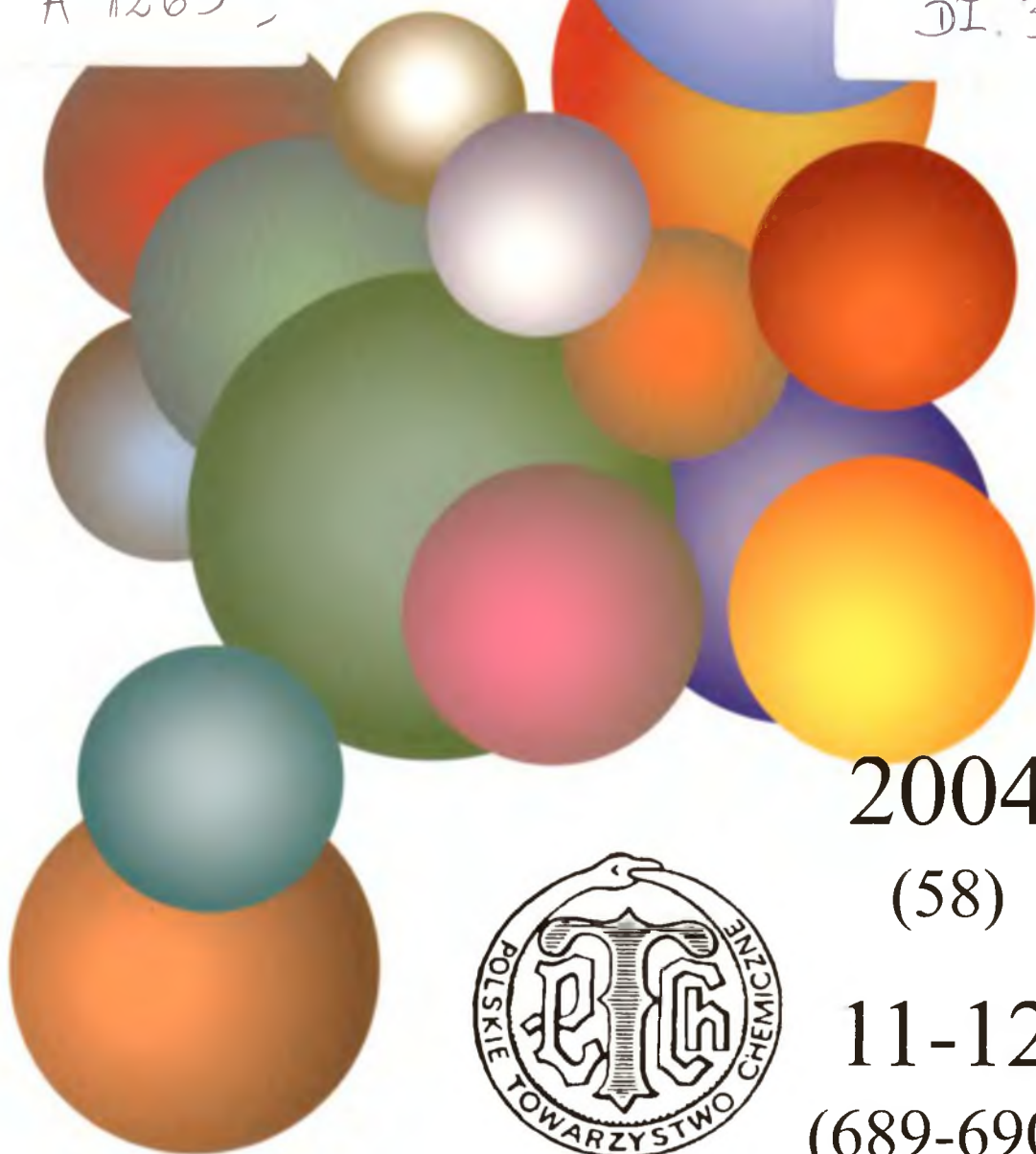


WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 ¹¹

DI. 3



2004

(58)

11-12

(689-690)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

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

Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

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

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2004

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w listopadzie 2004

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



WIADOMOŚCI 2004, 58, 11-12
chemiczne PL ISSN 0043-5104

**JANINA ŚWIĘTOSŁAWSKA-ŻÓŁKIEWSKA
W ROCZNICĘ ŚMIERCI**

JANINA ŚWIĘTOSŁAWSKA-ŻÓŁKIEWSKA
IN ANIVERSARY OF THE DEATH

Anna Łabudzińska-Radwan

*ul. Włociańska 18/43
01-710 Warszawa*

ABSTRACT

The professional activity of professor Janina Świętosławska-Żółkiewska (1910–2003) was connected with promoting spectroscopic techniques in analytical chemistry. She had organized the Laboratory of Technical Physics at the Institute of Chemical Industry. Her particular activity centered on organizing courses and seminars, where the analysts, both from industry and from the universities and scientific institutes could discuss recent achievements in analytical chemistry. She had developed new spectrometric analytical procedures, wrote important monographs and put lot of effort in education of young chemists in spectrometry. Within 25 years she was a member of the Presidium of the Commission (later the Committee) on Analytical Chemistry of the Polish Academy of Sciences. In consideration of her merits in the field of analytical chemistry and of her outstanding personality, professor Janina Świętosławska-Żółkiewska was awarded the first Wiktor Kemula Medal founded by the Polish Chemical Society.

W dniu 22 października 2004 roku minęła pierwsza rocznica śmierci prof. Janiny Świętosławskiej-Zółkiewskiej. Żyła 93 lata. Do końca życia zachowała jasność umysłu, zainteresowanie sytuacją w kraju, sprawami nauki i losem bliskich jej osób. Została pochowana na starym Cmentarzu Powązkowskim w Warszawie.

Podobnie jak jej ojciec, prof. Wojciech Świętosławski przez całe życie prowadziła notatki, zapisując wrażenia z własnych przeżyć i ze spotkań z interesującymi ją ludźmi. Gdy trudno już jej było czytać, ale mogła jeszcze pisać, poprosiła wnuczkę o grubą zeszyt i zaczęła w nim pisać wspomnienia rozpoczynając od słów: „Gdy sięgnę myślą wstecz, to przede wszystkim stoją mi w pamięci ciężkie dla mnie, tragiczne daty śmierci osób, które w jakiś sposób były dla mnie bliskie”. Pisała przez kilka lat, aż zeszyt został zapisany do ostatniej strony. Pismo początkowo staranne, równe stawało się z czasem coraz mniej czytelne. Powstały w ten sposób ciekawe i wzruszające opowieści o życiu różnych osób, sięgające często do lat dziecięcych autorki. Przeczytanie ich skłoniło mnie do takiego właśnie rozpoczęcia wspomnienia o życiu i pracy prof. Janiny Świętosławskiej-Zółkiewskiej.



Profesor Janina Świętosławska-Zółkiewska podczas spotkania z okazji 30-lecia Zakładu Fizyki Technicznej, 18 październik 1977

Janina Świętosławska urodziła się w Kijowie 25 maja 1910 roku. Podczas rewolucji bolszewickiej mieszkała z rodzicami na terenie politechniki w Moskwie. Do-

znawane wtedy przeżycia małego dziecka były tak silne, że pisała jeszcze o tym we wspomnianym przeze mnie zeszycie. Do kraju przyjechała po odzyskaniu przez Polskę niepodległości i zamieszkała na terenie Politechniki Warszawskiej. Po latach wspominała: „Na terenie Politechniki, naprzeciwko naszych południowych okien (północne wychodziły na Koszykową) był niewielki ogródek, który nam dzieciom wydawał się duży. Bardzo było męczące wspinanie się na drzewa, a na wiosnę wzruszające i zapamiętane na całe życie kwitnące krokusy.” Dorastała w atmosferze szacunku dla pracy, szczególnie pracy twórczej. Obserwowała wielkie zaangażowanie ojca, wybitnego chemika, w badania naukowe, w pracę dydaktyczną oraz jego działania jako ministra wyznań religijnych i oświecenia publicznego. Postawa matki, Marii Świętosławskiej z Olszewskich, „anioła dobroci”, jak wspominał prof. Kazimierz Zięborak, uwarściwiła ją na ludzką biedę.

Po ukończeniu w 1934 r. studiów fizyki na Uniwersytecie Warszawskim, odbyła roczne studia pedagogiczne. W 1935 r. została zaangażowana jako nauczycielka w Gimnazjum i Liceum im. J. Słowackiego i jednocześnie przystąpiła do pracy naukowej w Zakładzie Fizyki Teoretycznej UW. Wyszła za mąż za Czesława Ścisłowskiego, fizyka. Krótko przed wojną urodził się im syn Lesław. Podczas wojny brała udział w tajnym nauczaniu pozostając nadal w kontakcie ze środowiskiem fizyków. Uczestniczyła w konwersatoriach „na Hożej”, jak popularnie nazywano Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, organizowanych przez prof. Stefana Pieńkowskiego. Napisać później we wspomnieniach zamieszczonych w Orbitalu nr 3/99: „Do charakterystyki Profesora trzeba dodać jego odwagę. W gronie uczestników konwersatorium było parę Żydówek. Profesor, mimo ogromnego zagrożenia, prowadził konwersatorium od 1942 roku do Powstania Warszawskiego.” Uczestniczyła również w systematycznych spotkaniach, organizowanych przez prof. Czesława Białobrzeskiego w prywatnym mieszkaniu, podczas których profesor odczytywał kolejne rozdziały pisanej wówczas pracy, stanowiącej powiązanie fizyki z filozofią.

Bezpośrednio po wojnie Janina Świętosławska uczyła w szkole średniej a od 1947 roku rozpoczęła pracę w Instytucie Przemysłu Chemicznego na Żoliborzu (obecnie Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego). Jako fizyk z wykształcenia i zamiłowania, znając potrzeby chemii i bliski związek obu nauk, zorganizowała w Instytucie Zakład Fizyki Technicznej. Zadaniem Zakładu było wprowadzenie i popularyzacja nowoczesnych metod instrumentalnych w chemii analitycznej oraz szkolenie analityków z instytutów i zakładów przemysłowych w tym zakresie. W skali krajowej były to w dużej mierze działania nowatorskie szczególnie w dostosowaniu tych metod do potrzeb przemysłu, który powinien dysponować wiarygodnymi metodami kontroli jakości produktów. W ten sposób realizowała także dalej swoje zamiłowania dydaktyczne organizując liczne kursy specjalistyczne, wydając monografie i skrypty, których była redaktorem i współautorem oraz inspirując wiele prac doktorskich. W utworzonym przez Janinę Świętosławską Zakładzie Fizyki Technicznej stosowane były metody spektrometryczne

(emisyjne, absorpcyjne, rozproszenie Ramana i rozpraszanie w zakresie światła widzialnego i podczerwieni), jądrowe (neutronowa analiza aktywacyjna i spektroskopopia gamma), ultradźwiękowe, dyfraktometria rentgenowska, spektrometria mas oraz jądrowy rezonans magnetyczny.

W życiu rodzinnym Janiny Świątosławskiej następowały zmiany. Rozstała się z mężem. W roku 1959 w wypadku ulicznym zginęła matka, co odbiło się bardzo boleśnie na życiu jej i jej ojca. Po przejściu prof. Wojciecha Świątosławskiego na emeryturę przeniosła się wraz z ojcem z mieszkania na terenie Wydziału Chemii UW do domu profesorskiego przy ul. Brzozowej, gdzie prof. Świątosławski zmarł w roku 1967. Syn Lesław ukończył Wydział Samochodów i Ciągników na Politechnice Warszawskiej, ożenił się i Pani Jana doczekała się wnuka i wnuczki, a sama ponownie wyszła za mąż za Witolda Żółkiewskiego, chemika.

Na działalność naukową prof. Świątosławskiej składały się prace organizacyjne i prace *sensu stricto* naukowe. Działania organizacyjne związane były z tworzeniem zespołów pracujących w dziedzinie analizy instrumentalnej, staraniami idącymi w kierunku opanowania niezbędnej wiedzy specjalistycznej i umiejętności praktycznych w tych zespołach oraz dążeniem do racjonalnego wykorzystania posiadanej aparatury i jej unowocześniania. W roku 1968 podjęła się stworzenia struktury organizacyjnej, umożliwiającej wspólne wykorzystanie drogich przyrządów, należących do instytutów chemicznych na terenie Żoliborza. Miała szczególnie dar łączenia ludzi do wspólnych działań tak, że w krótkim czasie idea ta objęła laboratoria wyższych uczelni i PAN. Powstał w ten sposób Zespół Modernizacji Metod Analitycznych, przekształcony następnie w Warszawskie Laboratorium Środowiskowe Aparatury Chemicznej (WLS). Prof. Świątosławska pełniła w nim funkcję przewodniczącego Komisji Naukowo-Technicznej i pełnomocnika dyrektora Instytutu do spraw WLS. Udało się wtedy zakupić kilka nowoczesnych, lecz kosztownych aparatów, do wspólnego wykorzystania. Z czasem pogorszenie sytuacji finansowej w kraju, brak funduszy na zakup nowej aparatury i części zamiennych oraz czysto ludzkie trudności związane ze wspólnym wykorzystywaniem przyrządów doprowadziły do zaniechania działalności WLS.

Odrębnym kierunkiem działalności organizacyjnej prof. Świątosławskiej był wieloletni udział w pracach Komisji Chemii Analitycznej PAN. Wraz z prof. Wikto-rem Kemulą i prof. Jerzym Minczewskim należała do głównych inicjatorów i organizatorów I Ogólnopolskiej Konferencji Analitycznej, która odbyła się w 1951 roku w Warszawie. Wygłosiła wtedy obszerny referat na temat znaczenia metod fizycznych w analizie chemicznej. Od czasu tej konferencji nastąpiła wyraźna integracja środowiska analityków polskich, które w 1955 roku utworzyło Komisję Chemii Analitycznej PAN. Komisja ta powołała Podkomisję Analizy Spektralnej, a prof. Świątosławska została jej przewodniczącą. W skład Podkomisji wchodził przedstawiciele różnych instytutów i zakładów przemysłowych z całej Polski. Organizowano kursokonferencje, szkolenia i spotkania dyskusyjne, odbywające się także w zakładach przemysłowych, gdzie spotykali się ludzie mający do rozwiązania po-

dobne zadania. W dokumentach Podkomisji Analizy Spektralnej zachowała się kronika, z której wynika, że w czerwcu 1971 roku odbyło się setne konwersatorium, co świadczy o dużej aktywności zespołu. Z latami zmieniały się rangi organizacyjne: Komisja Chemii Analitycznej stała się Komitetem Chemii Analitycznej PAN, podkomisje stały się komisjami i niekiedy ulegały podziałowi na dalsze specjalizacje. Prof. Świętosławska była członkiem prezydium Komitetu Chemii Analitycznej PAN do roku 1981.

Prace naukowe prof. Świętosławskiej były związane z doskonaleniem instrumentalnych metod analitycznych, dostosowaniem ich do potrzeb przemysłu, ze statystycznym opracowaniem wyników i matematycznym planowaniem doświadczeń. Prace te podejmowała już wówczas, gdy żmudne obliczenia matematyczne nie były jeszcze ułatwione przez komputery, a zagadnienia jakości wyniku nie były tak doceniane jak dziś. Miała umiejętność dostrzegania i analizowania wszystkich czynników wpływających na ostateczny wynik analizy, wynikających zarówno ze sposobu przygotowania próbki i rodzaju podłoża, jak i błędów związanych ze stosowanym aparatem. Publikowała prace z badań nad dokładnością i precyzją analizy spektralnej i spektrofotometrycznej oraz prace będące wynikiem poszukiwań sposobów postępowania, prowadzących do uzyskania najbardziej rzetelnego wyniku, takich jak: zastosowanie jednego dodatku, eliminacja ślepej próby w analizie śladowej, metoda zastępczych współczynników absorpcji, metoda przybliżenia prostoliniowego oraz metoda podłoża jako sposób eliminacji substancji nie oznaczanych w próbce.

Prof. Świętosławska miała głębokie przekonanie, że należy pracować dla kraju, społeczeństwa, nauki a nie dla własnej korzyści i przekonanie to wpajała swoim współpracownikom. Młodym ludziom przychodzącym do Zakładu stwarzała odpowiednie warunki do pracy i zwracała szczególną uwagę na to, aby każdy z nas mógł rozwijać się w miarę swoich zdolności. Serdecznie interesowała się warunkami życia i zdrowia swoich współpracowników, służyła radą i pomocą, radowała się i smuciła razem z nami.

Prof. Janina Świętosławska-Żółkiewska została uhonorowana szeregiem odznaczeń państwowych, w tym Krzyżem Komandorskim Orderu Odrodzenia Polski. Najważniejszym jednak dowodem uznania ze strony środowiska analityków było przyznanie jej przez Polskie Towarzystwo Chemiczne w roku 1998, w 22 lata po przejściu na emeryturę, pierwszego Medalu Wiktora Kemuli.

