczby atomowe: $Z_1 = 1$ dla H, $Z_2 = 8$ dla O, Z_X dla X.

Załóżmy, że w wyniku zmieszania N cząsteczek $H_PO_QX_R \cdot nH_2O$ i N_w cząsteczek H_2O otrzymano roztwór o objętości V [l] zawierający N_{pqrz} sztuk składników $H_pO_qX_r^{+z}$ (p, q, r = 0, 1, ...), z ładunkiem z. Otrzymujemy stąd zależności:

- dla pierwiastków:

dla X: $$\sum_{pqrz} r \cdot N_{pqrz} = N \cdot R \tag{26}$$

dla H: $$2N_{2100} + N_{100\underline{1}} \cdot (1 + 2n_{100\underline{1}}) + N_{110\underline{1}} \cdot (1 + 2n_{110\underline{1}}) + \sum_{pqrz} N_{pqrz} \cdot (p + 2 \cdot n_{pqrz}) = N \cdot (P + 2n) + 2N_w \tag{27}$$

dla O: $$N_{2100} + N_{100\underline{1}} \cdot n_{100\underline{1}} + N_{110\underline{1}} \cdot (1 + n_{110\underline{1}}) + \sum_{pqrz} N_{pqrz} \cdot (q + n_{pqrz}) = N(Q + n) + N_w \tag{28}$$

- dla protonów:

$$N_{2100}(2Z_1 + Z_2) + N_{100\underline{1}}(Z_1 + n_{100\underline{1}}(2Z_1 + Z_2)) + N_{110\underline{1}}(Z_1 + Z_2 + n_{110\underline{1}}(2Z_1 + Z_2)) + \sum_{pqrz} N_{pqrz} \cdot (pZ_1 + qZ_2 + rZ_X + n_{pqrz}(2Z_1 + Z_2)) = N(PZ_1 + QZ_2 + RZ_X + n(2Z_1 + Z_2)) + N_w(2Z_1 + Z_2) \tag{29}$$

- dla elektronów:

$$N_{2100}(2Z_1 + Z_2) + N_{100\underline{1}}(Z_1 - 1 + n_{100\underline{1}}(2Z_1 + Z_2)) + N_{110\underline{1}}(Z_1 + Z_2 + 1 + n_{110\underline{1}}(2Z_1 + Z_2)) + \sum_{pqrz} N_{pqrz} \cdot (pZ_1 + qZ_2 + rZ_X - z + n_{pqrz}(2Z_1 + Z_2)) = N(PZ_1 + QZ_2 + RZ_X + n(2Z_1 + Z_2)) + N_w(2Z_1 + Z_2) \tag{30}$$

Z (27) i (28) otrzymujemy kolejno:

$$N_{100\underline{1}} - N_{110\underline{1}} + \sum_{pqrz} (p - 2q) \cdot N_{pqrz} = N \cdot (P - 2Q) \tag{31}$$

$$[H^+] - [OH^-] + \sum_{pqrz} (p - 2q) \cdot [H_pO_qX_r^{+z}] = (P - 2Q) \cdot C \tag{32}$$

Z (29) i (30), otrzymujemy bilans ładunkowy:

$$N_{100\underline{1}} - N_{110\underline{1}} + \sum_{pqrz} z \cdot N_{pqrz} = 0 \tag{33}$$

$$[H^+] - [OH^-] + \sum_{pqrz} z \cdot [H_pO_qX_r^{+z} \cdot n_{pqrz}H_2O] = 0 \tag{34}$$

Z zestawienia (32) i (34) mamy

$$\Sigma_{pqrz}\ (2q - p + z) \cdot [H_pO_qX_r^{+z} \cdot n_{pqrz}H_2O] = (2Q - P) \cdot C \qquad (35)$$

Z (26)

$$\Sigma_{pqrz}\ Z_3 \cdot r \cdot [H_pO_qX_r^{+z} \cdot n_{pqrz}H_2O] = Z_3 \cdot R \cdot C \qquad (36)$$

a następnie z (35) i (36) otrzymuje się ostatecznie bilans elektronowy w postaci:

$$\Sigma_{pqrz}\ (r \cdot Z_3 + p - 2 \cdot q - z) \cdot [H_pO_qX_r^{+z} \cdot n_{pqrz}H_2O] = (R \cdot Z_3 + P - 2 \cdot Q) \cdot C \qquad (37)$$

Równanie (37) jest stosowalne w układach, w których zachodzą reakcje dysproporcjonacji, z którymi związane są takie składniki jak: $HBrO_3$ czy $H_3IO_6^{2-}$. Współczynniki liczbowe przed stężeniami w odnośnych bilansach elektronowych są następujące: $1 \cdot Z_3 + 1 - 2 \cdot 3 - 0 = Z_3 - 5$ dla $HBrO_3$, $1 \cdot Z_3 + 3 - 2 \cdot 6 - (-2) = Z_3 - 7$ dla $H_3IO_6^{2-}$. Zakładając, że Br_2 jest substancją zmieszaną z wodą (patrz przykład 3), to: $R = 2$, $P = Q = 0$, a stąd $(R \cdot Z_3 + P - 2 \cdot Q) \cdot C = 2 \cdot Z_3 \cdot C$. Zastosowana notacja składników, tj. $H_pO_qX_r^{+z} \cdot n_{pqrz}H_2O$, pozwala rozróżnić składniki o różnych ładunkach, np. ClO_2^- i ClO_2, MnO_4^- i MnO_4^{2-}.