Prof. Świętosławska miała potrzebę ocalenia od rozproszenia i zapomnienia znanych jej faktów, dyskusji, a także ciekawych rękopisów, korespondencji, zdjęć. Doprowadziła do opublikowania autobiografii Wojciecha Świętosławskiego, którą uzupełniła własnymi artykułami omawiającymi jego lata młodości, kształtowanie się zainteresowań naukowych i ich realizację w okresie do roku 1918. Prace te ukazały się w Kwartalniku Historii Nauki i Techniki w latach 1981–1985 oraz w Wiadomościach Chemicznych w roku 1982. Ukazała się też książka *Wojciech Świętosławski – notatki, wspomnienia, komentarze*, wydana przez Instytut Chemii

Przemysłowej w roku 2000, zawierająca wspomnianą autobiografię profesora, notatki z rozmów prowadzonych z Prezydentem RP Ignacym Mościckim oraz jego refleksje związane z pełnieniem funkcji ministra w rządzie II Rzeczypospolitej. Zajął się posegregowaniem obszernej spuścizny po swoim ojcu, przejętej następnie przez archiwa Biblioteki Narodowej i Polskiej Akademii Nauk. Wyraziła też zgodę na przekazanie, jeszcze za życia, własnej spuścizny naukowej do archiwum PAN.

Poza zainteresowaniem naukami ścisłymi prof. Świętosławska pochłaniały także rozważania filozoficzne i egzystencjalne. Zawsze stawiała w obronie ludzi pokrzywdzonych i starała się pomagać słabszym od siebie. Gdy w roku 1991 przeżyła boleśnie śmierć jedynego syna, a w roku 2001 śmierć męża i gdy sama potrzebowała już pomocy – przyjmowała ją z wdzięcznością. Odeszła od nas przed rokiem osoba, za której działaniami stała, wiedza, charakter i osobowość wielkiego formatu.

**NIEKONWENCJONALNE WIĄZANIA WODOROWE.
II. NATURA PRZESUNIĘCIA DO WYŻSZYCH
CZĘSTOŚCI***

**IMPROPER HYDROGEN BONDS.
II. THE NATURE OF THE BLUE SHIFT**

Mirosław Jabłoński

*Zakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

Abstract

Wstęp

1. Natura niekonwencjonalnego wiązania wodorowego
 - 1.1. Czy energia dyspersyjna Londona ma decydujący wpływ na tworzenie niekonwencjonalnych wiązań wodorowych?
 - 1.2. Rola przeniesienia ładunku oraz różne źródła powstawania klasycznych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych
 - 1.3. Oddziaływania elektrostatyczne jako dominujący czynnik przesunięć częstości drgania rozciągającego wiązania protono-donorowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

* Część druga artykułu M. Jabłońskiego „Niekonwencjonalne wiązania wodorow
I. Przegląd wyników teoretycznych”, *Wiad. Chem.* 2004, **58**, 511.



Mgr Mirosław Jabłoński od 2000 r. pracuje jako asystent w Zakładzie Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierownictwem prof. Andrzeja J. Sadleja. Swoje zainteresowania chemiczne ogniskuje na teoretycznych badaniach stanów wzbudzonych układów sprzężonych oraz zależnościach pomiędzy nieliniowymi własnościami optycznymi molekuł od ich konformacji. Ostatnio zajmuje się teoretycznymi aspektami tzw. niekonwencjonalnych wiązań wodorowych, co stanowić będzie tematykę rozprawy doktorskiej.

ABSTRACT

The conventional hydrogen bonds, $X-H\cdots Y$, are believed to arise due to the attractive interaction between the polarized proton donor ($X-H$) bond and the region of high electron density Y . This leads to the elongation of the $X-H$ bond and the concomitant decrease of its stretching frequency (red shift). This effect can be further reinforced by electron density transfer from the proton acceptor (Y) to the proton donor molecule. The direction of this transfer is primarily to the σ^* antibonding orbital of the $X-H$ bond and consequently causes its weakening. The $X-H$ bond in the $X-H\cdots Y$ system undergoes elongation and its stretching frequency is lowered. The red shift of the $X-H$ stretching frequency is seen as the most important manifestation of the hydrogen bonding.

In some cases, however, the complexation may lead to shortening of the $X-H$ bond with the concomitant stretching frequency shift to higher values (blue shift). For this kind of interaction the three main features of the classical hydrogen bond (elongation of $X-H$, red shift, and IR intensity increase) are all in opposite direction and for this reason this new type of bonding (interaction) is commonly referred to as the improper, blue-shifting H -bond.

In Part II of this review different theories, which attempt to explain the origin of the blue shift, are discussed. Particular attention is given to the role of electrostatic interactions and charge transfer between interacting molecules. According to recently proposed models it is believed that the blue shift is mostly caused by the electrostatic interaction and is possibly enhanced by some intermolecular charge transfer from the proton acceptor molecule to remote parts of the proton donor. This is followed by the reorganization of the electron density distribution and structural changes in the whole proton donor molecule [12, 13]. Some other ideas and theories, which expose the role of the balance between electrostatic attraction and Pauli repulsion, are also discussed. Within these models there are no fundamental differences in the bonding characteristics of the red-shifting and blue-shifting H -bonded complexes; the blue shift is seen rather as an accidental result of the balance between different contributions to the interaction energy [6, 23].

WSTĘP

W części pierwszej niniejszego artykułu w przeglądowy sposób opisano rozwój badań dotyczących układów z niekonwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi (ozn. NKWW). W celu ułatwienia analizy danych teoretycznych, część pierwszą uzupełniono odnośnikami do metod chemii kwantowej wykorzystywanych w obliczeniach molekularnych. Nieco więcej uwagi poświęcono opisowi baz funkcyjnych, które mają nadrzędny wpływ na jakość wyników teoretycznych. Tematem niniejszej drugiej części są różne modele i teorie dotyczące różnic pomiędzy konwencjonalnymi (klasycznymi) i niekonwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi.

Ostatnio dużym zainteresowaniem cieszą się układy [1, 2], które pozornie przypominają tradycyjne wiązanie wodorowe, tj. efekt oddziaływania może być przedstawiony formalnie jako $X-H\cdots Y$, jednak prowadzą do zmian przeciwnych, niż obserwowane dla typowych, zwanych dalej konwencjonalnymi, wiązań wodorowych (ozn. KWW). Wiązania takie, charakteryzujące się przede wszystkim wzrostem częstości drgań $X-H$ po utworzeniu wiązania $X-H\cdots Y$, nazwane zostały niekonwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi (ang. *improper hydrogen bonds*).

Pojęcia oddziaływania oraz energii oddziaływania wywodzą się w znacznym stopniu z fizyki klasycznej, w której oddziałujące ze sobą podukłady A i B są nadal identyfikowane jako odrębne jednostki. W mechanice kwantowej takie wyróżnienie podukładów jest zasadniczo niemożliwe. Jednak poprzez wprowadzenie przybliżenia Borna-Oppenheimera, tj. poprzez wprowadzenie klasycznego pojęcia geometrii podukładów A, B i układu oddziałującego AB, można badać granicę energii elektronowej dla bardzo dużych odległości pomiędzy podukładami A i B. W tym sensie przechodzimy do granicy fizyki klasycznej; A i B są identyfikowane jedynie poprzez sumę ich energii.

W ujęciu klasycznym, źródłem efektów obserwowanych podczas oddziaływań są wyłącznie człony kulombowskiwego przyciągania i odpychania między naładowanymi cząstkami. Mechanika kwantowa, która daje jedynie wiadomości o wartościach średnich operatorów, dodatkowo wprowadza do rozważań informacje o strukturze funkcji falowej. W ten sposób energia oddziaływania, której źródłem fizycznym jest jedynie elektrostatyka, zyskuje postać znacznie bogatszą i znacznie bardziej skomplikowaną. Ze względu na strukturę operatorów energii oddziaływania i strukturę funkcji falowej układu oddziałującego, energia oddziaływania może być reprezentowana jako suma różnego rodzaju członów.

W teorii oddziaływań międzymolekularnych w rozwinięciu energii najczęściej wyróżnia się człony dalekozasięgowy oraz bliskozasięgowy. Do pierwszej grupy należy wkład elektrostatyczny, indukcyjny oraz dyspersyjny. Wkład elektrostatyczny jest po prostu kulombowskim oddziaływaniem pomiędzy zamrożonymi rozkładami gęstości elektronowych obu podukładów. Przez multipolowe rozwinięcie operatora oddziaływania można pokazać, że wkład ten pochodzi od oddziaływań pomiędzy stałymi momentami multipolowymi obu oddziałujących ze sobą układów. W wyniku relaksacji rozkładów ładunku dostaje się wkłady polaryzacyjne.

Wkład indukcyjny dotyczy przesunięcia ładunku (polaryzacji) w obrębie układu A pod wpływem obecności układu B oraz *vice versa*, natomiast wkład dyspersyjny może być widziany jako pochodzący od chwilowych fluktuacji rozkładów ładunków należących do A i B. Wkład dyspersyjny jest także rozważany jako międzymolekularny wkład korelacyjny.

Wzajemne przenikanie (nakładanie) rozkładów ładunków prowadzi do wkładów wymiennych. W tej klasie znajdują się również efekty przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer*). Efekty wymienne wynikają z poprawki na antysymetryzację funkcji falowej oddziałującego układu AB. Chociaż klasyczne efekty elektrostatyczne mają dominujący wpływ na energię i właściwości słabych wiązań wodorowych, to przechodząc do silniejszych wiązań wodorowych wkład przeniesienia ładunku do energii oddziaływania gwałtownie rośnie [3].

1. NATURA NIEKONWENCJONALNEGO WIĄZANIA WODOROWEGO

Na energię oddziaływania międzymolekularnego składa się wiele czynników. Dla dużych odległości pomiędzy oddziałującymi podukładami najważniejszą rolę mają wkłady elektrostatyczny, indukcyjny oraz dyspersyjny. Oddziaływania w formalnie podobnych układach $X-H\cdots Y$ mogą jednak prowadzić do różnych efektów spektralnych, tj. do przesunięcia ku niższym częstościom lub do przesunięcia ku wyższym częstościom częstości drgania rozciągającego wiązania $X-H$. Jednocześnie oddziaływania te, niezależnie od przesunięć częstości, wykazują zawsze charakter stabilizujący. Wnioskować stąd można, że aktualnie obserwowane przesunięcie częstości powinno wynikać z pewnych różnic w mechanizmie zmian w monomerach, zachodzących pod wpływem oddziaływania. Model oddziaływania $X-H\cdots Y$ nie tylko powinien wyjaśnić kierunek przesunięcia, ale również winien pokazywać jaka jest rola struktury elektronowej podukładów.

Najbardziej atrakcyjnym elementem w rozważaniach dotyczących niekonwencjonalnych wiązań wodorowych jest to, że dla klasycznych wiązań wodorowych można było objaśnić przyczynę przesunięcia częstości w kierunku niższych wartości (ang. *red shift*) oraz zmiany długości wiązania donorowego $X-H$, jak i intensywności. Jak więc te same modele mogą prowadzić do przeciwnych wniosków przy stosunkowo niewielkich zmianach oddziałujących ze sobą układów?

Analizie przyczyn obserwowanych różnic poświęcono znaczną uwagę w ostatnich latach [1, 2, 4–6]. Niektóre z ciekawych koncepcji i wyników zostaną przedyskutowane w tej części artykułu. Pierwsze próby opisu różnic pomiędzy KWW i NKWW odwoływały się do oddziaływań dyspersyjnych, dlatego ich rola i wpływ na energię oddziaływania zostanie opisana w pierwszej kolejności.

1.1. CZY ENERGIA DYSPERSYJNA LONDONA MA DECYDUJĄCY WPŁYW NA TWORZENIE NIEKONWENCJONALNYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH?

Próbując wyjaśnić skrócenie wiązania C–H pod wpływem oddziaływań oraz przesunięcie częstości jego drgania rozciągającego do wyższych wartości w przypadku dimeru benzenu [7] oraz kompleksu fluorobenzenu z chloroformem [8], Hobza i in. podają, że w przeciwieństwie do „klasycznych” wiązań wodorowych, w których dominujący udział ma oddziaływanie elektrostatyczne, w wiązaniach niekonwencjonalnych największą rolę pełnią oddziaływania dyspersyjne. Oddziaływania dyspersyjne są asymptotycznie proporcjonalne do r^{-6} , gdzie r oznacza odległość pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami, rozumianą np. jako odległość między ich środkami ciężkości. Dlatego, podług argumentacji Hobzy i in. [8], aby zwiększyć oddziaływanie dyspersyjne i tym samym uzyskać zmniejszenie odległości międzymolekularnej, korzystne jest skrócenie wiązania donorowego X–H, prowadzące do przesunięcia częstości drgania tego wiązania do wyższych wartości. Wzajemne zbliżenie się donorowego atomu wodoru do akceptora jest dodatkowo ułatwione, z uwagi na mały rozmiar atomu wodoru. Sytuacja taka nie może mieć miejsca w przypadku oddziaływania poprzez atomy większe niż wodór, np. atom fluoru czy chloru, dlatego też struktury dla kompleksów, w których oprócz kontaktu C–H $\cdots\pi$ występować mogą oddziaływania typu C–X $\cdots\pi$ (X = Cl, F) są mniej korzystne energetycznie [8].

Wyjaśnienie takie wydaje się jednak mało przekonujące z kilku względów. Po pierwsze, nie widać powodu, dla którego oddziaływanie np. benzenu z chloroformem nie miałyby być głównie natury elektrostatycznej, tym bardziej, że w energetycznie najkorzystniejszej strukturze tego kompleksu, tj. w strukturze w kształcie litery T (ang. *sandwich*), dochodzi do oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowanym atomem wodoru a układem π -elektronowym, tj. obszarem o dużej gęstości elektronowej. Po drugie, struktury o mniejszej stabilności niż wyżej wspomniana struktura sandwichowa, są mniej korzystne nie dlatego, że atom chloru ma większą objętość niż atom wodoru, ale raczej dlatego, że jest on naładowany ujemnie i jego zbliżenie do powierzchni benzenu prowadzi do odpychania w kontaktach typu C–Cl $\cdots\pi$. Oddziaływanie dyspersyjne powinno też mieć raczej nieznaczny wpływ na energię oddziaływania, z uwagi na wysoką wartość potęgi $1/r$. Na mniejszych odległościach człon r^{-6} jest w dodatku silnie tłumiony przez efekty wymienne. Można także podać jeszcze inną argumentację elektrostatyczną, która wskazuje, że efekty dyspersyjne nie mogą mieć dominującego charakteru. Benzen ma stosunkowo duży moment kwadrupolowy (ok. 6 a.u.), chloroform ma natomiast duży moment dipolowy. W oddziaływaniach dalekiego zasięgu dominujący będzie więc elektrostatyczny człon oddziaływań dipol – kwadrupol o zależności od odległości w postaci r^{-4} . Człon ten jest zależny od wzajemnego ustawienia dipola i kwadrupola i powoduje preferencję struktury sandwichowej kompleksu, tj. w kształcie litery T.

O tym, że wkład dyspersyjny nie jest krytycznym czynnikiem w rozróżnieniu KWW i NKWW przekonują również wyniki obliczeń. Jak pokazali np. Li, Liu i Schlegel, przesunięcie częstości do wyższych wartości może już być odtworzone

na poziomie metody HF, która oddziaływań dyspersyjnych nie uwzględnia [6]. Wynik ten sugeruje dominującą rolę efektów elektrostatycznych oraz przypuszczalnie efektów wymiennych. Obok efektów wymiennych, które mogą prowadzić do przeniesienia ładunku, istotna jest także polaryzacja odpowiedzialna za zmiany w rozkładzie gęstości elektronowej podukładów. Stąd poprawny model klasycznych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych powinien przede wszystkim uwzględniać oddziaływania elektrostatyczne, efekty wymiany oraz oddziaływania indukcyjne. Oddziaływania dyspersyjne zdają się w tym przypadku odgrywać rolę drugorzędą. Nie wyklucza to jednak, że w przypadku słabych oddziaływań X-H...Y (Tab. 1), wkłady dyspersyjne mogą być znaczne. W Tab. 1 zostały przedstawione wkłady do energii oddziaływania dla wybranych kompleksów, obliczone z użyciem bazy 6-31+G** (szerszy materiał obliczeniowy w [5]). Wyniki przedstawione w Tab. 1 pokazują, że energia dyspersyjna, w przypadku silnie związanych kompleksów, jest wkładem o stosunkowo małym znaczeniu. Jej wartość jedynie niewiele wzrasta wraz ze wzrostem wielkości oddziałujących układów.

Tabela 1. Wkłady do energii oddziaływania (w kcal/mol)^a.

ES – energia elektrostatyczna, EX – energia wymienna, IND – energia indukcyjna, CT – przeniesienie ładunku, DISP – energia dyspersyjna obliczona jako różnica między energiami MP2 i SCF. Energia oddziaływania (ΔE). Procentowy udział energii dyspersyjnej (DISP(%)).

Tabela na podstawie [5]

Kompleks ^{b,c}	ES	EX	IND	CT	DISP ^d	ΔE	DISP(%)
HO-H...OH ₂	-7,58	4,24	-0,71	-0,93	-0,30	-5,28	5,7
F ₃ C-H...OH ₂	-7,06	4,14	-0,69	-0,97	-0,25	-4,83	5,2
F ₃ C-H...O(CH ₃)H	-7,50	4,74	-0,97	-1,16	-0,51	-5,40	9,4
H ₃ C-H...OH ₂	-0,42	0,38	-0,13	-0,11	-0,08	-0,36	22,2
H ₃ CH... O(CH ₃)H	-0,39	0,33	-0,12	-0,12	-0,21	-0,51	41,2

^a Wyniki otrzymane w bazie 6-31+G**.

^b Dimer HOH...OH₂ posiada klasyczne wiązanie wodorowe.

^c Kompleksy zostały zapisane w postaci wskazującej na typ występującego wiązania wodorowego.

^d DISP, ozn. w [5] jako CORR, szacowany jest jako różnica energii oddziaływania otrzymanych za pomocą metod MP2 i HF i winien być zdominowany przez energię dyspersyjną.

W przypadku kompleksów słabo związanych wkład dyspersyjny, mimo że wciąż mniejszy od wkładu elektrostatycznego, nie może być pominięty. Tego rodzaju relacja występuje dla słabo związanych kompleksów, zarówno z konwencjonalnym, jak i niekonwencjonalnym wiązaniem wodorowym. Wątpliwe jest więc, aby wkłady dyspersyjne mogły wyjaśnić różnice między omawianymi typami wiązań.

1.2. ROLA PRZENIESIENIA ŁADUNKU ORAZ RÓŻNE ŹRÓDŁA POWSTAWANIA KLASYCZNYCH I NIEKONWENCJONALNYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH

Jednym z ważniejszych efektów wynikających z tworzenia międzymolekularnego wiązania wodorowego jest przeniesienie ładunku od akceptora protonu (Y) do jego donora (X–H) (ang. *charge transfer*). Aczkolwiek idea przeniesienia ładunku pomiędzy oddziałującymi podukładami jest zrozumiała i atrakcyjna, trudno jest wprowadzić odpowiednią miarę ilościową [9–11]. W przypadku „klasycznego” wiązania wodorowego typu X–H...Y, gdzie Y jest akceptorem protonu posiadającym jedną lub dwie wolne pary elektronowe, wydłużenie i destabilizację wiązania X–H można jakościowo wytłumaczyć przeniesieniem ładunku z zajętych niewiązących par elektronowych, tj orbitali typu n , na antywiązący orbital σ^* wiązania donorowego X–H. Zwiększenie obsadzenia na orbitalu σ^* powoduje destabilizację tego wiązania związaną z jego wydłużeniem oraz w konsekwencji prowadzi do przesunięcia częstości drgania rozciągającego do niższych wartości. Ten sam model nie wyjaśnia jednak, obserwowanego często w przypadku klasycznych wiązań wodorowych, wzrostu intensywności IR pasma drgania wiązania X–H. Przeniesienie $n \rightarrow \sigma^*$ powinno bowiem powodować obniżenie polarności wiązania X–H, co z kolei prowadziłyby do obniżenia intensywności.

Okazuje się, że w kompleksach z niekonwencjonalnym wiązaniem wodorowym kierunek transferu gęstości elektronowej (ang. *electron density transfer*, EDT) jest nieco inny. Podczas oddziaływania chloroformu z fluorobenzenem, ładunek nie jest przenoszony do antywiązącego orbitalu σ^* wiązania C–H, a raczej do wszystkich atomów chloroformu (całkowity transfer wynosi +6,1 me, z czego +2,3 me do rydbergowskiego orbitalu atomu wodoru, +2,8 me do wolnych par elektronowych atomów chloru, +0,9 me na antywiązący orbital CCl oraz +0,8 me na antywiązący orbital CH)¹ [12]. Podobny transfer zachodzi w przypadku oddziaływania fluoroformu (Ff) z fluorobenzenem (Fb) [12]. Największa jednak część gęstości elektronowej zostaje przeniesiona od akceptora (układu π -elektronowego) do wolnych par elektronowych atomów fluoru w donorowej cząsteczce fluoroformu (dla struktury sandwichowej, EDT do wszystkich wolnych par elektronowych atomów fluoru wynosi +3,3 me, podczas gdy całkowity transfer wynosi +4,0 me)². Nie ma natomiast przeniesienia ładunku do obszaru wiązania C–H.

Zmiana gęstości elektronowej w obrębie cząsteczki donorowej (związana z przeniesieniem ładunku oraz polaryzacją) implikuje zmiany zachodzące w jej geometrii. Wiązania C–F ulegają wydłużeniu, natomiast donorowe wiązanie C–H skróceniu. Skrócenie wiązania C–H sugeruje przesunięcie częstości jego drgania rozciągającego do wyższych wartości, zatem eksperymentalnie mierzalny efekt przesunięcia w przypadku NKWW można rozpatrywać jako proces dwuetapowy.

¹ Znak „+” oznacza tu wzrost gęstości elektronowej.

² Analiza NBO z użyciem metody MP2 oraz bazy 6-31G* dla całego dimeru.

W pierwszym etapie następuje transfer gęstości elektronowej (EDT) od akceptora (z układu π -elektronowego w przypadku wiązań $X-H\cdots\pi$ lub z wolnych par elektronowych w przypadku wiązań wodorowych typu $X-H\cdots Y$) do bardziej odległych niż wiązanie $X-H$, wysoce elektroujemnych obszarów cząsteczki donorowej, np. do wolnych par elektronowych atomów halogenowych [8, 12]. Następnie, w drugim etapie, następuje geometryczna reorganizacja, wywołana zmianą gęstości elektronowej w obrębie cząsteczki donorowej. W wyniku tej reorganizacji występuje skrócenie wiązania $X-H$, czego następstwem jest przesunięcie częstości jego drgania rozciągającego do wyższych wartości.

Rozkład przeniesionej gęstości elektronowej w cząsteczkach chloroformu i fluoroformu w przypadku oddziaływania z fluorobenzenem tłumaczy też, dlaczego w przypadku kompleksu $Fb\cdots HCCl_3$ obserwowane jest mniejsze przesunięcie do wyższych częstości ($\Delta\nu = +14\text{ cm}^{-1}$) niż w przypadku kompleksu $Fb\cdots HCF_3$ ($\Delta\nu = +21\text{ cm}^{-1}$) [12]. W pierwszym kompleksie, część gęstości elektronowej zostaje przeniesiona do obszaru wiązania $C-H$, tj. na orbital Rydberga atomu wodoru oraz na antywiązący orbital σ^* tego wiązania. Powoduje to osłabienie tego wiązania i jego wydłużenie. Efekt ten, obniżający wartość przesunięcia w kierunku wyższych częstości, jest jednak z nadmiarem kompensowany przeniesieniem ładunku do bardziej odległych obszarów cząsteczki, głównie do atomów chloru.

Szczegółową analizę zmian gęstości elektronowej wywołaną przeniesieniem ładunku od cząsteczki akceptora do cząsteczki donora dla kompleksu z niekonwencjonalnym wiązaniem wodorowym przeprowadzili van der Veken i in. [13] na przykładzie kompleksu eteru dimetylowego (DME) z fluoroformem (Ff). Analiza orbitali naturalnych (NBO) wskazała, że transfer gęstości elektronowej (EDT) pochodzi głównie z wolnych par elektronowych atomu tlenu w cząsteczce akceptorowej (eter dimetylowy) do, przede wszystkim, wolnych par elektronowych na atomach fluoru oraz, w mniejszej ilości, do antywiążącego orbitalu σ^* wiązania $C-H$ w cząsteczce fluoroformu. Wzrost gęstości elektronowej na atomach fluoru powoduje, poprzez przepływ z wolnych par elektronowych, wzrost długości wiązań $C-F$. Z kolei wzrost gęstości elektronowej na antywiązącym orbitalu σ^* wiązania $C-H$ osłabia to wiązanie i powoduje jego wydłużenie, które jednak jest kompensowane skróceniem tego wiązania wynikającym z geometrycznej reorganizacji cząsteczki HCF_3 . Przeniesiony do donorowej cząsteczki fluoroformu ładunek, który głównie pochodzi z wolnych par elektronowych na tlenie w DME (0,002 e), jest częściowo rekompensowany niewielkim wzrostem gęstości elektronowej na antywiązących orbitalach σ^* wiązań $C-O$ (które wobec tego ulegają wydłużeniu o 0,004 i 0,003 Å), pochodzącej, z kolei, z antywiązących orbitali wszystkich wiązań $C-H$ (skrócenie o ok. 0,001 Å).

To, że skrócenie wiązania $C-H$ jest następstwem wydłużenia wiązań $C-F$ (wynikającego z lokalnych zmian gęstości elektronowej) można wykazać wykonując optymalizację geometrii izolowanej cząsteczki HCF_3 z nieco dłuższymi, niż w strukturalnie optymalnej wiązaniach $C-F$. Okazuje się, że wydłużenie wiązań $C-F$ o 0,005

(0,01) Å powoduje skrócenie wiązania C–H odpowiednio o 0,0006 (0,0010) Å [13]. Skrócenie wiązania C–H wynikające ze zmian geometrycznych jest większe niż wydłużenie tego wiązania związane z przeniesieniem części ładunku na antywiązący orbital σ^* . Wynika stąd globalne skrócenie wiązania C–H i przesunięcie częstości jego drgania rozciągającego do wyższych wartości.

Mechanizm powstawania NKWW jest zatem inny niż w przypadku powstawania „klasycznych” (konwencjonalnych) wiązań wodorowych, gdzie powodem przesunięcia częstości rozciągającego drgania wiązania X–H do niższych wartości (ang. *red shift*) jest osłabienie wiązania C–H wywołane przeniesieniem ładunku na antywiązący orbital σ^* tego wiązania. Na przykład dla sandwiczowego kompleksu benzenu z wodą (w którym występuje wiązanie wodorowe typu O–H $\cdots\pi$) obliczenia MP2/6-31G* wskazują na przeniesienie 4,8 me gęstości elektronowej od cząsteczki benzenu do cząsteczki wody, z czego dominująca część zostaje przeniesiona na antywiązący orbital donorowego wiązania O–H (4,2 me), a tylko 0,5 me do drugiego wiązania O–H [12]. Zatem, pomimo, że oba typy rozpatrywanych wiązań wodorowych mają podobne właściwości, to jednak źródło powstawania przesunięć w obu przypadkach jest inne. Warto podkreślić, że w przypadku „klasycznego” wiązania wodoro-owego, główne zmiany geometryczne zachodzą w obrębie donorowego wiązania X–H, tj. wiązania tworzącego wiązanie wodorowe. W przypadku dimeru wody wiązanie O–H, uczestniczące bezpośrednio w wiązaniu wodorowym ulega wydłużeniu o 0,0066 Å. Tymczasem wiązanie O–H nie uczestniczące w wiązaniu wodorowym ulega skróceniu jedynie o 0,0009 Å (MP2/cc-pVTZ) [13].

W przypadku niekonwencjonalnych wiązań wodorowych podczas transferu gęstości elektronowej główne zmiany geometryczne zachodzą w bardziej odległych, nie oddziałujących bezpośrednio, fragmentach cząsteczki. Obszar zachodzenia głównych zmian geometrycznych (długości wiązań, kąty) może być zatem wskaźnikiem typu powstającego w kompleksie wiązania. Na przykład w kompleksie eteru dimetylowego z cyjanowodorem, w którym występuje „klasyczne” wiązanie wodorowe, obliczenia wykonane na poziomie metody MP2 w bazie Dunninga aug-cc-pVDZ wskazują na wydłużenie donorowego wiązania C–H o 0,0102 Å. Wiązanie potrójne CN wydłuża się tylko o 0,0003 Å [13]. Ten wynik obliczeniowy stanowi dalsze potwierdzenie omawianych tu różnic pomiędzy klasycznymi i niekonwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi.

Różnice w obszarach głównych zmian geometrii w obu typach kompleksów można wyrazić przez tzw. indeks H (ang. *H-index*) [13, 14], który definiowany jest jako stosunek liczbowego przyływu elektronowej do antywiązącego orbitalu σ^* wiązania C–H ($EDT_{X-H}^{\sigma^*}$) do całkowitej ilości przeniesionego ładunku (EDT_{tot}):

$$H = \frac{EDT_{X-H}^{\sigma^*}}{EDT_{tot}} \quad (1)$$

Dla konwencjonalnych (klasycznych) wiązań wodorowych indeks H przyjmuje wartość od 0,7 do 1,0, natomiast dla wiązań niekonwencjonalnych, indeks ten jest bliski zeru [13, 14]. Różne wartości dla obu typów kompleksów identyfikują różny kierunek (topografię) głównego przepływu gęstości elektronowej w obszarze molekuly donora protonu. Warto także jeszcze raz zaznaczyć, że w przypadku NKWW wartość przesunięcia nie zależy w oczywisty sposób ani od energii oddziaływania międzymolekularnego (stabilizacji), ani od wielkości całkowitego ładunku przeniesionego pomiędzy oddziałującymi układami. Brak oczywistego związku między wartością przesunięcia częstości w kierunku wyższych wartości, a wartością przeniesionego ładunku związany jest z opisanym wcześniej dwuetapowym mechanizmem powstawania takich przesunięć. Ładunek przenoszony jest często w porównywalnym stopniu do różnych obszarów cząsteczki donorowej.

Większość układów, w których występuje oddziaływanie $X-H\cdots Y$ wykazujące efekty charakterystyczne dla niekonwencjonalnego wiązania wodorowego, posiada jako donorowy atom X atom węgla, tj. tworzone jest wiązanie typu $C-H\cdots Y$. Można sądzić, że przesunięcie częstości do wyższych wartości związane z transferem gęstości elektronowej od akceptora do bardziej odległych obszarów donora protonu jest tu wymuszone brakiem wolnej pary elektronowej na atomie węgla. Jednak, jak wykazali Li, Liu i Schlegel [6], przesunięcie częstości drgania wiązania $X-H$ do wyższych wartości występować może także w układach, w których na donorowym atomie X występuje para elektronowa. Co więcej, zmiany gęstości elektronowej zachodzące w cząsteczce fluorofornu, podczas oddziaływania z HF, mogą zostać odtworzone przez modelowe zastąpienie cząsteczki HF dipolem. Wskazuje to ponownie na dominującą rolę oddziaływań elektrostatycznych [6].

1.3. ODDZIAŁYWANIA ELEKTROSTATYCZNE JAKO DOMINUJĄCY CZYNNIK PRZESUNIĘĆ CZĘSTOŚCI DRGANIA ROZCIĄGAJĄCEGO WIĄZANIA PROTONO-DONOROWEGO

Najczęściej jednym z ważniejszych wkładów do energii oddziaływania międzymolekularnego jest wkład elektrostatyczny [15, 16], który, obok oddziaływania dyspersyjnego i indukcyjnego, przy odpowiedniej konfiguracji dimeru, obniża energię wiązania kompleksu. Dla molekuł polarnych będzie to wkład dominujący, zależący od odległości jak r^{-3} . Geometria kompleksu wyznaczana jest poprzez najkorzystniejszy efekt elektrostatyczny. Powstawanie „klasycznych” (konwencjonalnych) wiązań wodorowych typu $X-H\cdots Y$ jest związane ze wzrostem długości wiązania donorowego $X-H$, czego wynikiem jest większa separacja dodatnio naładowanego donorowego protonu i ujemnie naładowanego bardziej elektroujemnego atomu X. Taka separacja zwiększa moment dipolowy tego wiązania, co z kolei zwiększa wkład przyciągającego oddziaływania elektrostatycznego. Natomiast, w przypadku niekonwencjonalnych wiązań wodorowych sytuacja wydaje się bardziej skomplikowana.

Hobza i in. [7, 8] tłumaczyli przesunięcie częstości drgania wiązania C–H do wyższych wartości, zarówno w dimerze benzenu, jak i w kompleksie fluorobenzenu z chloroformem, oddziaływaniem dyspersyjnym. Może to być jednak poddane w wątpliwość (por. rozdz. 1.1). Z kolei dla kompleksu tlenku etylenu z fluoroformem największy wkład do energii oddziaływania miałby pochodzić od oddziaływań elektrostatycznych [17]. W tym ostatnim przypadku oddziaływanie dyspersyjne pomiędzy rozważanymi związkami, tworzącymi NKWW typu C–H...O, miałyby być do pominięcia. Na poparcie tego wniosku, Hobza i Havlas wskazują na bardzo podobne wyniki otrzymane na poziomie metody Hartree-Focka, jak i MP2. Pierwsza z tych metod nie uwzględnia energii dyspersyjnej i zaobserwowana zgodność wyników HF i MP2 wskazywałaby na znikomą rolę oddziaływań dyspersyjnych.

Drugim ważnym argumentem przemawiającym za dominującym wkładem elektrostatycznym typu dipol–dipol, jest wzrost momentu dipolowego cząsteczki fluorofornu wraz ze skróceniem wiązania C–H (podobnie jest dla pochodnych typu $F_nH_{3-n}CH$ [5]). Jest to dość osobliwe, gdyż dla większości bardziej polarnych molekuł moment dipolowy na ogół wzrasta wraz z wydłużeniem wiązania X–H. A więc zmiany, które mają miejsce podczas oddziaływania fluorofornu z tlenkiem etylenu zachodzą w takim kierunku, aby oddziaływanie dipol–dipol uległo zwiększeniu. Wynikiem właśnie takich zmian jest skrócenie donorowego wiązania C–H w cząsteczce fluorofornu połączone z przesunięciem częstości jego drgania do wyższych wartości [17]. Obliczony przez Hobzę i Havlasa [17] wzrost momentu dipolowego fluorofornu wraz ze skróceniem wiązania C–H, stanowi jeszcze jeden istotny argument na korzyść poglądu o dominującej roli oddziaływań elektrostatycznych w rozpatrywanych tu oddziaływaniach międzymolekularnych.