4. FORMUŁOWANIE BILANSU ELEKTRONOWEGO W UKŁADACH DYNAMICZNYCH

Rozważane wyżej roztwory były układami statycznymi, otrzymanymi po jednorazowym zmieszaniu substancji. W dalszym ciągu odniesiemy się do układów dynamicznych, realizowanych w wyniku miareczkowania. Na przykład, w układzie, w którym V ml C mol/l $KBrO_3$ dodaje się do V_0 ml roztworu zawierającego Br_2 (C_{01} mol/l) + KBr (C_{02} mol/l) + H_2SO_4 (C_{03} mol/l), występują także jony: K^+, HSO_4^-, SO_4^{2-} które, podobnie jak woda i produkty jej dysocjacji, nie uczestniczą tu w wymianie elektronów. Tak więc tylko brom tworzy w tym układzie składniki (formy), w których występuje on na różnych stopniach utlenienia. Na ogólne stężenia elektronów bromu wynoszące

$$((Z - 5)CV + 2ZC_{01}V_0 + (Z + 1)C_{02}V_0)/(V_0 + V)$$

składa się suma stężeń elektronów bromu, których „udziałowcami" są poszczególne formy bromu. I tak:

- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę $HBrO_3$ wynosi $(Z - 5)[HBrO_3]$
- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę BrO_3^- wynosi $(Z - 5)[BrO_3^-]$
- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę HBrO wynosi $(Z - 1)[HBrO]$
- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę BrO^- wynosi $(Z - 1)[BrO^-]$

- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę Br_2 wynosi $2Z[Br_2]$
- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę Br_3^- wynosi $(3Z + 1)[Br_3^-]$
- stężenie elektronów bromu wnoszonych przez formę Br^- wynosi $(Z + 1)[Br^-]$.

Tak więc bilans elektronowy w tym układzie ma postać:

$$(Z-5)([HBrO_3]+[BrO_3^-]) + (Z-1)([HBrO]+[BrO^-]) + 2Z[Br_2] + (3Z+1)[Br_3^-] + \\ + (Z+1)[Br^-] = ((Z-5)CV + 2ZC_{01}V_0 + (Z+1)C_{02}V_0)/(V_0 + V) \qquad (38)$$

W typowych układach dynamicznych redoks, spotykanych w miareczkowaniach redoks, mamy zwykle do czynienia z dwoma pierwiastkami zmieniającymi stopień utlenienia. Przykładem jest tu układ, w którym V ml C mol/l $KMnO_4$ dodaje się do V_0 ml roztworu zawierającego $FeSO_4$ (C_{01} mol/l) + H_2SO_4 (C_{02} mol/l). W układzie tym żelazo i mangan zmieniają swój stopień utlenienia. Oznaczając liczby atomowe Mn i Fe odpowiednio przez Z_1 i Z_2 oraz uwzględniając formy tworzące się w tym układzie, można napisać bilans elektronowy [4]:

$$(Z_1-2)([Mn^{2+}] + [MnOH^+] + [MnSO_4]) + (Z_1-3)([Mn^{3+}] + [MnOH^{2+}]) + \\ (Z_1-6)[MnO_4^{2-}] + (Z_1-7)[MnO_4^-]) + (Z_2-2)([Fe^{2+}]+[FeOH^+] + [FeSO_4]) + \\ (Z_2-3)([Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] + [FeSO_4^+] + \\ + [Fe(SO_4)_2^-]) = ((Z_1-7)CV + (Z_2-2)C_0V_0)/(V_0 + V) \qquad (39)$$

Jest to przykład układu metatrwałego. Wynika to stąd, że wysoka bariera aktywacyjna zapobiega możliwemu (z termodynamicznego punktu widzenia) utlenieniu H_2O do O_2, połączonemu z redukcją MnO_4^- do MnO_2. Nadnapięcie oferowane przez jony MnO_4^- nie jest bowiem dostatecznie wysokie (nawet w temperaturze wrzenia roztworu) do tego, by w układzie wykonana została praca objętościowa, związana z wydzieleniem gazu (tu: O_2). Nadnapięcie to wystarcza jednak do wydzielenia pierwszych porcji gazowego CO_2 w reakcji MnO_4^- z $H_2C_2O_4$ w środowisku kwaśnym, po ogrzaniu roztworu. Wytworzona przy tym zredukowana forma manganu działa katalitycznie w dalszym przebiegu tej reakcji.

Pominięcie odpowiednich produktów (np. O_2, H_2O_2, HO_2^-, MnO_2) w odnośnych bilansach jest równoznaczne z akceptacją stanu metatrwałego. W [5] rozważano, poprzez obliczenia symulacyjne, efekt przypuszczalnych kompleksów $Mn(SO_4)_i^{+3-2i}$ i ich mocy, wyrażonej stałymi trwałości K_i, na kształt krzywych miareczkowania.