W rozdziale 1.2. wykazano, że powodem skrócenia wiązania C–H oraz przesunięcia częstości jego drgania rozciągającego do wyższych wartości w kompleksach Fb z chloroformem lub fluoroformem jest reorganizacja struktury cząsteczki donora protonu, wynikająca ze wzrostu gęstości elektronowej w odległych obszarach cząsteczki (głównie na atomach halogenowych). Można przypuszczalnie uogólnić tą obserwacją na wszelkie układy związane, w obrębie których możliwy jest transfer gęstości elektronowej (EDT) od akceptora protonu do bardziej odległych obszarów cząsteczki donorowej. Kierunek przepływu ładunku, zależny oczywiście od struktury elektronowej monomerów, jest taki, iż zwiększa separację ładunków w obrębie obu oddziałujących ze sobą cząsteczek i jednocześnie zwiększa stabilizujące oddziaływanie elektrostatyczne. Ponownie zatem podkreślić należy dominujący udział oddziaływań elektrostatycznych w oddziaływaniach molekularnych.

Dochodzimy zatem do wniosku, że o powstawaniu niekonwencjonalnych wiązań wodorowych decydują głównie oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy podukładami. Wpływ wkładów elektrostatycznych może być powiększony przez międzymolekularne przeniesienie ładunku od akceptora protonu do cząsteczki donorowej (głównie do bardziej odległych jej obszarów).

Na poparcie powyższego wniosku, można porównać zmiany zachodzące w obrębie cząsteczki donorowej podczas oddziaływania z faktycznie istniejącą cząsteczką akceptorową (a więc możliwy jest transfer gęstości elektronowej wynikający z wzajemnego przenikania się orbitali) z tymi, które zachodzą podczas hipotetycznego oddziaływania z modelowym układem ładunków odtwarzających pole elektrostatyczne wytwarzane przez akceptor (w wyniku nieobecności orbitali na akceptorze, transfer gęstości elektronowej jest niemożliwy). Lignell i in. [18] tłumaczyli przesunięcie częstości drgania wiązania H–Kr do wyższych wartości w kompleksie $N_2 \cdots HKrCl$ wzrostem jonowego charakteru układu $[HKr]^+Cl^-$ podczas oddziaływania z N_2 . McDowell dla podobnego kompleksu $N_2 \cdots HKrF$ wykonał na drodze teoretycznej analizę wpływu czysto elektrostatycznego na zmiany zachodzące w obrębie cząsteczki $HKrF$, modelując oddziaływanie w kompleksie przez pole punktowych ładunków odtwarzających pole cząsteczki azotu [19]. Parametry NBO oraz zmiany ich wartości związane z powstawaniem kompleksu $N_2 \cdots HKrF$ zostały zamieszczone w Tab. 2.

Tabela 2. Otrzymane na poziomie MP2/6-311G** wartości ładunków atomowych (q) oraz obsadzenia orbitali w izolowanej ($HKrF$), związanej ($N_2 \cdots HKrF$) oraz oddziałującej z polem ładunków ($z^{\pm} \cdots HKrF$) cząsteczki $HKrF$. LP oznacza sumę gęstości elektronowych na wolnych parach elektronowych. $\Delta(NBO)$ oznaczają zmiany wartości odpowiednich parametrów NBO. Wartość całkowitego ładunku przeniesionego od N_2 do $HKrF$ (EDT). Tabela na podstawie [19]

Parametr NBO	$HKrF$	$N_2 \cdots HKrF$	$\Delta(NBO)$	$\ominus \cdots HKrF$	$\Delta(NBO)$
q_H	0,050	0,070	0,021	0,062	0,012
q_Kr	0,647	0,640	-0,008	0,644	-0,003
q_F	-0,697	-0,714	-0,017	-0,707	-0,010
$\sigma(H-Kr)$	1,9644	1,9644	0,0	1,964	0,0
$\sigma^*(H-Kr)$	0,2824	0,2691	-0,013	0,2729	-0,010
LP(Kr)	5,9266	5,9266	0,0	5,9266	0,0
LP(F)	7,6192	7,6366	0,017	7,6288	0,010
Orb. Rydberga	0,2080	0,2079	0,0	0,2077	0,0
EDT	–	0,0038		–	

Analiza zmian ładunków atomowych prowadzi do wniosku, że podczas tworzenia kompleksu $N_2 \cdots HKrF$ następuje przesunięcie gęstości elektronowej w kierunku silnie elektroujemnego atomu fluoru (atom wodoru staje się bardziej dodatni, natomiast fluoru bardziej ujemny, zmiany ładunku na atomie kryptonu są zaniedbywalne). Nadmiarowa gęstość elektronowa (4 me) na cząsteczce $HKrF$ pochodzi od cząsteczki azotu. Jak widać z analizy obsadzeń wybranych orbitali, ładunek zostaje

przeniesiony na wolne pary elektronowe atomu fluoru, zmniejsza się też obsadzenie antywiążącego orbitalu $\sigma^*(\text{H-Kr})$.

Interesujące było w jakim stopniu zmiany te reprodukowane są w modelu, w którym cząsteczkę N_2 zastąpiono przez kwadrupolowy rozkład ładunków punktowych [19]. W tym przypadku, zmiany odpowiednich parametrów NBO, chociaż jakościowo zgodne z pełnymi obliczeniami dla realnego kompleksu, są jednak mniejsze. Układ modelowy nie dopuszcza do międzymolekularnego przeniesienia ładunku oraz do odpychania wymiennego. Tak więc, przesunięcie częstości drgania $\nu(\text{H-Kr})$ do wyższych wartości wynika ze zmniejszenia gęstości elektronowej na antywiążącym orbitalu $\sigma^*(\text{H-Kr})$ (co wzmacnia to wiązanie) i z jej wzrostu na wolnych parach elektronowych atomu fluoru. To z kolei zwiększa jonowy charakter całego układu. Opisywane zmiany gęstości elektronowej wynikają jednak głównie z oddziaływania elektrostatycznego z kwadrupolem cząsteczki azotu.

Podobne zmiany gęstości elektronowej zachodzą w cząsteczce HArCl podczas tworzenia kompleksu z cząsteczką azotu. Wartość przeniesionego ładunku jest jednak w tym kompleksie dziesięć razy większa (0,038e) [20] niż dla kompleksu $\text{N}_2 \cdots \text{HKrF}$. Międzymolekularne przeniesienie ładunku może zatem być widziane jako proces wzmacniający oddziaływanie elektrostatyczne.

Tabela 3. Otrzymane w przybliżeniu MP2/6-311G** zmiany ładunków atomowych (Δq) oraz obsadzeń orbitali, zachodzące podczas oddziaływania HArF z N_2 , P_2 , a także z układem ładunków naśladujących pole wytwarzane przez N_2 (\ddagger) oraz P_2 (\clubsuit). LP oznacza sumę gęstości elektronowych na wolnych parach elektronowych. EDT oznacza wartość całkowitego transferu gęstości elektronowej.

Tabela na podstawie [21]

Parametr NBO	$\text{N}_2 \cdots \text{HArF}^a$	$\ddagger \cdots \text{HArF}^a$	$\text{P}_2 \cdots \text{HArF}^a$	$\clubsuit \cdots \text{HArF}^a$
$\Delta(q_{\text{H}})$	0,051	0,026	0,025	0,005
$\Delta(q_{\text{Ar}})^b$	-0,009	-0,002	-0,030	-0,010
$\Delta(q_{\text{F}})^b$	-0,057	-0,024	-0,044	0,005
EDT	0,015	–	0,048	–
$\Delta\{\sigma(\text{H-Ar})\}^c$	0,000	0,001	-0,003	0,000
$\Delta\{\sigma^*(\text{H-Ar})\}^c$	-0,037	-0,024	0,013	0,004
$\Delta\{\text{LP}(\text{F})\}^c$	0,057	0,024	0,044	-0,005
$\Delta\{\text{LP}(\text{Ar})\}^c$	0,000	0,000	-0,002	0,000
$\Delta\{\text{orb. Rydberg.}\}^c$	-0,005	-0,001	-0,004	0,000

^a Geometrie struktur otrzymane w przybliżeniu MP2/6-311++G(2d,2p).

^b Znak „-” oznacza wzrost ujemnego ładunku cząstkowego.

^c Znak „-” oznacza obniżenie gęstości elektronowej.

Sytuację w kompleksie $N_2 \cdots HKrF$ przedstawić można bardziej obrazowo. Chmura elektronowa cząsteczki azotu (ujemny wierzchołek kwadrupola) odpycha chmurę elektronową (elektron) wiązania H–Kr w kierunku atomu fluoru, zwiększając charakter jonowy cząsteczki HKrF. To z kolei powoduje wzmocnienie (skrócenie) wiązania H–Kr.

Dla podsumowania powyższych wniosków oraz przejrzystego porównania zmian parametrów NBO zachodzących w czasie powstawania kompleksu z obserwowanym przesunięciem częstości drgania wiązania H–X do wyższych wartości z tymi, które zachodzą w przypadku tworzenia kompleksu z przesunięciem odpowiedniej częstości do niższych wartości zostało przytoczone porównawcze zestawienie parametrów NBO otrzymanych w obliczeniach MP2/6-311G** dla kompleksów HArF z N_2 ($\Delta\nu = +153 \text{ cm}^{-1}$) oraz P_2 ($\Delta\nu = -116 \text{ cm}^{-1}$) (Tab. 3) [21].

Dla obu kompleksów widoczne są duże zmiany gęstości elektronowej zachodzące w obrębie antywiążącego orbitalu $\sigma^*(H-Ar)$ oraz na wolnych parach elektronowych atomu fluoru (LP(F)). Jednak w przypadku kompleksu $N_2 \cdots HArF$, w którym obserwowane jest przesunięcie częstości w kierunku wyższych wartości, występuje obniżenie gęstości elektronowej na tym orbitalu. W kompleksie $P_2 \cdots HArF$, w którym obserwowane jest przesunięcie częstości w kierunku niższych wartości, występuje natomiast wzrost (Tab. 3)³. W przeciwieństwie do kompleksu $N_2 \cdots HArF$, oddziaływania elektrostatyczne w kompleksie $P_2 \cdots HArF$ nie odtwarzają obszerń orbitalnych, dlatego przypuszcza się, że o przesunięciu częstości drgania wiązania H–Ar w kompleksie HArF z P_2 decyduje przeniesienie ładunku z wysoce polaryzowalnej cząsteczki P_2 na orbital antywiązący σ^* [21]. Nie jest również wykluczone, że wspomniane różnice wywołane są różnicą znaków momentów kwadrupolowych N_2 (–1,190 a.u.) i P_2 (0,378 a.u.) [21]. W ten sposób uzyskujemy kolejne potwierdzenie dominującego znaczenia oddziaływań elektrostatycznych.

Zgodnie z Hermansson, efekt przesunięcia częstości drgania wiązania X–H do wyższych wartości podczas powstawania kompleksu, można przewidzieć na podstawie znaku pochodnej momentu dipolowego izolowanej molekuly ze względu na zmianę długości wiązania X–H ($d\mu^0/dr_{XH}$) [22]. Przybliżoną postać zależności pomiędzy wartością przesunięcia częstości drgania wiązania X–H ($\Delta\nu$) oddziałującego z jednorodnym polem elektrycznym równoległym do osi wiązania X–H, F_{\parallel} , przedstawia równanie:

$$\Delta\nu(F_{\parallel}) \propto -F_{\parallel} \left(\frac{d\mu^0}{dr_{XH}} + \frac{d\mu^{ind}}{dr_{XH}} \right). \quad (2)$$

³W opisie jednokonfiguracyjnym orbital σ^* nie jest obsadzony. Do jego obsadzenia dochodzi w opisie wielokonfiguracyjnym, gdy w funkcji falowej obok konfiguracji $(\sigma_{X-H})^2$ pojawia się pewien udział konfiguracji $(\sigma_{X-H}^*)^2$. Oznacza to wprowadzenie efektów korelacyjnych w opisie wiązania X–H. Warto przy tym zauważyć, że w prostym modelu wiązania X–H z funkcją CI typu: $(\sigma_{X-H})^2 + \lambda(\sigma_{X-H}^*)^2$, współczynnik λ powinien rosnąć wraz ze wzrostem długości wiązania. Im krótsze wiązanie X–H, tym mniejszy powinien być wkład konfiguracji $(\sigma_{X-H})^2$.

Pokazuje ono, że wynikowe przesunięcie częstości zależy od pochodnych stałego i indukowanego momentu dipolowego ze względu na zmianę długości wiązania X–H. W słabo związanych kompleksach (np. $N_2 \cdots HKrF$) pierwszy człon dominuje i o kierunku przesunięcia częstości drgania wiązania X–H decyduje znak pochodnej stałego momentu dipolowego ($d\mu^0/dr_{XH}$). Dla ujemnej pochodnej $d\mu^0/dr_{XH}$ dostajemy dodatnią wartość przesunięcia (przesunięcie częstości w kierunku wyższych wartości), dla pochodnej dodatniej – ujemną wartość przesunięcia, tj. w kierunku niższych wartości. Związek pomiędzy intensywnością drgania w widmie w podczerwieni a odpowiednimi pochodnymi momentów dipolowych może być przedstawiony następująco:

$$I_{XH} \propto \left| \frac{d\mu}{dr_{XH}} \right|^2 = \left| \frac{d\mu^0}{dr_{XH}} + \frac{d\mu^{ind}}{dr_{XH}} \right|^2 \quad (2)$$

Dla HKrF wartość $d\mu^0/dr_{XH}$ wynosi $-5,3 \text{ D/\AA}$ (MP2/6-311G** [19]), wartość $d\mu^{ind}/dr_{XH}$ jest natomiast zawsze dodatnia, bowiem wzrost długości wiązania X–H powoduje wzrost wartości indukowanego momentu dipolowego. Dlatego dla odległości równowagowej będzie się obserwować spadek intensywności drgania wiązania donorowego H–Kr [19]. Równania (2) i (3) wyjaśniają także bardzo dużą różnicę w przesunięciach częstości oraz intensywnościach drgań wiązań H–X (X = Kr, Ar) dla kompleksów $N_2 \cdots HKrF$ oraz $N_2 \cdots HArCl$ ($\Delta\nu = +60 \text{ cm}^{-1}$ i $+483 \text{ cm}^{-1}$ oraz $I_{H-X} = 1214 \text{ km/mol}$ i 5033 km/mol odpowiednio dla HKrF i HArCl). Wartość pochodnej stałego momentu dipolowego względem długości wiązania H–Ar w HArCl ($d\mu^0/dr_{HAr}$) wynosi aż $-10,4 \text{ D/\AA}$ [20].

Należy zaznaczyć, że obok występujących w równaniu (2) pochodnych momentów dipolowych, pewien wpływ na wartość przesunięcia ma także odpychanie wymienne. Efekt ten, poprzez dalsze skrócenie donorowego wiązania X–H, powoduje przesunięcie częstości drgania tego wiązania w kierunku wyższych wartości [19]. Powyższe rozważania wiodą do konkluzji, że na efekt odpowiedniego przesunięcia częstości składa się wiele czynników, pomiędzy którymi dominującą rolę pełnią oddziaływania elektrostatyczne, ewentualnie wzmacniane przez międzymolekularne przeniesienie ładunku⁴.

Nieco inny mechanizm powstawania niekonwencjonalnych wiązań wodorowych, ale także oparty na oddziaływaniach elektrostatycznych, zaproponowali Fan i in. [23]. Badali oni na drodze teoretycznej wpływ obecności różnych podstawników w pozycji *para* pierścienia aromatycznego podstawionego fenolu, fluorobenzenu, aniliny oraz fenolanu na wielkość energii oddziaływania z fluoroformem oraz na wielkość przesunięcia częstości drgania donorowego wiązania C–H w fluoroformie [23]. Typowe wyniki uzyskane przez Fana i in. [23] przedstawiono w Tab. 4.

⁴Ścisłej, kierunek i wartość przesunięcia częstości będzie zależał od równowagi efektów wynikających z oddziaływań elektrostatycznych, przeniesienia ładunku oraz odpychania wymiennego.

Tabela 4. Długości wiązania C–H w izolowanym i związanym fluorofornie, zmiany długości wiązania C–H (Å), częstości drgania rozciągającego wiązania C–H w izolowanym i związanym fluorofornie oraz wartość przesunięcia częstości (cm^{-1}), energia oddziaływania $\text{CF}_3\text{H}\cdots$ *para*-podstawiony fenol (kJ/mol). Tabela na podstawie [23]

Para- podstawnik	Metoda ^a	$r(\text{C-H})$		$\Delta r(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H})$		$\Delta \nu(\text{C-H})$	ΔE
		CF_3H	Kompleks		CF_3H	Kompleks		
-NH ₂	HF	1,0763	1,0741	-0,0022	3351,0	3388,3	37,3	-8,9
	MP2	1,0886	1,0862	-0,0024	3235,4	3278,6	43,2	-11,2
-CH ₃	HF	1,0763	1,0742	-0,0022	3351,0	3387,3	36,3	-7,9
	MP2	1,0886	1,0862	-0,0024	3235,4	3278,3	42,9	-10,0
-OH	HF	1,0763	1,0741	-0,0023	3351,0	3388,3	37,3	-7,9
	MP2	1,0886	1,0862	-0,0024	3235,4	3278,3	42,9	-10,6
-H	HF	1,0763	1,0742	-0,0021	3351,0	3386,7	35,6	-7,5
	MP2	1,0886	1,0862	-0,0024	3235,4	3278,1	42,7	-9,7
-F	HF	1,0763	1,0742	-0,0021	3351,0	3386,7	35,7	-6,6
	MP2	1,0886	1,0863	-0,0024	3235,4	3277,7	42,3	-9,1
-Cl	HF	1,0763	1,0742	-0,0021	3351,0	3385,8	34,8	-5,7
	MP2	1,0886	1,0863	-0,0024	3235,4	3277,2	41,8	-9,0
-CN	HF	1,0763	1,0744	-0,0019	3351,0	3382,5	31,4	-4,1
	MP2	1,0886	1,0864	-0,0023	3235,4	3275,5	40,1	-7,2
-NO ₂	HF	1,0763	1,0745	-0,0018	3351,0	3381,2	30,1	-3,9
	MP2	-	-	-	-	-	-	-

^a HF/6-311++G**, MP2(FC)/6-31G*.

Analiza wyników w Tab. 4 oraz inne dane tych samych autorów [23] prowadzą do wniosku, że grupy elektrodonorowe, tj., w terminologii chemii organicznej, „tłoczące” elektrony (-NH₂, -CH₃, -OH), powodują wzrost energii oddziaływania (tj. staje się ona bardziej ujemna) oraz nieznaczny wzrost wartości odpowiednich przesunięć częstości drgania C–H w cząsteczce fluorofornu. W przypadku natomiast grup elektroakceptorowych (-NO₂, -CN, -Cl, -F) sytuacja jest przeciwna – występuje zmniejszenie wartości energii oddziaływania oraz wartości odpowiedniego przesunięcia częstości. Wzrost energii oddziaływania w przypadku *para* podstawionych grup elektrodonorowych oraz obniżenie w przypadku grup elektroakceptorowych można wytłumaczyć odpowiednio wzrostem lub obniżeniem gęstości elektronowej na atomie akceptorowym wiązania wodorowego. To z kolei prowadzi odpowiednio do wzrostu lub obniżenia energii oddziaływań elektrostatycznych.

Jako uzupełnienie tego obrazu w tab. 5 i 6 zostały przedstawione parametry charakteryzujące zależność pomiędzy energią oddziaływania oraz wartością przesunięcia częstości a stałą Hametta [24], tj. stałą charakteryzującą elektronowe właściwości podstawników w pozycji *para* (σ_p) dla badanych przez Fana i in. [23] kompleksów. Nachylenie prostej ilustrującej zależność Hammetta między energią oddziaływania i stałymi podstawnikowymi σ_p w przypadku kompleksów fluoroformu z *para* podstawionymi fenolami wynosi 3,7 kJ/mol (HF) oraz 3,0 kJ/mol (MP2) (Tab. 5). Oznacza to, że energia oddziaływania dla tych kompleksów zależy od elektronowych efektów podstawnikowych [25]. Wartość przesunięcia częstości drgania rozciągającego wiązania C–H do wyższych wartości (ang. *blue shift*) wykazuje także dobrą korelację ze stałymi podstawnikowymi (Tab. 6). Nachylenia regresyjne, dla tych kompleksów, wynoszą odpowiednio dla HF i MP2 –5,2 oraz –2,3 cm⁻¹. Oznacza to, że grupy elektroakceptorowe będą powodować mniejsze przesunięcie do wyższych wartości niż grupy elektrodonorowe.

Tabela 5. Nachylenie (kJ/mol) i współczynniki korelacji (r) dla zależności między energią oddziaływania i stałymi podstawnikowymi [23]

Metoda	X-C ₆ H ₄ -OH ^a	X-C ₆ H ₄ -F ^a	X-C ₆ H ₄ -NH ₂ ^a	X-C ₆ H ₄ -O ^b
HF/6-311++G**	3,7 ($r = 0,98$)	2,3 ($r = 0,96$)	4,2 ($r = 0,98$)	9,8 ($r = 0,98$)
MP2/6-31G*	3,0 ($r = 0,99$)	2,0 ($r = 0,96$)	3,8 ($r = 0,96$)	8,3 ($r = 0,99$)

* Względem stałych podstawnikowych σ_p .

^b Względem stałych podstawnikowych σ_p^- .

Tabela 6. Nachylenie (cm⁻¹) i współczynniki korelacji (r) dla zależności między przesunięciem częstości drgania wiązania C–H i stałymi podstawnikowymi. Tabela na podstawie [23]

Metoda	X-C ₆ H ₄ -OH ^a	X-C ₆ H ₄ -F ^a	X-C ₆ H ₄ -NH ₂ ^a	X-C ₆ H ₄ -O ^b
HF/6-311++G**	-5,2 ($r = 0,95$)	-10,7 ($r = 0,96$)	-8,0 ($r = 0,88$)	33,2 ($r = 0,99$)
MP2/6-31G*	-2,3 ($r = 0,92$)	-5,8 ($r = 0,95$)	-5,6 ($r = 0,94$)	65,5 ($r = 0,97$)

* Względem stałych podstawnikowych σ_p .

^b Względem stałych podstawnikowych σ_p^- .

Podobny obraz otrzymuje się dla kompleksów fluoroformu z *para* podstawionym fluorobenzenem oraz aniliną. Inaczej jednak przedstawia się sytuacja dla kompleksów fluoroformu z *para* podstawionymi fenolanami. Nachylenia dla przesunięć częstości mają dodatni, a nie ujemny, znak (+33,2 dla HF oraz +65,5 cm⁻¹ dla MP2) (Tab. 6). W przypadku tych kompleksów obserwuje się przesunięcia do niższych częstości, a zatem elektrodonorowe grupy powodują większe przesunięcie do niższych częstości niż grupy elektroakceptorowe.

Z powyższych danych wynika, że w przypadku „klasycznych” wiązań wodorowych, grupa elektrodonorowa zwiększa wartość tego przesunięcia w kierunku niższych częstości, natomiast w przypadku NKWW zwiększa ona wartość tego przesunięcia w kierunku wyższych częstości, powodując wzrost energii oddziaływania międzymolekularnego w obu przypadkach. Można zatem powiedzieć, że przyczyną pogłębienia efektu przesunięcia częstości w określonym kierunku jest wzrost gęstości elektronowej na akceptorowym atomie wiązania $X-H\cdots Y$, związany z „tłoczeniem” elektronów przez grupę elektrodonorową w pozycji *para* aromatycznego pierścienia.

Obserwowane efekty można również próbować objaśnić za pomocą modelu przeniesienia ładunku. W przypadku kompleksu fluorofornu z *para* elektrodonorowo podstawionym fenolanem wzrost przesunięcia częstości drgania wiązania C–H do niższych wartości (*red shift*) można tłumaczyć większym przeniesieniem ładunku z ujemnie naładowanego akceptorowego atomu tlenu na antywiązący orbital σ^* donorowego wiązania C–H. W przypadku natomiast kompleksów z NKWW, wzrost przesunięcia spowodowany obecnością elektrodonorowego podstawnika w pozycji *para* może być, zgodnie z modelem Hobzy [1, 2, 13], spowodowany większym transferem gęstości elektronowej od akceptora do bardziej odległych elektroujemnych atomów cząsteczki donorowej (np. atomów fluoru w CF_3H).

Z podaną wyżej interpretacją nie zgadzają się jednak Fan i in. [23], odwołując się do wyników obliczeń, w których pokazano, że w niektórych przypadkach również efekty steryczne mogą powodować przesunięcie do wyższych częstości [26]. Fang i in. [26] wykonali obliczenia na różnych poziomach przybliżeń dla *cis* i *trans* konformerów $HN(CH_3)_3OH$, gdzie sprzężony układ wiązań podwójnych zapewnia płaską strukturę (Rys. 1). W izomerze *cis* (Rys. 1), w wyniku zbliżonej pozycji atomu wodoru grupy –CHNH do atomu tlenu grupy hydroksylowej, może powstać wewnątrz-molekularne wiązanie wodorowe typu $N-H\cdots O$. Charakteryzuje się ono przesunięciem częstości drgania wiązania N–H do wyższych wartości oraz skróceniem długości tego wiązania [26]. Natura tego wiązania powinna być dość prosta, ponieważ efekt przesunięcia do wyższych częstości pojawia się już w obliczeniach półempirycznych. Jednocześnie, z uwagi na brak silnie elektroujemnych grup lub atomów po stronie donora protonu, autorzy pracy odrzucili możliwość przeniesienia ładunku jako kierującej siły powodującej omawiane przesunięcie [26]. W wyniku płaskości układu, w izomerze z wewnątrz-molekularnym wiązaniem wodorowym dochodzi do „ściśnięcia” atomu wodoru uczestniczącego w tym wiązaniu. W konsekwencji, odległość $H\cdots O$ jest mniejsza niż w modelowym układzie bez oddziaływań, a odpychające oddziaływanie pomiędzy wiązaniem N–H oraz atomem tlenu powoduje skrócenie wiązania N–H [26].

Rysunek 1. Konformacje *cis* i *trans* cząsteczki $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

Podstawowa rola efektów sterycznych w omawianym układzie została poparta podobnymi obliczeniami dla układów, w których wiązanie $\text{C}=\text{C}$ zostało wysyczone atomami wodoru (Rys. 2). Wobec braku niekorzystnych oddziaływań sterycznych (układ *cis* może, bez dużego nakładu energii, wygiąć się poza płaszczyznę cząsteczki), znika efekt kompresji wiązania $\text{N}-\text{H}$ i przesunięcie częstości drgania tego wiązania w kierunku wyższych wartości nie jest obserwowane [26]. Niekorzystne dla wiązania wodorowego oddziaływanie steryczne przejawia się także w różnicach energetycznych pomiędzy izomerami *cis* (z wiązaniem wodorowym) oraz *trans* dla układów z i bez wiązania $\text{C}=\text{C}$. W przypadku pierwszego układu obliczona na poziomie MP2/6-311++G^{**} różnica energetyczna wynosi 10,8 kJ/mol, podczas gdy dla układu drugiego aż 19,4 kcal/mol. Zmniejszenie korzyści energetycznej, które wynikałoby z obecności wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w przypadku pierwszego układu, może właśnie być spowodowane niekorzystnym oddziaływaniem sterycznym pomiędzy NH i atomem tlenu.

Rysunek 2. Układy otrzymane z konformerów *cis* i *trans* $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ przez wysycenie atomami wodoru wiązania $\text{C}=\text{C}$ (por. Rys. 1)

Powyższy przykład pokazuje, że model powstawania niekonwencjonalnych wiązań wodorowych zaproponowany przez Hobzę [1, 2, 13] nie jest kompletny, ponieważ, przynajmniej w niektórych przypadkach, także obecność efektów sterycznych może powodować przesunięcie częstości w kierunku wyższych wartości. Odwołując się do podanego przykładu oraz do wyników własnych obliczeń dotyczących kompleksów fluororoformu z *para* podstawionym fenolem, aniliną, fluorobenzenem oraz fenolanem [23], Fan i in. zaproponowali alternatywny mechanizm powstawania przesunięć do wyższych wartości, oparty na oddziaływaniach elektro-

statycznych. Oprócz przyciągającego oddziaływania pomiędzy protonem i jego akceptorem (tj. oddziaływaniem $H\cdots Y$), pod uwagę trzeba wziąć także oddziaływanie pomiędzy atomem węgla wiązania donorowego i akceptorem Y (tj. oddziaływanie $C\cdots Y$). Takie oddziaływanie powinno być istotne, z uwagi na duży ładunek dodatni rozważanego atomu węgla, wynikający z silnej polaryzacji wewnątrzcząsteczkowej [23]. W wyniku przyciągającego oddziaływania pomiędzy atomem węgla fluorofornu i atomem akceptorowym dochodzi do „ściśnięcia” atomu wodoru uczestniczącego w wiązaniu wodorowym $C-H\cdots Y$. „Ściśnięty” atom wodoru poddany byłby w końcu odpychającemu oddziaływaniu Pauliego, co prowadziłoby do kompresji wiązania $C-H$, a zatem obserwowane byłoby przesunięcie częstości rozciągającego drgania wiązania $C-H$ do wyższych wartości [23].

Proponowany przez Fana i in. [23] mechanizm został poparty wyżej wspomnianą obserwacją, że efekty steryczne mogą powodować przesunięcie częstości do wyższych wartości [26]. Oznacza to, że do powstania przesunięcia częstości do wyższych wartości nie jest potrzebna obecność silnie elektroujemnych atomów bezpośrednio lub pośrednio połączonych z wiązaniem $X-H$. Decydującym czynnikiem miało by być najbliższe otoczenie donorowego wiązania $X-H$, które poprzez efekty steryczne (odpychanie Pauliego) może powodować jego kompresję.

Podany przez Fana i in. [23] mechanizm powstawania NKWW i efektów przez nie wywoływanych ma jednak kilka słabych punktów. Po pierwsze, jeżeli o wielkości przesunięcia decyduje, jak wiemy, wielkość skrócenia wiązania $X-H$, a skrócenie to z kolei jest uzależnione od oddziaływania $X\cdots Y$, to powinno one być tym większe, im większa jest gęstość elektronowa na akceptorze protonu. Pojawia się więc pytanie, dlaczego w przypadku kompleksu fluorofornu z fenolanami posiadającymi elektrodonorowy podstawnik w pozycji *para*, nie dochodzi do obniżenia wartości przesunięcia do niższych wartości (wobec zmniejszonego wydłużenia wiązania $C-H$), ale do zwiększenia tego przesunięcia (np. dla *p*-aminofenolanu wartość przesunięcia obliczona metodą MP2 wynosi $-186,2\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy dla fenolanu $-171,9\text{ cm}^{-1}$). Fan i in. [23] jako wyjaśnienie podają, że w tym przypadku najprawdopodobniej przeniesienie ładunku na antywiązący orbital wiązania $C-H$ przezwycięża efekt związany z przyciągającym oddziaływaniem $C\cdots O$. Teoria o międzymolekularnym przeniesieniu ładunku zostaje zatem przez nich [23] odrzucona nie do końca. Po drugie, przyciągające oddziaływanie pomiędzy akceptorem protonu (Y) oraz atomem X z wiązania donorowego wydaje się mieć znikomy wpływ na tworzenie międzymolekularnego wiązania wodorowego, gdyż wiązania te wykazują dużą kierunkowość.

Proponowany mechanizm, został następnie sformułowany nieco bardziej precyzyjnie przez Li, Liu i Schlegela [6]. Zgodnie z tym sformułowaniem o kierunku przesunięcia częstości wiązania $X-H$ decydować miała równowaga pomiędzy przyciąganiem elektrostatycznym a odpychaniem Pauliego. Dodatkowo efekt wydłużenia wiązania donorowego $X-H$ jest wzmocniony oddziaływaniem orbitali akceptora i donora [6]. Wyjaśnia to jednocześnie większy stopień przeniesienia gęstości

elektronowej obserwowany podczas tworzenia się kompleksów z klasycznym wiązaniem wodorowym.

Wydaje się, że oddziaływania elektrostatyczne w połączeniu z analizą zmian polaryzacji i efektami CT dają już pewien obraz zróżnicowania klasycznych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych. Jest to jednak obraz niepełny i wymaga dalszego rozwinięcia.

PODSUMOWANIE

Bogaty materiał doświadczalny i obliczeniowy na temat niekonwencjonalnych, tj. z przesunięciem częstości drgania rozciągającego wiązania donorowego X–H do wyższych wartości, wiązań wodorowych wskazuje na główny udział oddziaływań elektrostatycznych, wspomaganych międzymolekularnym przeniesieniem ładunku od akceptora do donora protonu. W przypadku klasycznych wiązań wodorowych wydłużenie donorowego wiązania X–H można tłumaczyć wzrostem udziału konfiguracji wzbudzonej, który wynika z częściowego obsadzenia antywiążącego orbitalu σ^* tego wiązania. Dla niekonwencjonalnych wiązań wodorowych sytuacja wydaje się być inna.

W przeciwieństwie do klasycznych wiązań wodorowych, gęstość elektronowa nie jest przenoszona poprzez obsadzenie antywiążącego orbitalu σ^* donorowego wiązania X–H, ale raczej głównie do bardziej odległych obszarów cząsteczki donorowej. Przeniesienie to powoduje reorganizację gęstości elektronowej w obrębie cząsteczki donorowej oraz zmiany geometryczne prowadzące do skrócenia wiązania X–H i przesunięcia częstości jego drgania do wyższych wartości. Opisywany proces przesunięcia częstości do wyższych wartości można więc określić jako dwuetapowy.