Reakcje redoks wpływają także na postać odpowiednich bilansów stężeniowych. I tak, np. w nieobecności odpowiedniego czynnika utleniającego, formy szczawianowe i węglanowe zapisuje się w postaci osobnych bilansów stężeniowych. Natomiast w układzie, w którym V_0 ml zakwaszonego roztworu $H_2C_2O_4$ (C_0 mol/l) miareczkuje się V ml roztworu $KMnO_4$ i w którym formy szczawianowe przechodzą w formy węglanowe, odpowiedni bilans stężeniowy ma postać [4]

$$2[H_2C_2O_4] + 2[HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 2C_0V_0/(V_0 + V)$$

Na ogół, bilanse stężeniowe nie należy utożsamiać z bilansami pierwiastkowymi – tak w układach redoksowych jak i nie-redoksowych. Każdy przypadek szczególny wymaga osobnego rozważenia, popartego znajomością kinetyki i katalizy odpowiednich reakcji, co zaznacza się formułowaniem odpowiednich bilansów. Nie każda bowiem reakcja termodynamicznie możliwa przebiega faktycznie, ze względu na uwarunkowania kinetyczne.

W reakcjach redoks może uczestniczyć większa liczba pierwiastków. Przykład takiego układu zamieszczono m.in. w [6]. Jest to układ, w którym V_0 ml roztworu zawierającego KIO_3 (C_0 mol/l) + HCl (C_a mol/l) + H_2SeO_3 (C_{Se} mol/l) + $HgCl_2$ (C_{Hg} mol/l), miareczkowano V ml C mol/l roztworu kwasu askorbinowego ($C_6H_8O_6$); H_2SeO_3, pełni tu rolę katalizatora.

Składniki obecne w tym układzie są związane układem równań, złożonym z 5 bilansów stężeniowych, bilansu ładunkowego oraz bilansu elektronowego o postaci [7]:

$$\begin{aligned}
&(Z_1 + 1)[I^-] + (3Z_1 + 1)[I_3^-] + 2Z_1([I_2] + \alpha \cdot [\mathbf{I_{2(s)}}]) + (Z_1 - 1)([HIO] + [IO^-]) + \\
&(Z_1 - 5)([HIO_3] + [IO_3^-]) + (Z_1 - 7)([H_5IO_6] + [H_4IO_6^-] + [H_3IO_6^{2-}]) + \gamma \cdot (Z_2 - 2) \\
&([Hg^{2+}] + [HgOH^+] + [Hg(OH)_2]) + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + Z_1 + 1)[HgI^+] + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + \\
&+ 2(Z_1 + 1))[HgI_2] + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + 3(Z_1 + 1))[HgI_3^-] + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + 4(Z_1 + 1)) \\
&[HgI_4^{2-}] + 2\gamma \cdot (Z_2 - 1)([Hg_2^{2+}] + [Hg_2OH^+]) + Z_3([C_6H_8O_6] + [C_6H_7O_6^-] + \\
&+ [C_6H_6O_6^{2-}]) + (Z_3 - 2)[C_6H_6O_6] + (Z_4 + 1)[Cl^-] + 2Z_4[Cl_2] + (Z_4 - 1) \\
&([HClO] + [ClO^-]) + (Z_4 - 3)([HClO_2] + [ClO_2^-]) + (Z_4 - 4)[ClO_2] + (Z_4 - 5) \\
&[ClO_3^-] + (Z_4 - 7)[ClO_4^-] + (Z_1 + Z_4)[ICl] + (Z_1 + 2(Z_4 + 1))[ICl_2^-] + \\
&+ (2Z_1 + Z_4 + 1)[I_2Cl^-] + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + Z_4 + 1)[HgCl^+] + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + 2(Z_4 + 1)) \\
&[HgCl_2] + (Z_2 - 2 + 3(Z_4 + 1))[HgCl_3^-] + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + 4(Z_4 + 1))[HgCl_4^{2-}] + \\
&+ \beta \cdot (Z_5 - 4)([H_2SeO_3] + [HSeO_3^-] + [SeO_3^{2-}]) + \beta \cdot (Z_5 - 6)([HSeO_4^-] + [SeO_4^{2-}]) - \\
&- ((Z_1 - 5)C_0V_0 + (\gamma \cdot (Z_2 - 2) + 2(Z_4 + 1))C_{Hg}V_0 + Z_3CV + (Z_4 + 1)C_aV_0 + \\
&+ \beta \cdot (Z_5 - 4)C_{Se}V_0)/(V_0 + V) = 0 \qquad (40)
\end{aligned}$$

gdzie $Z_1 = 53$ dla I, $Z_2 = 80$ dla Hg, Z_3 = dowolna liczba dla $C_6H_8O_6$, $Z_4 = 17$ dla Cl, $Z_5 = 34$ dla Se. Do ilościowego opisu tego układu zaangażowano ok. 40 niezależnych stałych równowagi.