Z powodu prostego mechanizmu oddziaływań w przypadku KWW można otrzymać wiele związków pomiędzy zarówno wartością wydłużenia wiązania X–H, jak i wielkością przesunięcia częstości i energią oddziaływania międzymolekularnego. Takie zależności nie istnieją w przypadku omawianych tu NKWW. Jest to efektem wielokierunkowości transferu gęstości elektronowej (oprócz przeniesienia ładunku do odległych obszarów cząsteczki donorowej, część ładunku zostaje także przeniesiona na antywiązący orbital σ^* wiązania donorowego). Inne kierunki przeniesienia ładunku w klasycznym i niekonwencjonalnym wiązaniu wodorowym są także odzwierciedlone innymi obszarami głównych zmian geometrycznych w obu typach wiązań.

Obok podkreślanego wielokrotnie podstawowego znaczenia oddziaływań elektrostatycznych oraz przeniesienia ładunku, nie mogą być zanedbane również inne wkłady do energii oddziaływania międzymolekularnego. Energia wymienna związana z oddziaływaniami sterycznymi, jak również, choć może w mniejszym stopniu, polaryzacja oraz dyspersja, mogą pełnić ważną rolę. Ich wpływ na kierunek

odpowiednich przesunięć częstości jest tu jednak mniej jasny i wymaga dalszych badań. Warto wspomnieć, że wartości odpowiednich wkładów do energii oddziaływania są podobne zarówno dla kompleksów z klasycznym, jak i NKWW. Pod tym względem nie ma istotnego rozróżnienia pomiędzy tymi dwoma typami oddziaływań. Przesunięcia częstości drgania wiązania X–H do wyższych wartości mogą być raczej „przypadkowym” wynikiem braku wolnej pary elektronowej na atomie X (jak to ma miejsce np. dla N lub O). Utrudnia to przyjęcie gęstości elektronowej w obrębie wiązania X–H. W przypadku kompleksów z niekonwencjonalnym wiązaniem wodorowym preferowane skrócenie tego wiązania, a nie jego wydłużenie wynika także z faktu, że taka kompresja powoduje wzrost momentu dipolowego cząsteczki donorowej. Ma to istotne znaczenie w oddziaływaniach międzymolekularnych. Niekoniecznie jednak musi to powodować wzrost oddziaływania elektrostatycznego. Możliwa jest także interpretacja alternatywna, podług której zmiana zachodząca w długości wiązania X–H jest wynikowym rezultatem współistnienia przeciwnych sił. Jedne dążą do jego wydłużenia, podczas gdy inne do jego skrócenia.

W artykule tym przedstawiono różne próby jednoczesnej interpretacji efektów oddziaływań w KWW i NKWW. Proponowane dotychczas modele dalekie są od doskonałości. Liczyć należy, iż tematyka ta cieszyć się będzie nadal zainteresowaniem zarówno pod względem doświadczalnym, jak też pod względem teoretycznym.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [2] P. Hobza, Z. Havlas, *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 325.
- [3] H. Ratajczak, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 3000.
- [4] E. Cubero, M. Orozco, P. Hobza, F. J. Luque, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6394.
- [5] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9411.
- [6] X. Li, L. Liu, H.B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9639.
- [7] P. Hobza, V. Špirko, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 15, 2501.
- [8] P. Hobza, V. Špirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**, 180.
- [9] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1236.
- [10] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, 1976, **10**, 325.
- [11] M. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1316.
- [12] B. Reimann, K. Buchhold, S. Vaupel, B. Brutschy, Z. Havlas, V. Špirko, P. Hobza, *J. Phys. Chem.*, 2001, **105**, 23, 5560.
- [13] B.J. van der Veken, W.A. Herrebout, R. Szostak, D.N. Shchepkin, Z. Havlas, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12290.
- [14] P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 2555.
- [15] S. Scheiner, *Hydrogen bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press: New York 1997.
- [16] P. Hobza, R. Zahradnik, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 871.

- [17] P. Hobza, Z. Havlas, Chem. Phys. Lett., 1999, **303**, 447.
- [18] A. Lignell, L. Khriachtchev, M. Pettersson, M. Räsänen, J. Chem. Phys., 2002, **117**, 3, 961.
- [19] S.A.C. McDowell, J. Chem. Phys., 2003, **118**, 16, 7283.
- [20] S.A.C. McDowell, J. Mol. Struct.(Theochem), 2003, **625**, 243.
- [21] S.A.C. McDowell, Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, **5**, 808.
- [22] K. Hermansson, J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 4695.
- [23] J.-M. Fan, L. Liu, Q.-X. Guo, Chem. Phys. Lett., 2002, **365**, 464.
- [24] H.A. Staab, *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*, PWN: Warszawa 1966.
- [25] R. Chen, K.-C. Zhang, L. Liu, X.-S. Li, Q.-X. Guo, Chem. Phys. Lett., 2001, **338**, 61.
- [26] Y. Fang, J.-M. Fan, L. Liu, X.-S. Li, Q.-X. Guo, Chem. Lett., 2002, 116.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 kwietnia 2004

**MECHANIZM I KINETYKA WYCHWYTU
ELEKTRONU PRZEZ HALOETANY**
THE MECHANISM AND KINETICS OF ELECTRON
CAPTURE BY HALOETHANES

**Janina Kopyra, Wiesława Barszczewska,
Iwona Szamrej**

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

Abstract
Wstęp
Metody badawcze
1. Metoda eksperymentalna
2. Metody obliczeniowe
Omówienie wyników
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Iwona Szamrej od ukończenia w 1972 roku studiów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pracuje w Instytucie Chemii Akademii Podlaskiej w Siedlcach. Jej zainteresowania koncentrują się wokół problemów związanych z chemią radiacyjną gazów. W 1976 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych (Wydział Chemii UW). W 1988 – stopień doktora habilitowanego w zakresie chemii fizycznej i teoretycznej (Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej).

Dr hab. I. Szamrej (od 1993 roku profesor nadzwyczajny Akademii Podlaskiej) zajmuje się badaniami mechanizmu i kinetyki procesów przebiegających z udziałem elektronów w fazie gazowej. Wyniki tych badań udowodniły udział kompleksów van der Waalsa w procesach wychwytu elektronu. Ostatnie prace dr hab. I. Szamrej związane są z próbami powiązania struktury cząsteczek z ich zdolnością do tworzenia jonów ujemnych.



Dr Wiesława Barszczewska ukończyła w 1989 roku studia na Wydziale Chemiczno-Matematycznym, kierunku chemia Wyższej Szkoły Rolniczo-Pedagogicznej w Siedlcach (obecnie Akademia Podlaska). Od ukończenia studiów pracuje w Instytucie Chemii AP, w Katedrze Chemii Fizycznej, najpierw na stanowisku asystenta, a obecnie na stanowisku adiunkta. W roku 1997 uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej.

Jej zainteresowania naukowe łączą się ze sferą zagadnień związanych z oddziaływaniem niskoenergetycznych elektronów w fazie gazowej. Dr Wiesława Barszczewska zajmuje się badaniami dotyczącymi procesów wychwytu elektronu przez halogenopochodne alkanów, a w szczególności kinetyką i mechanizmem tych procesów.



Dr Janina Kopyra ukończyła studia w roku 1995 na Wydziale Chemiczno-Matematycznym Wyższej Szkoły Rolniczo-Pedagogicznej w Siedlcach (obecnie Akademia Podlaska). W 2003 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Nauk Ścisłych Akademii Podlaskiej w Siedlcach.

Dr Janina Kopyra zajmuje się badaniami mechanizmu i kinetyki procesów wychwytu niskoenergetycznych elektronów przez halogenopochodne węglowodorów nasyconych w fazie gazowej. Ostatnie jej prace dotyczą próby powiązania kinetyki procesu wychwytu elektronu ze strukturą cząsteczki.

ABSTRACT

This review is a continuation of our effort to measure systematically the rate constants for thermal electron capture by bromo-, chloro- and fluoroethans in the mixtures with carbon dioxide using the electron swarm method. All the experimental data show that only two-body reactions occur. The linear dependence of the rate constants ($\log k$) on the electron polarizabilities of the attaching center has been found.

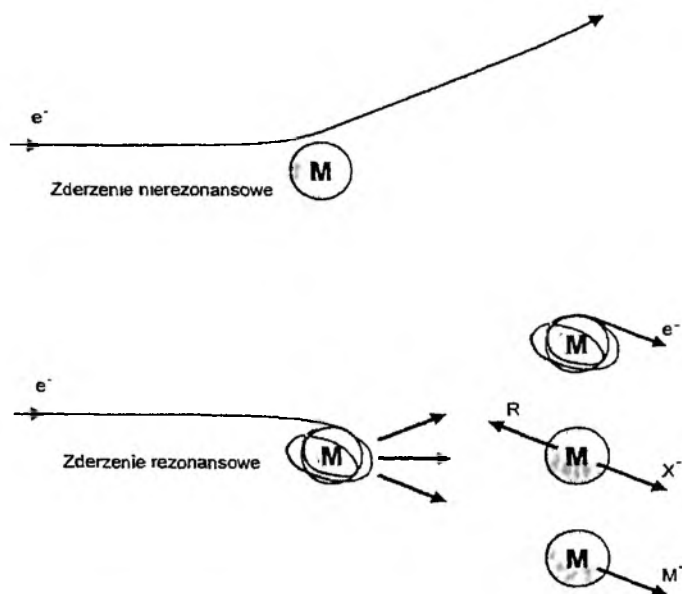
Theoretical analysis using PM3 semiempirical method with a commercial HyperChem program were performed and the structure of neutral molecule and its negative ion has been calculated. These results have been compared with the molecular characteristics and thermal electron capture rate constants.

WSTĘP

Intensywny rozwój badań szerokiego spektrum procesów związanych z oddziaływaniami niskoenergetycznych elektronów z cząsteczkami, poprzez swoją interdyscyplinarną naturę łączy wysiłki wielu środowisk naukowych w tym chemików, fizyków i biologów. Badania te doprowadziły do znacznego rozszerzenia i pogłębienia wiedzy jak również umożliwiły jej praktyczne wykorzystanie w wielu fundamentalnych obszarach technologii, energetyki, inżynierii chemicznej, radiochemii i biologii. W ostatnich latach badania te koncentrują się w trzech kierunkach: fizyka plazmy, związki biologicznie czynne oraz chemia atmosfery.

Rozważając oddziaływania izolowanej cząsteczki w fazie gazowej z elektronami o zdefiniowanej, ale jednak zmiennej energii, możemy podzielić je na dwie główne grupy: zderzenia nierezonansowe oraz zderzenia rezonansowe prowadzące do powstania jonu ujemnego [1–7].

W przypadku zderzeń nierezonansowych elektron nie jest przyłączany do cząsteczki, lecz zbliża się do niej na odległość zderzenia, czego efektem może być ewentualne zboczenie z pierwotnego toru (Rys. 1). Jeżeli na skutek tego procesu energia elektronu pozostaje niezmienną, mamy do czynienia ze zderzeniem sprężystym. Jeśli jednak elektron traci energię powodując wzbudzenie wewnętrznych stopni swobody cząsteczki zderzenie jest zderzeniem niesprężystym.



Rysunek 1. Schematyczna ilustracja zderzenia nierezonansowego i rezonansowego

Zderzenie rezonansowe ma miejsce wówczas, gdy oddziaływujący z cząsteczką elektron jest przez nią pułapowany przez czas znacząco dłuższy niż czas same-

go zderzenia [4, 8–11]. Następuje wówczas przejście elektronu i cząsteczki ze stanu kontinuum ($M + e$), w którym oba indywidua znajdują się w nieskończonej odległości od siebie, do stanu dyskretnego jonu cząsteczkowego M^- (reakcja 1).

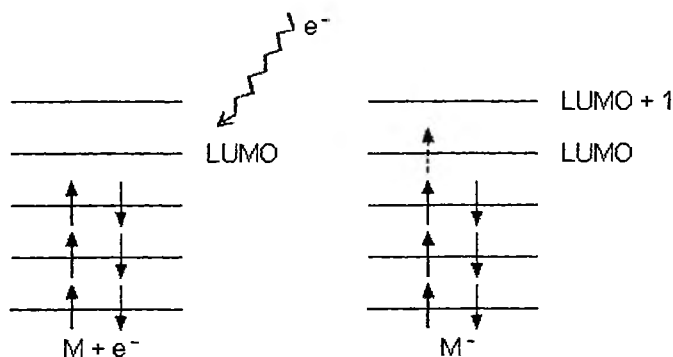


Powstanie takiego jonu możliwe jest tylko wtedy, gdy energia elektronu jest równa różnicy pomiędzy energią przejściowego jonu ujemnego a energią cząsteczki obojętnej. Jest to proces rezonansowy a powstający jon molekularny jest nazywany rezonansowym i/lub przejściowym jonem ujemnym. Czas życia przejściowego jonu ujemnego zmienia się w bardzo szerokim zakresie zależnie od energii przejścia rezonansowego i rozmiarów cząsteczki. Może się on różnić nawet o kilka rzędów wielkości począwszy od czasów bardzo krótkich, porównywalnych do czasu oscylacji (10^{-14} s) [12–15], do czasów rzędu μ s [16–19].

Istnieją cztery podstawowe mechanizmy prowadzące do powstania rezonansowego jonu ujemnego:

- rezonans kształtu [20–24],
- rdzeniowo wzbudzony rezonans kształtu [16, 25],
- elektronowo wzbudzony rezonans Feshbacha [10, 19],
- oscylacyjnie wzbudzony rezonans Feshbacha [10, 19, 26–28].

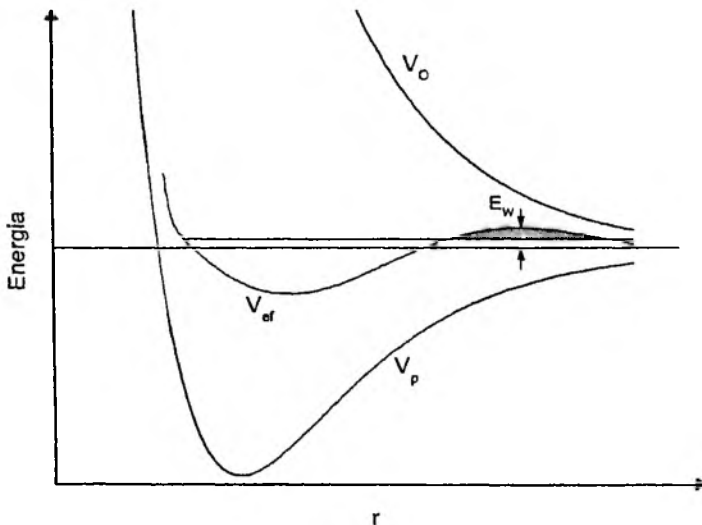
Rezonans kształtu ma miejsce wówczas, kiedy wychwytywany elektron zajmuje najniższy wolny orbital molekularny (LUMO) cząsteczki, zwykle będący orbitalem antywiążącym, nie wpływając na konfigurację pozostałych elektronów (Rys. 2).



Rysunek 2. Schemat ilustrujący obsadzenie elektronów orbitalu molekularnego w przypadku rezonansu kształtu

W przypadku tego typu rezonansu niskoenergetyczny elektron ($\sim 0-4$ eV) pułapkowany jest w studni potencjału, która powstaje na skutek wzajemnego oddziaływania tegoż elektronu i znajdującej się w stanie podstawowym cząsteczki

obojętnej. Bariera potencjału (V_{ef} , Rys. 3) pojawia się jako kombinacja potencjału przyciągania ($V_p = -\alpha e^2/2r^4$, gdzie r jest odległością pomiędzy elektronem i cząsteczką zaś α – polaryzowalnością cząsteczki) pomiędzy cząsteczką obojętną i elektronem oraz potencjału odpychania ($V_o = \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$, m – masa elektronu) będącego efektem ruchu obu indywiduów względem siebie. Potencjał odpychania zmienia się ze zmianą $l(l+1)/2r$, gdzie l jest orbitalną liczbą kwantową. Ponieważ krzywa energii potencjalnej jonu ujemnego w przypadku rezonansu kształtu leży powyżej krzywej energii dla cząsteczki obojętnej, jon rezonansowy jest jonom krótkożyłowym ($\sim 10^{-15}$ – 10^{-10} s) i z łatwością ulega autojonizacji powracając do stanu pierwotnego – cząsteczka w stanie podstawowym i wolny elektron. Zanik jonu jest efektem przeniknięcia elektronu przez barierę potencjału, a czas życia jonu ze względu na autojonizację, τ_j , jest funkcją liniowych wymiarów bariery potencjału oraz wewnętrznej energii jonu. Jeśli bariera potencjału jest dostatecznie wysoka wówczas przejściowy jon dysocjuje na fragmenty: ujemny i obojętny.