Mnożniki: α, β, γ wprowadzone w (40), a także w innych (odpowiednich) bilansach, odnoszą się do:

- stałego jodu ($\mathbf{I_{2(s)}}$) obecnego ($\alpha = 1$) lub nieobecnego ($\alpha = 0$) w układzie;
- form Se(VI) uwzględnionych ($\beta = 1$) lub pominiętych ($\beta = 0$) w bilansach;
- form Hg(I) uwzględnionych ($\gamma = 1$) lub pominiętych ($\gamma = 0$) w bilansach.

Możliwość utlenienia Cl^- i Se(IV) oraz redukcji Hg(II) założono więc w (2) i innych bilansach, uwzględniających całą dostępną wiedzę fizykochemiczną o rozważanym układzie. Kształt funkcji $E = E(\Phi)$ i $pH = pH(\Phi)$, gdzie $\Phi = CV/(C_0V_0)$ jest ułamkiem zmiareczkowania, zależy od obecności/nieobecności $HgCl_2$ w titrandzie (tj. roztworze miareczkowanym). Efekty te można wyjaśnić na podsta-

wie przebiegu krzywych specjacyjnych $\log[X_i] = f_i(\Phi)$, wykreślonych dla różnych składników X_i.

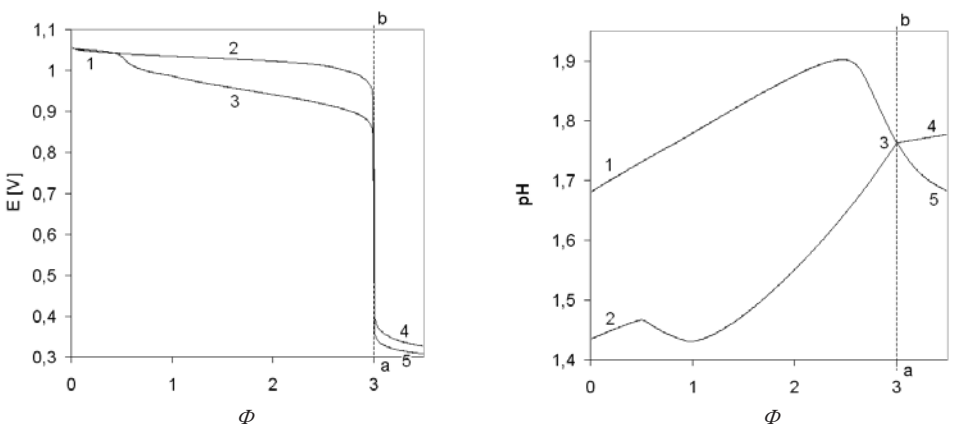
Wykresy zależności $E = E(\Phi)$ i $pH = pH(\Phi)$, przedstawione na Rys. 1a,b, otrzymano dla $C_0 = 0{,}01$, $Ca = 0{,}02$, $C_{Se} = 0{,}02$, $C_{Hg} = 0{,}07$ i $C = 0{,}1$, przy następujących założeniach wstępnych:

(a) formy Se(VI) i Hg(I) nie są uwzględnione ($\beta = \gamma = 0$), krzywa 125 na Rys. 1a oraz krzywa 134 na Rys. 1b;

(b) tylko formy Se(VI) są uwzględnione ($\gamma = 0$), krzywa 124 na Rys. 1a oraz krzywa 135 na Rys. 1b;

(c) tylko formy Hg(I) są uwzględnione ($\beta = 0$), krzywa 135 na Rys. 1a oraz krzywa 234 na Rys. 1b;

(d) formy Se(VI) i Hg(I) są uwzględnione ($\beta = \gamma = 1$), krzywa 134 na Rys. 1a oraz krzywa 235 na Rys. 1b.



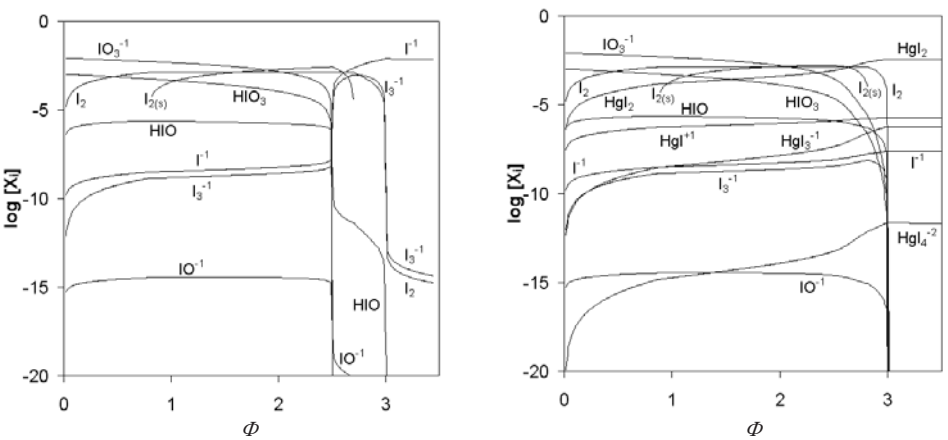
(a) (b)

Rysunek 1. Zależności (a) E od Φ, (b) pH od Φ; objaśnienia w tekście

Porównując krzywe na Rys. 1a z krzywymi miareczkowania otrzymanymi doświadczalnie, wykazano, że $\beta = \gamma = 0$, czyli układ jest metastabilny względem Se(VI) i Hg(I). Wynika stąd, że prosta procedura analityczna, jaką jest miareczkowanie, rozpatrywane jako „cywilizowane mieszanie" roztworów ze sobą, pozwala rozróżnić układy równowagowe i metastabilne. Warto dodać, że symulowane miareczkowanie pozwoliło stwierdzić, po raz pierwszy [5], nie monotoniczny przebieg zależności $pH = pH(\Phi)$, por. Rys. 1b. Krzywe specjacyjne dla niektórych form jodu, wykreślone przy $\beta = \gamma = 0$ oraz wskazanych wartościach C_0, C_a, C_{Se}, C_{Hg} i C, przedstawiono na Rys. 2a,b. Wynika stąd, między innymi, że jod istnieje jako faza stała, $\mathbf{I_{2(s)}}$ ($\alpha = 1$, wzór 2), w przedziale Φ równym <0,78, 2,69> na Rys. 2a i <0,85, 2,82> na Rys. 2b; I_2 odnosi się do rozpuszczonego jodu; rozpuszczalność $\mathbf{I_{2(s)}}$ wynosi $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ mol/l przy 20°C.

UWAGI KOŃCOWE

Układy redoksowe są najważniejszymi i najbardziej złożonymi układami elektrolitycznymi. Z reakcjami redoks są zwykle sprzężone reakcje kwasowo-zasadowe, a nierzadko reakcje kompleksowania i strąceniowe. W układach ekstrakcyjnych typu ciecz-ciecz mamy ponadto do czynienia z podziałem składników między fazami; w opisie równowag takich układów wprowadza się dodatkowo odpowiednie stałe podziału międzyfazowego [3].



Rysunek 2. Krzywe zależności log[X_i] od Φ dla różnych form jodu X_i wskazanych przy odpowiednich krzywych:
(a) przy C_0 = 0,01, C_a = 0,02, C_{Se} = 0,02, C_{Hg} = 0, C = 0,1;
(b) przy C_0 = 0,01, C_a = 0,02, C_{Se} = 0,02, C_{Hg} = 0,07, C = 0,1.

Całościowe opracowanie jedno- lub wielofazowego układu redoksowego w aspekcie termodynamicznym opiera się na bilansach: stężeniowych, ładunkowym i elektronowym oraz komplecie wyrażeń na stałe równowagi, wiążących określone składniki tego układu. Stałe równowagi zawierają całą (jakościową i ilościową) wiedzę fizykochemiczną o danym układzie. Do niedawna posługiwano się, w sposób poprawny, wyłącznie bilansami stężeniowymi i bilansem ładunkowym; ten ostatni zastępowano często tzw. bilansem protonowym (*), stanowiącym *de facto* odpowiednią kombinację liniową bilansów: ładunkowego i stężeniowych. W tym sensie, bilans ładunkowy i bilans protonowy są równaniami równoważnymi względem siebie. Tym niemniej, postać bilansu ładunkowego, wyrażającego elektroobojętność (zerowy ładunek zewnętrzny) roztworu, jest niewątpliwie prostsza.

(*) W rzeczywistości, bilans protonowy był wytworem opartym pierwotnie na zapisie równań chemicznych, czego przykładem jest publikacja [8].

Bilanse: ładunkowy i stężeniowe stanowią kompatybilny i zupełny układ równań, użyteczny w opisie układów nie-redoksowych. Do opisu układów redoksowych niezbędne jest jednak jeszcze jedno ogniwo, tj. równanie niezależne liniowo od ww. równań.

Do 1992, poprawny sposób formułowania takiego równania był nieznany; istniała jednak świadomość jego istnienia. W tym celu posługiwano się „bilansami elektronowymi", tj. równaniami, w których skład wchodziły stężenia składników, ze współczynnikami wynikającymi ze stechiometrii reakcji, określonej doświadczalnie (*a posteriori*). Z oczywistych względów, bilans taki był nieprawidłowy i niekompatybilny względem pozostałych bilansów: ładunkowego i stężeniowych – choćby dlatego, że zapis równania reakcji nie obejmuje przecież wszystkich składników danego układu. Co więcej, typowy zapis równania reakcji zawiera, z reguły, składniki nie będące nawet większościowymi wśród form danego pierwiastka na danym stopniu utlenienia. I tak, bez względu na stopień złożoności danego układu, zarówno dla najprostszych układów elektrolitycznych jak i układów o wielkim stopniu złożoności, formułowano zawsze jedną tylko reakcję „odpowiedzialną" za stechiometrię reakcji. W ilościowym opisie tych układów posługiwano się tylko stałymi równowagi, wiążącymi składniki wchodzące w skład równania reakcji. Tak sformułowany „bilans elektronowy", był oczywiście niekompatybilny względem pozostałych bilansów i nie mógł być poddany obróbce komputerowej bez uprzedniego, dokonywanego w sposób sztuczny (bo wymuszony) zubożenia (więc i zniekształcenia) pozostałych bilansów: ładunkowego i stężeniowych. To zniekształcenie pozostałych bilansów musiało być sprowadzone do poziomu niewiedzy reprezentowanego przez „bilans elektronowy". Niekompatybilność równań prowadziłaby bowiem do zablokowania obliczeń komputerowych, wykonywanych metodami iteracyjnymi. Zaniedbanie tych czynności dostosowawczych byłoby równoznaczne z rozwiązywaniem układu równań sprzecznych; a przecież rozwiązywanie układu równań powinno prowadzić do jednoznacznych rozwiązań.