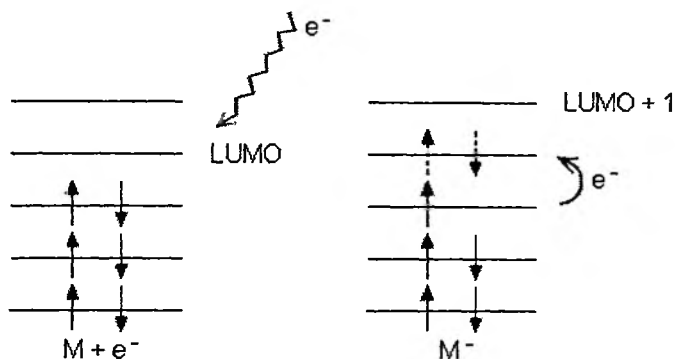


Rysunek 3. Schemat ilustrujący proces pułapkowania elektronu w jamie potencjału (E_w – energia wiązania elektronu przez cząsteczkę)

W przypadku **rdzeniowo wzbudzonego rezonansu kształtu** elektron również zajmuje najniższy wolny orbital molekularny. Proces jest jednak ściśle związany ze wzbudzeniem jednego z elektronów walencyjnych cząsteczki. W konsekwencji normalnie pusty orbital molekularny zajmowany jest przez dwa elektrony (Rys. 4).

Mechanizm powstawania przejściowego jonu ujemnego jest taki sam jak w rezonansie kształtu. Potencjał oddziaływania pojawia się na skutek wzajemnego przyciągania pomiędzy elektronem i w tym przypadku elektronowo wzbudzoną cząsteczką. Wielkość bariery potencjału, jak poprzednio, jest silnie związana z wartoś-

cią orbitalnej liczby kwantowej zajmowanego orbitalu cząsteczki wzbudzonej. W tym przypadku jednak zajmowany jest raczej orbital p, d bądź f nie zaś orbital s, jak to ma miejsce w rezonansie kształtu, kiedy elektron zbliża się w kierunku centrum cząsteczki obojętnej.



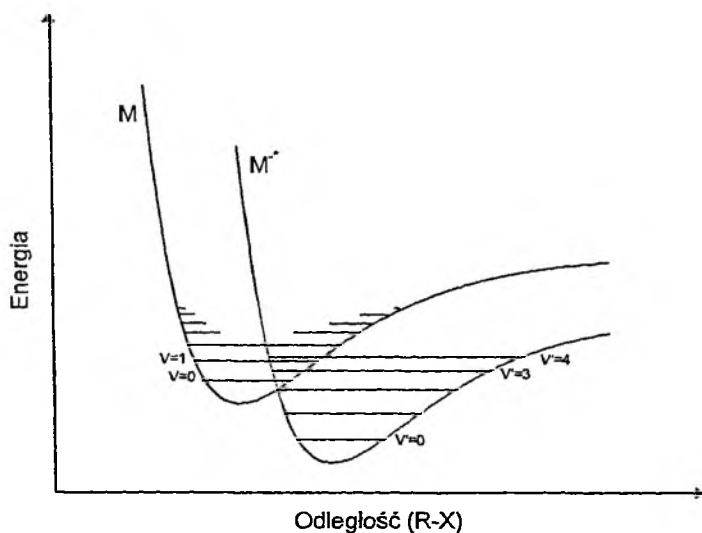
Rysunek 4. Schemat ilustrujący obsadzenie elektronów orbitalu molekularnego w przypadku rdzeniowo wzbudzonego rezonansu kształtu

Elektronowo wzbudzony rezonans Feshbacha jest podobny do rdzeniowo wzbudzonego rezonansu kształtu, ale powstający jon rezonansowy energetycznie leży poniżej stanu cząsteczki macierzystej. Również w tym wypadku elektron traci swoją energię na wzbudzenie elektronowe cząsteczki i zostaje zatrzymany w jej polu. Tutaj jednak nie pojawia się tzw. potencjał efektywny pułapkujący elektron. Ponieważ jądra wzbudzonych cząsteczek są słabiej ekranowane, dlatego przelatujący elektron oddziałuje z ładunkiem dodatnim jądra. Jeśli potencjał oddziaływania jest wystarczający, aby utworzyć wiązanie, elektron zostaje przechwycony przez cząsteczkę. Zasób energii pułpowanego elektronu jest niewystarczający, aby zaszła autojonizacja, dlatego proces ten praktycznie nie przebiega, chyba że wzbudzony elektron walencyjny cząsteczki obojętnej powróci na pierwotny orbital – ale wówczas mamy do czynienia z rezonansem kształtu. Oznacza to, że aby zaszła autojonizacja elektron musi odzyskać utraconą energię i osiągnąć odpowiedni jej poziom umożliwiający jego emisję.

Stan energetyczny jonu rezonansowego leży poniżej odpowiadającej mu krzywej wzbudzonej cząsteczki obojętnej, ale powyżej stanu podstawowego tej cząsteczki. Tak jak w przypadku rezonansu kształtu może on zanikać poprzez autojonizację lub, jeśli jest to energetycznie możliwe, poprzez dysocjację. Gdy przejściowy jon zajmuje poziom oscylacyjny v' o energii poniżej poziomu $v = 0$ odpowiadającej mu wzbudzonej cząsteczki obojętnej, jego zanik poprzez autojonizację jest energetycznie niemożliwy. W takim przypadku czas życia jonu jest długi, ponieważ, mimo iż jon może dysocjować na stabilne fragmenty, proces ten jest powolny, przebiega bowiem ze zmianą geometrii cząsteczki.

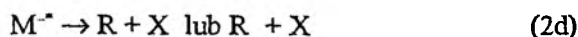
Oscylacyjnie wzbudzony rezonans Feshbacha wcześniej zwany jądrowo wzbudzonym rezonansem Feshbacha [29–31] ma miejsce wtedy, gdy elektron przekazuje swoją energię kinetyczną na wzbudzenie oscylacyjne cząsteczki. Krzywa rezonansowego jonu ujemnego energetycznie leży poniżej krzywej cząsteczki obojętnej (Rys. 5). W takim przypadku możliwa jest stabilizacja przejściowego jonu prowadząca do utworzenia stabilnego macierzystego jonu ujemnego. W początkowym stadium tworzenia jonu macierzystego poziom oscylacyjny jonu rezonansowego v' leży na wysokości lub powyżej najniższego poziomu oscylacyjnego $v = 0$ cząsteczki obojętnej i tylko wówczas może zajść proces autojonizacji.

W przypadku procesów związanych z wychwytem elektronów termicznych w warunkach wysokociśnieniowych, a więc takich które są przedmiotem niniejszej pracy, główną rolę w tworzeniu jonów przejściowych odgrywa mechanizm Feshbacha.



Rysunek 5. Schemat obrazujący mechanizm oscylacyjnie wzbudzonego rezonansu Feshbacha

Powstały w wyniku oddziaływania niskoenergetycznego elektronu z izolowaną cząsteczką przejściowy jon ujemny ulega dalszym przekształceniom (reakcje 2a–2d):



Reakcja 2a przedstawia proces autojonizacji, w wyniku którego odtwarza się elektron i cząsteczka obojętna w stanie podstawowym lub wzbudzonej oscylacyjnie. Ma on miejsce wówczas, gdy czas życia jonu przejściowego jest zbyt krótki, aby M^* uległ stabilizacji, a ze względów energetycznych nie może on dysocjować na fragmenty. Reakcje 2b i 2c opisują proces stabilizacji prowadzący do powstania termodynamicznie stabilnego jonu macierzystego (możliwy tylko dla cząsteczek charakteryzujących się dodatnim powinowactwem elektronowym). Reakcja 2d jest reakcją dysocjacji na trwałe fragmenty: obojętny i obdarzony ładunkiem ujemnym (wychwyty dysocjacyjny).

Proces niedysocjatywnego zaniku jonu przejściowego (2b, 2c) ma miejsce wówczas, kiedy energie oddziaływujących z cząsteczką elektronów nie przekraczają kilku eV. W większości przypadków maksimum prawdopodobieństwa na powstanie macierzystego jonu ujemnego przypada na energię $\sim 0,0$ eV. Godnym uwagi wyjątkiem są fulereny, gdzie wychwyty elektronu przez C_{60} i C_{70} prowadzący do powstania macierzystych jonów ujemnych przebiega w niezwykle szerokim zakresie energii rozciągającym się od 0 eV do około 13 eV [32–34].

Stabilizacja radiacyjna przebiega w czasie rzędu 10^{-9} – 10^{-8} s [35], dlatego może odgrywać znaczącą rolę tylko wtedy, gdy czas życia jonu M^* jest długi ($>10^{-8}$ s), a prawdopodobieństwo stabilizacji zderzeniowej niewielkie (bardzo niskie ciśnienia), bądź też, jeśli jon M^* w wyniku wyświecenia nadmiaru energii ma możliwość przejść do wielu niżej leżących stanów oscylacyjnych, co jest możliwe w przypadku wychwyty elektronu przez duże cząsteczki [36–39]. Bardziej efektywnym sposobem stabilizacji jest stabilizacja zderzeniowa, i to zarówno w zderzeniu z cząsteczką tego samego rodzaju, jak i z cząsteczką gazu buforującego.

Zanik rezonansowego jonu ujemnego w procesie dysocjatywnym (reakcja 2d) zwykle obserwowany jest przy energiach wyższych niż termiczne. Jest to związane z koniecznością pokonania pewnego progu energetycznego umożliwiającego powstanie jonu rezonansowego. Aby nastąpił proces dysocjacji musi być on energetycznie dozwolony i prowadzi do stabilnych ujemnych jonów fragmentarycznych. Wychwyty dysocjacyjny jest typowym procesem charakterystycznym dla reakcji przebiegających w przedziale czasowym 10^{-14} – 10^{-12} s, zależnym od stanu energetycznego jonu przejściowego. W cząsteczkach wieloatomowych może przebiegać nie bezpośrednio wzdłuż krzywej odpychającej, ale pośrednio poprzez oscylacyjną predysocjację lub też poprzez przegrupowanie jonu rezonansowego poprzedzające dysocjację.

Reasumując, sposób zaniku wzbudzonego jonu ujemnego M^* zależy od jego czasu życia oraz stężenia i charakteru cząsteczek otaczającego go środowiska.

METODY BADAWCZE

1. METODA EKSPERYMENTALNA

Przedstawione w ramach niniejszej pracy wyniki badań uzyskano metodą obłoku elektronowego w impulsowej komorze jonizacyjnej. Komora jonizacyjna jako narzędzie do badania oddziaływania niskoenergetycznych elektronów z substancjami gazowymi wprowadzona przez Bortnera i Hursta [40] została zmodyfikowana w taki sposób, aby mogła służyć badaniom mechanizmu i kinetyki procesów wychwytu elektronów termicznych [41]. Obecnie ze względu na znaczną modernizację układu pomiarowego oraz wprowadzenie nowych metod matematycznej obróbki w znaczny sposób uproszczono matematyczny opis czasowej ewolucji sygnału. Z tego też powodu metoda ta zostanie omówiona bardziej szczegółowo.

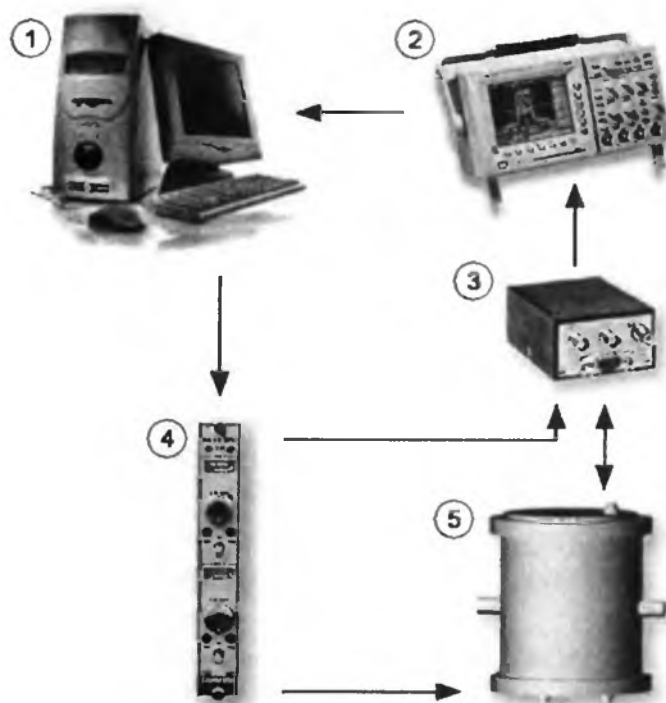
Polega ona na określaniu szybkości zaniku elektronów z dryfującego obłoku poruszającego się pod wpływem jednorodnego pola elektrycznego. Na drodze bezpośredniego pomiaru uzyskuje się wartość współczynnika wychwytu, α_w , oraz szybkości dryfu elektronów, W . Iloczyn współczynnika wychwytu i szybkości dryfu elektronów jest stałą szybkości reakcji wychwytu, k .

Podstawowym elementem układu pomiarowego (Rys. 6) jest impulsowa komora jonizacyjna, w której zachodzą badane procesy. Obłok elektronów generowany przez cząstkę α powstaje w płaszczyźnie źródła promieniowania. Pod wpływem jednorodnego pola elektrycznego, E , wytworzonego w przestrzeni międzyelektrodowej wędruje on do anody pokonując odległość d (≈ 2 cm). Szybkość dryfu, W , jest funkcją znormalizowanego stężeniem natężenia pola elektrycznego, E/N , gdzie N jest całkowitym stężeniem gazu znajdującego się w komorze. W przypadku elektronów o termicznym rozkładzie energii:

$$W = \mu_N \cdot E / N \quad (3)$$

gdzie μ_N jest znormalizowaną stężeniem ruchliwością elektronów termicznych wyrażoną w $V^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wprowadzenie do komory gazu wychwytyującego elektrony powoduje ich usuwanie z obłoku.

Impuls elektryczny powstały w wyniku detekcji elektronów na anodzie formowany jest przez przedwzmacniacz i rejestrowany w pamięci oscyloskopu skąd przesyłany jest do pamięci komputera. Przedwzmacniacz przekształca wejściowy sygnał pochodzący z elektrody zbierającej na wyjściowy impuls napięciowy (którego amplituda proporcjonalna jest do impulsu wejściowego) z czasem narastania mniejszym niż 35 ns. Eksponencjalny czas zaniku impulsu, t_1 , jest równy 46 μs . Elektrony pokonują odległość d w czasie t_0 w zakresie od 1–50 μs , w zależności od wielkości E/N .

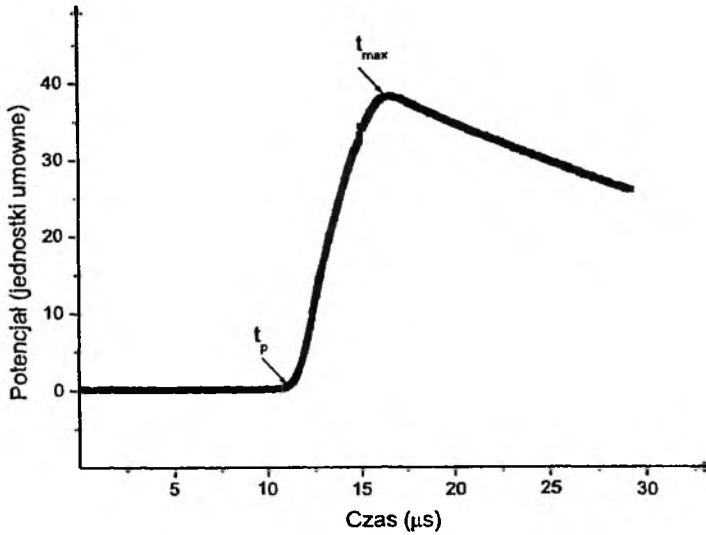


Rysunek 6. Schemat układu pomiarowego

1 – Komputer, 2 – Oscyloskop firmy Tektronix TDS 3052, 3 – Przedwzmacniacz model 2006 firmy Canberra-Packard, 4 – Podwójny zasilacz wysokiego napięcia model 3125 firmy Canberra-Packard, 5 – Impulsowa komora jonizacyjna

Ze względu na występujące szumy tła wynik otrzymany z matematycznego opisu zarejestrowanego impulsu nie jest zadowalający. W celu uzyskania wolnych od szumów i powtarzalnych rezultatów rejestrowanych jest kilkaset impulsów w identycznych warunkach pomiarowych. Odpowiedni program komputerowy synchronizuje początki czasów narastania impulsów, eliminuje impulsy podwójne (pojawiające się jako wynik statystycznej natury promieniowania α) oraz wygładza szumy przy założeniu, że są one statystycznie symetryczne. Tylko impulsy przygotowane tą drogą są sumowane i uśredniane. Końcowy efekt uśredniania 600 impulsów widoczny jest na Rys. 7.

Czas powstawania impulsu (t_p) jest równoznaczny z czasem emisji cząstki α jonizującej zawarty w komorze gaz, w wyniku czego powstają elektrony schładzane do niskich energii w procesach zderzeń z cząsteczkami środowiska, inaczej jest to czas uformowania obłoku elektronowego. Powstały obłok elektronowy przemieszcza się w kierunku elektrody zbierającej indukując zmianę potencjału.