Temu sztucznemu zubażaniu bilansów towarzyszyła (bo towarzyszyć musiała) rezygnacja z („lwiej") części wiedzy fizykochemicznej, dotyczącej odpowiednich stałych równowagi. Otrzymywane stąd wyniki obliczeniowe nie były (bo nie mogły być) zgodne z rzeczywistością. Równie stereotypowo (i nieprawidłowo) określano m.in. potencjał w punkcie równoważnikowym danej reakcji [9]. W tej sytuacji, próbowano wprowadzać do „bilansu elektronowego" stężenia grupowe, posługując się pojęciem stałych warunkowych, zaproponowanym przez Ringboma [10]. Przy tym, ze względu na potrzebę przedstawiania odpowiednich zależności w postaci funkcyjnej, wprowadzano odpowiednie założenia upraszczające. Takim uproszczeniem było m.in. założenie stałości pH, stosowane zwłaszcza w odniesieniu do zbuforowanych (w sensie buforów kwasowo-zasadowych) układów redoksowych. Jednak reakcje redoks przeprowadza się także w układach nie zbuforowanych, a zmianom potencjału E roztworu towarzyszą zmiany pH. Także miareczkowaniu zbuforowanych roztworów towarzyszą niewielkie wprawdzie, ale zauważalne zmiany pH.

W [11] zamieszczono przykłady takiego podejścia, w którym do określenia stechiometrii reakcji użyto składniki o stężeniach wiele rzędów wielkości mniejszych od stężeń składników dominujących na danym stopniu utlenienia. Dlatego zapis równania reakcji, którego głównym celem było zaznaczenie stechiometrii tej reakcji, potraktowałem tam jako atrapę. Taka też (niestety) rola przypada równaniu reakcji we wciąż obowiązującej (na mocy decyzji IUPAC) definicji równoważnika chemicznego [12, 13].

Stosowanie uogólnionego podejścia do układów elektrolitycznych, którego uogólniony bilans elektronowy jest immanentną częścią składową, odniesioną do układów redoks, dowiodło każdorazowo, że jest to najlepszy z możliwych sposobów wszechstronnego rozwiązywania układów elektrolitycznych w aspekcie termodynamicznym [14–16]. Na tej bazie sformułowano m.in. pojęcie uogólnionego równoważnika chemicznego [1, 17]. Co więcej, jest to jedyny sposób realizacji tych zadań, zasługujący na szerokie rozpowszechnienie w odnośnych badaniach podstawowych i w dydaktyce chemicznej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, Chem. Anal. (Warsaw), 1996, **41**, 667.
[2] T. Michałowski, J. Chem. Educ., 1994, **71**, 560.
[3] T. Michałowski, A. Lesiak, J. Chem. Educ., 1994, **71**, 632.
[4] T. Michałowski, *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, Wyd. Polit. Krakowskiej 2001.
[5] T. Michałowski, A. Lesiak, Chem. Anal. (Warsaw), 1994, **39**, 623.
[6] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, J. Chem. Educ., 2007, **84**, 142.
[7] T. Michałowski, A. Pietrzyk [w:] *Chemometrics; Methods and Applications*, ed. by D. Zuba, A. Parczewski, Institute of Forensic Research Publ., Kraków 2006, p. 415.
[8] C. Macca, Fresenius J. Anal. Chem., 1997, **357**, 229.
[9] S. Kortly, L. Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Anatytical Chemistry*, J. Wiley, 1985.
[10] A. Ringbom, *Complexation Equilibria in Analytical Chemistry*, J. Wiley, New York 1963.
[11] T. Michałowski, Orbital, 3/99, s. 174; 5/99, s. 339.
[12] T.S. West, Pure Appl. Chem., 1978, **50**, 325.
[13] M. Zhao, I. Lu, Anal. Chim. Acta, 1994, **289**, 121.
[14] T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Madej, J. Kochana, Anal. Chim. Acta, 2001, **442**, 287.
[15] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Talanta, 2005, **65**, 1241.
[16] T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, J. Chem. Educ., 2005, **82**, 470.
[17] T. Michałowski, Chem. Anal., 1981, **26**, 799.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 marca 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

FELIETON NAUKOWY

OKRUCHY. I. „CHLOREK”

Ignacy Z. Siemion

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

Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 8 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 100 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych". Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydzialu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Nauczyciele, którzy w taki czy inny sposób potrafili przełamać oficjalność stosunków ze swoimi uczniami, zyskują u nich dobrze na ogół obmyślone przezwiska. Jest to wyraz żywszych uczuć uczącej się młodzieży, czasem ciepłych, a czasem wręcz przeciwnie – nieżyczliwych. Nauczyciele lubią wiedzieć, jakie też przezwiska mają. Czasami bywają rozczarowani. Z czasów mojej pracy na Akademii Medycznej we Wrocławiu pamiętam takie rozczarowanie profesora histologii, który był przekonany, że studenci nazywają go między sobą „kulega", z tą charakterystyczną lwowską wymową. A tu niespodzianka: – Oni, proszę pana, wcale mnie nie nazywają „kulega", oni mnie nazywają „mandibula"! „Mandibula" to po łacinie „szczęka". Istotnie, miał ją silnie zarysowaną.

Przezwiska nauczycieli rzadko bywają zapisywane. Tym więc ciekawsze stają się, gdy ktoś je utrwali. Tak właśnie było z gronem nauczającym Instytutu Agronomicznego, niegdyś rezydującego na warszawskim Marymoncie. Była to szkoła o charakterze szkoły półwyższej. Uczniowie byli tam skoszarowani i podlegali nieomal wojskowej dyscyplinie. Szkołę tę opisał w swoich wspomnieniach jej niegdysiejszy uczeń, Julian Wieniawski. „Nauka gospodarstwa – czytamy – wykładana była, zbyt może nawet drobiazgowo, przez nieodżałowanego dyrektora instytutu, śp. Michała Oczapowskiego, hodowla inwentarza przez adiunkta Aleksego Hempla, katedrą leśnictwa zarządzał ówczesny naczelnik sekcji lasów Janczewski na poziomie mogącym stanowić ozdobę każdego uniwersytetu. Weterynarię z prawdziwie akademickim darem słowa wykładał dyrektor szkoły weterynaryjnej, Ostrowski, chemię i technologię, mężowie – tak uczeni, jak Bełza i Zdzitowiecki, wreszcie wykład nauk przyrodzonych powierzonym był ukochanemu naszemu Jastrzębowskiemu" [1]. Bełza, Zdzitowiecki, Jastrzębowski – to była przecież czołówka warszawskich uczonych doby paskiewiczowskiej.

Wielu spośród tych nauczycieli spotkało wyróżnienie w postaci przezwisk uczniowskich. "Oczapowski – zanotował pamiętnikarz – zwał się w języku naszym Thaerem {od nazwiska słynnego agronoma, którego przyjaźnią się szczycił), inspektor śp. Smarzewski „Dobrą sławą" (...), gdy Adamski, profesor pierwszego kursu leśnictwa zwany był „Sadzonką" (drzewną), profesor chemii Bełza „Chlorkiem", a Jastrzębowski „Jastrzębiem"." [2]. Interesuje nas tutaj przezwisko urobione dla Bełzy. Słowo „chlorek" musieli uczniowie zasłyszeć na jego wykładzie. Musiało być ono dla nich niezwykłym, nigdy nie słyszanym neologizmem. Bo też dopiero wchodziło ono wtedy do słownika. To, że Bełza używał nazwy „chlorki" to rzecz oczywista. W wydanym w Warszawie, w roku 1852, podręczniku chemii Bełzy [3] sól kuchenna to chlorek sodu. Wcześniej używano dla chlorków innych nazw. W Słowniku Chemicznym, jaki J. Bystrzycki, tłumacz „Filozofii chemicznej" A. Fourcroy (wyszła w Warszawie w 1808 roku) znajdujemy pod hasłem „Sal gemme, Muriate de soude" objaśnienie: „Solan sody czyli sól kuchenna" [4]. Również w wydanym niedługo potem w Warszawie zarysie chemii analitycznej Trommsdorfa [5] chlorki są solanami. Taka nazwa była zgodna z kształtującymi się wówczas zasadami ogólnej nomenklatury chemicznej – siarczany były „siarkanami", fosforany fosforanami , itd.

Zgodnie z poglądami Lavoisiera, kwasy powstawać miały w wyniku utleniania pierwiastków niemetalicznych tlenem. Chlor gazowy uważany więc był za „ukwaszony" związek nieznanego jeszcze pierwiastka, a chlorki – za sole „kwasu" tego pierwiastka. Dlatego końcówka nazwy – „an" odpowiadała ogólnym zasadom nazewnictwa soli. Dość szybko okazało się jednak, że chlor gazowy nie jest związkiem chemicznym, a samodzielnym pierwiastkiem. Tezie tej opierał się Berzelius, a optował za nią H. Davy. Chlorowodór nie był więc, jak się okazało, kwasem tlenowym i w nazwie soli trzeba to było jakoś uwypuklić. Dlatego Jędrzej Śniadecki wprowadził termin „solnik". Ale początkowo i on używał nazwy „solan". „Solnik potassowy – czytamy w „Początkach chemii" Śniadeckiego – dawno był znaiomy pod nazwiskiem solanu potasowego, a jeszcze dawniej pod imieniem Soli Sywiusza (sal digestivum Sylvii)" [6].

Nazwę „solnik" zachował uczeń Śniadeckiego, Ignacy Fonberg. „Solniki – definiował – chlorureta (haloides), które by właściwiej chlorkami mianować wypadało, są kombinacjami 1. rzędu, powstającymi z chloryny i innego iakiegokolwiek ciała prostego" [7]. Mimo iż skłaniał się, jak widzimy, do miana „chlorek", nazwę „solniki" zachował w swoim ogromnym podręczniku akademickim chemii [8]. Najwyraźniej nie odważył się zerwać z tradycją swojego mistrza. W tym samym mniej więcej czasie warszawskie czasopismo technologiczno-chemiczne, „Sławianin" opisywało sposób wytwarzania wapna chlorowanego (w artykule pt. „Własności chlorku czyli solnika wapiennego" [9]). Chodziło, rzecz jasna, o reakcję wodorotlenku wapnia z chlorem. Użycie miana „chlorek", w tym przypadku, było uproszczeniem, podobnym do tego, jakie znajdujemy jeszcze i u naszego Bełzy. W jego krótkim podręczniku chemii „chlorek sodu" to sól kuchenna, ale „chlorek wapna" to wapno chlorowane.

Trudno powiedzieć, kto zaproponował dla „solników" nazwę „chlorki". Wydaje się, że nazwa ta najwcześniej pojawiła się w Krakowie. Znalazłem ją np. w rozprawie o toksykologii napisanej przez tamtejszego profesora chemii Józefa Markowskiego. Rozprawę tę przedstawił Markowski na posiedzeniu „Towarzystwa Naukowego z Uniwersytetem Krakowskim połączonego" w dniu 15 czerwca 1824 roku. Mówił tam m.in. o „chlorku wapna" [10].

W roku 1842 ukazał się w Krakowie „Krótki wykład nomenklatury chemicznej" F.N. Waltera, rok później przedrukowany na łamach Pamiętnika Towarzystwa Przyjaciół Przemysłu, działającego w Paryżu [11]. „Solników" tam nie ma.

„Ciała niemetaliczne – głosi zaprezentowana wówczas ogólna zasada – łączą się nie tylko między sobą, ale łączą się także z metalami. W klasyfikacji tych ciał podwójnych wyjdziemy z zasady, że ciało elektro-ujemne będzie poprzedzać elektro-dodatnie i przybierze zakończenie „**ek**" [12].

Bohater naszej krótkiej opowieści, profesor Bełza, w swojej recenzji z książeczki Waltera kwestii „chlorków" w ogóle nie podnosi. Jest to dla niego sprawa oczywista. Natomiast aprobuje propozycję skrócenia nazwy „chloryna" na „chlor" [13].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] J. Wieniawski (Jordan), *Ze wspomnień marymonckich*, Warszawa 1879, s. 12–13.
[2] Jak wyżej, s. 111.
[3] J. Bełza, *Krótki rys chemii z dodaniem treściwego jej zastosowania do rolnictwa*, Warszawa 1852.
[4] *Dodatek do Filozofii chemicznej, czyli fundamentalnych prawd teraźniejszej chimii przez I. Fourcroy*, przełożył J. Bystrzycki, Warszawa 1808, s. 309.
[5] *Chemiczny gabinet probierczy czyli wiadomość o własnościach odczynników (reagentium przez D.J.B. Trommsdorfa, profesora Chemii i Aptekarza w Erfurcie z niemieckiego na polski język wyłożony przez E.O. Klemensa Nowickiego, ucznia Wydziału Akademicko-Warszawskiego Nauk Lekarskich*.
[6] J. Śniadecki, *Początki chemii*, T. 1, Wilno 1816, s. 213.
[7] I. Fonberg, *Słownik wyrazów chemicznych*, Wilno 1825, s. 286.
[8] I. Fonberg, *Chemia z zastosowaniem do sztuk i rzemiosł*, T. 2, *Obejmujący naukę o ciałach złożonych 1go rzędu*, Wilno 1828.
[9] patrz: *Sławianin*, Warszawa 1829, T. 1.
[10] *Rozprawa o toksykologii, czytana przez Józefa Markowskiego, filozofii i medycyny doktora, chemii i mineralogii profesora, na posiedzeniu Towarzystwa Naukowego w Krakowie dnia 15. czerwca 1824 roku. Rocznik Tow. Naukowego z Uniwersytetem Krakowskim połączonego*, T. XIII, Kraków 1825, s. 517.
[11] Pamiętnik Tow. Przyjaciół Przemysłu, czyli zbiór wiadomości teoretycznych i praktycznych , T. 1, Z. 1, Paryż 1844.
[12] Jak wyżej, s. 73.
[13] J. Bełza, *Krótki wykład nomenklatury chemicznej polskiej*, przez Filipa Ner. Waltera, Kraków 1842 r., Biblioteka Warszawska, 1843/III, s. 397–402.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 czerwca 2007

WIADOMOŚCI chemiczne 2007, **61**, 7-8
PL ISSN 0043-5104

INFORMACJE

Redakcja "Wiadomości Chemicznych" informuje, że od zeszytu nr 7-8/2007 WCh obowiązuje uaktualniony Regulamin dla Autorów.