Rysunek 7. Wynik uśrednienia 600 impulsów (opis w tekście)

t_{\max} jest czasem dotarcia obłoku elektronowego do elektrody zbierającej przy założeniu, że szybkość usuwania elektronów nie jest zbyt duża ($\sim 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Czas dryfu elektronów, t_o , jest więc różnicą pomiędzy czasem maksymalnym i początkowym:

$$t_o = t_{\max} - t_p \quad (4)$$

Łatwość określania czasu dryfu elektronów w różnych mieszaninach gazowych stanowi istotną zaletę tej metody i pozwala na wyznaczenie ich ruchliwości (μ_N) z prostej zależności:

$$\mu_N = (d/t_o) / (E/N) \quad (5)$$

gdzie d – odległość pomiędzy źródłem a anodą ($\sim 2 \text{ cm}$).

Obliczanie stałej szybkości procesu wychwytu elektronu opiera się na analizie kształtu impulsu napięciowego. Komplikacji przysparza fakt, że na przebieg obserwowanego wzrostu napięcia na anodzie mają wpływ dwa konkurencyjne procesy.

Pierwszym jest zmiana potencjału na elektrodzie zbierającej, $U(t)$, w czasie t . Zmiana napięcia spowodowana dryfem obłoku elektronów w mieszaninie zawierającej akceptor elektronów opisana jest równaniem:

$$U(t) = \frac{a}{k \cdot N_a \cdot t_o} \cdot [1 - \exp(-k \cdot N_a \cdot t)] \quad \text{dla } t \leq t_o \quad (6)$$

a – współczynnik proporcjonalności, t_o – czas dryfu, N_a – stężenie akceptora elektronów, k – stała szybkości procesu wychwytu.

Proces konkurencyjny polega na rozładowaniu potencjału elektrody przez układ RC przedwzmacniacza. Funkcja odpowiedzi przedwzmacniacza ma postać:

$$G(t) = b \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \quad (7)$$

b – współczynnik proporcjonalności, t_1 – stała czasowa.

Wielkość sygnału wychodzącego z przedwzmacniacza po czasie τ , $V(\tau)$, jest wynikiem obu tych zachodzących jednocześnie procesów. Prowadzi to do konieczności zastosowania równania całkowego opisującego zmianę potencjału elektrody w trakcie zbierania elektronów ($\tau < t_0$):

$$V(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{dU(t)}{dt} \cdot G(\tau - t) dt \quad (8)$$

Proces dalszego rozładowania elektrody po zakończeniu procesu wychwytu elektronów opisany jest równaniem:

$$V(\tau) = \int_0^{t_0} \frac{dU(t)}{dt} \cdot G(\tau - t) dt \quad (9)$$

Rozwiązaniem obu równań całkowych (8 i 9) są dwa wyrażenia opisujące zmiany potencjału anody w czasie procesu wychwytu elektronu przez domieszkę akceptora:

$$V(\tau) = \frac{A \cdot t_1}{t_0 \cdot (1 - k \cdot N_a \cdot t_1)} \cdot [\exp(-k \cdot N_a \cdot \tau) - \exp(-\tau/t_1)] \quad \text{dla } \tau \leq t_0 \quad (10)$$

oraz

$$V(\tau) = \frac{A \cdot t_1}{t_0 \cdot (k \cdot N_a \cdot t_1 - 1)} \cdot \{1 - \exp[-t_0 \cdot (k \cdot N_a \cdot t_1 - 1)/t_1]\} \cdot \exp(-\tau/t_1) \quad (11)$$

dla $\tau \leq t_0$

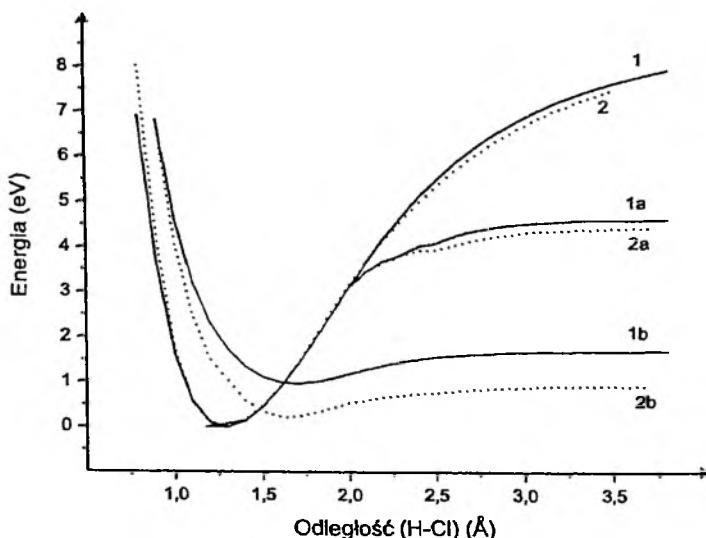
gdzie: $A = a \times b$

Okazało się, że powyższe równania nie odzwierciedlają w sposób idealny procesów zachodzących w komorze jonizacyjnej. Dowodów na to dostarczyły pomiary testowe wykonane w czystym gazie nośnym, dla którego stała szybkości procesu wychwytu elektronu powinna wynosić 0. W rzeczywistości otrzymano wartość różną od zera i dlatego w programie obliczeniowym wprowadzono poprawkę określoną w procesie kalibracji.

2. METODY OBLICZENIOWE

Istnieje kilka metod półempirycznych, które pozwalają na przybliżone obliczenia teoretyczne, m.in. metody AM1 i PM3 zawarte w pakiecie HyperChem. Oparte są one na ogólnym aparacie teoretycznym chemii kwantowej, ale wprowadzają znaczne uproszczenia rachunkowe i zastępują parametrami empirycznymi wiele całek w bazie orbitali atomowych. Mimo, iż oczywistą wadą tych metod jest pewien subiektywizm wynikający z przyjętej interpretacji podczas wyznaczania tych parametrów w przeciwieństwie do metod *ab initio*, umożliwiają one wykonanie szybkich obliczeń nawet dla bardzo dużych układów molekularnych. Dlatego też ich stosowanie jest bardzo wygodne, szczególnie w przypadku prowadzenia analiz porównawczych.

Metody półempiryczne pozwalają dokonywać obliczeń w przybliżeniu jednoelektronowym i z korelacją elektronów nazywaną metodą oddziaływania konfiguracji. Każdemu z elektronów przyporządkowana jest oddzielna jednoelektronowa funkcja falowa, czyli oddzielny spinorbital. Podstawą metod stosujących przybliżenie jednoelektronowe jest model cząstek niezależnych, w których każda cząstka (elektron) porusza się niezależnie od pozostałych. W rzeczywistości, z powodu odpychania kulombowskiego, elektrony nie poruszają się niezależnie i stan każdego z nich zależy od aktualnego, nie uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów. Elektrony „unikają się” wzajemnie i „starają się” przebywać jak najdalej od siebie, gdyż wtedy całkowita energia jest najniższa. Ruchy elektronów w układzie wieloelektronowym nie są wobec tego niezależne, lecz skorelowane.



Rysunek 8. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki HCl: 1 i 1a – wyznaczone metodą AM1 bez uwzględnienia i z uwzględnieniem oddziaływania konfiguracyjnego, 2 i 2a – wyznaczone metodą PM3 bez uwzględnienia i z uwzględnieniem oddziaływania konfiguracyjnego, 1b i 2b – krzywe dla jonów wyznaczone metodami AM1 i PM3 odpowiednio

W przybliżeniu jednoelektronowym występowanie korelacji elektronów nie jest uwzględniane a błąd, jaki popełniany jest przy obliczaniu energii całkowitej cząsteczki lub też energii wiązań nosi nazwę energii korelacji, natomiast przybliżenie oddziaływania konfiguracji uwzględnia ten efekt. W celu weryfikacji przydatności wspomnianych metod (AM1 i PM3) wykonano obliczenia dla prostej cząsteczki dwuatomowej HCl i jonu HCl⁻ (Rys. 8).

W metodach półempirycznych wyznacza się strukturę cząsteczki (lub jonu) odpowiadającą minimum jej całkowitej energii elektronowej. W cząsteczce dwuatomowej uzyskuje się w ten sposób równowagową długość wiązania i odpowiadającą jej energię. Następnie zadaje się określoną długość wiązania i oblicza metodą pojedynczego punktu odpowiadającą jej całkowitą energię elektronową. Po odjęciu energii odpowiadającej położeniu równowagowemu uzyskuje się krzywą energii potencjalnej (np. krzywa 2a na Rys. 8). Energia asymptoty powinna odpowiadać doświadczalnej energii wiązania.

Po przeprowadzeniu analogicznych obliczeń dla jonu i odjęciu energii elektronowej odpowiadającej równowagowej strukturze cząsteczki uzyskuje się krzywą energii potencjalnej jonu (np. krzywa 2b na Rys. 8) odniesioną do energii cząsteczki. Energia minimum na krzywej energii potencjalnej wzięta z przeciwnym znakiem nosi nazwę adiabaticznego powinowactwa elektronowego cząsteczki (EA), a różnica między asymptotami dla cząsteczki i jonu powinna być równa powinowactwu elektronowemu jonu atomowego powstającego w wyniku dysocjacji macierzystego jonu przejściowego, w tym przypadku Cl⁻. Energia odpowiadająca punktowi przecięcia krzywych energii potencjalnej cząsteczki i jonu odpowiada energii aktywacji procesu powstawania jonu ujemnego.

Tabela 1. Porównanie wyników obliczeń długości i energii wiązania w cząsteczce HCl z danymi eksperymentalnymi

HCl	Długość wiązania (Å)		Energia wiązania z korelacją (eV)		Energia wiązania bez korelacji (eV)		Powinowactwo atomu Cl z korelacją (eV)	
	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1
Obliczone	1,27	1,28	4,39	4,58	7,9	8,0	3,5	2,9
Dane doświadczalne	1,27 [42]		4,47 [43]				3,62 [43]	

Jak widać (Tab. 1) najlepszą zgodność wszystkich parametrów z doświadczeniem uzyskano stosując metodę PM3 z przybliżeniem oddziaływania konfiguracji i dlatego dalsze obliczenia prowadzono tą metodą, tym bardziej, że w stosowanej wersji HyperChem baza danych dla przybliżenia AM1 z korelacją nie zawiera bazy danych dla bromu.

Krzywa Morse'a, opisująca zależność energii potencjalnej cząsteczki dwuatomowej od odległości międzyjądrowej, wyraża się równaniem:

$$U(q) = D_e \cdot (1 - e^{-\beta q})^2 \quad (12)$$

gdzie $q = R - R_e$ jest zmianą długości wiązania w stosunku do długości w stanie równowagi, D_e zaś jest energią dysocjacji mierzoną względem energii cząsteczki w stanie równowagi, tzn. względem minimum energii potencjalnej, przez które przechodzi krzywa. Wielkość β jest stała dla danej cząsteczki i można przyjąć, że określa szerokość lub krzywiznę jamy potencjału. Można ją wyznaczyć z danych spektroskopowych. Krzywe przedstawione dla cząsteczki HCl można dobrze przybliżyć krzywą Morse'a w obszarze energii do około 2,5 eV, w którym następuje wychwyty elektronu.

W przypadku cząsteczek wieloatomowych wyznaczenie równowagowej struktury cząsteczki czy jonu oznacza określenie zarówno długości wszystkich wiązań, jak i kątów między nimi. Krzywa energii potencjalnej dla danego wiązania może być zatem określona przy założeniu zachowania struktury pozostałej części cząsteczki przy zmianie długości danego wiązania. Wychwyty elektronu w takiej cząsteczce powoduje oprócz zmian opisanych przy rozważaniu cząsteczki HCl także zmianę kątów między wiązaniami. Dlatego też obliczone wielkości dla takich cząsteczek odbiegają od danych wyznaczonych w eksperymencie. Zresztą i dane doświadczalne nie są wyznaczone ze zbyt dobrą dokładnością. Zmiany w strukturze zachodzące w wyniku wychwyty elektronu przez różne halogenoalkany są jednak tak duże, że analiza porównawcza wydaje się jak najbardziej zasadna, co zostanie pokazane w dalszej części pracy.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Od wielu lat prowadzone są poszukiwania mające na celu znalezienie związku pomiędzy efektywnością procesu przyłączania elektronu do cząsteczki a jej strukturą [44–46]. Do tego celu znakomicie nadają się dane dotyczące halogenopochodnych węglowodorów. Jest to duża grupa związków, w których zmianę właściwości cząsteczki można uzyskać podstawiając atomy wodoru kolejnymi atomami chlorowców. Do chwili obecnej opublikowano wiele prac, przede wszystkim eksperymentalnych, dotyczących zarówno kinetyki jak i mechanizmu procesów wychwyty elektronu przez te związki [16, 47–56]. Dane te są jednak niepełne, co w dużej mierze wynika z faktu, iż wiele z tych związków należy do grupy substancji niszczących warstwę ozonową lub też uczestniczących w efekcie cieplarnianym i w związku z tym są one niedostępne na rynku. Co więcej, szczególnie jeśli chodzi o dane kinetyczne, istnieją bardzo duże rozbieżności pomiędzy wyznaczonymi w różnych laboratoriach wartościami stałych szybkości.

Pierwsze próby powiązania wielkości przekroju czynnego procesu dysocjatywnego wychwyty elektronu z własnościami przejściowego jonu ujemnego (a co za tym idzie własnościami cząsteczki) dla dużej grupy związków zostały podjęte już prawie pół wieku temu [44–46]. Burrow *et al.* [57–61] analizując chloro- i chloro-

fluoropochodne alkanów stwierdzili, że istnieje zależność między wartością energii w maksimum przekroju czynnego dysocjatywnego wychwytu elektronu a energią przejścia pionowego. Kolejną próbę powiązania efektywności procesu wychwytu elektronu ze strukturą cząsteczki podjął Christophorou [62], znajdując związek pomiędzy stałymi szybkości procesu wychwytu elektronów termicznych a powinowactwem elektronowym cząsteczki wychwytywającej.

Poszukiwania parametru łączącego efektywność procesu wychwytu ze strukturą cząsteczki prowadzone były również w naszym laboratorium. Badając procesy wychwytu elektronów w układach zawierających wodorki nieorganiczne stwierdziliśmy, że takim parametrem jest moment dipolowy cząsteczki [63]. Okazało się jednak, że nie zawsze wielkość momentu dipolowego określa efektywność procesu wychwytu. Wystarczy porównać stałe szybkości procesu wychwytu elektronu przez czterochlorek metylu i czterofluorek metylu. Obie substancje charakteryzują się zerowym momentem dipolowym, a tymczasem CCl_4 jest jedną z najefektywniej wychwytyjących elektrony termiczne substancją, podczas gdy CF_4 jest w stosunku do takich elektronów praktycznie inertny. W dalszym etapie zainteresowano się wpływem polaryzowalności elektronowej cząsteczki na kinetykę procesu wychwytu. Okazało się, że zarówno w przypadku wcześniej analizowanych cząsteczek nieorganicznych jak i halogenopochodnych metanu istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy logarytmem stałej szybkości reakcji a polaryzowalnością elektronową cząsteczki [63, 64].

Sytuacja komplikuje się w grupie większych cząsteczek. Już zależności dla halogenopochodnych etanu nie są takie oczywiste. Różne izomery tej samej substancji wychwytyją elektrony z różną efektywnością. Wynika to z faktu, że bezpośrednio w procesie wychwytu udział bierze nie cała cząsteczka, a tylko jej fragment który definiujemy jako tzw. centrum aktywne – grupa atomów i wiązań bezpośrednio związana z procesem. Dla prostych cząsteczek, szczególnie takich, w których atomy halogenów podstawione są przy jednym atomie węgla, problem dokładnego zdefiniowania centrum aktywnego jest stosunkowo prosty. Sytuacja okazuje się o wiele trudniejsza kiedy podstawniki znajdują się przy różnych atomach węgla i trudno jest określić ich wpływ na cały proces.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną dane na temat kinetyki procesu wychwytu niskoenergetycznych elektronów przez halogenowe pochodne etanu. Przede wszystkim należy podkreślić różnicę w mechanizmie procesu wychwytu pomiędzy pochodnymi metanu i etanu. W przypadku pochodnych etanu indywidualnie wychwytyjącym elektron jest pojedyncza cząsteczka, a nie jak dla metanu – dużo efektywniejszy w procesie wychwytu dimer van der Waalsa [65, 66].

Uzyskane dane kinetyczne zostały podzielone na trzy grupy w zależności od rodzaju podstawników halogenowych i zebrane razem z dostępnymi danymi literaturowymi. Przegląd danych literaturowych wskazuje, że rozrzut wyników otrzymanych w różnych laboratoriach, różnymi metodami i w różnym czasie (w przypadku niektórych związków sięgającym początku lat siedemdziesiątych) jest tak duży, że

wymaga kolejnych niezależnych pomiarów. Często również są to pojedyncze pomiary uniemożliwiające bardziej szczegółową analizę ich jakości. Tak więc określenie stałych szybkości dużej grupy związków jedną metodą w jednym laboratorium daje znacznie większą szansę znalezienia systematycznych zależności pomiędzy szybkością wychwytu elektronu a strukturą cząsteczki.

Analizę danych rozpoczniemy od spraw najbardziej oczywistych związanych z rodzajem i liczbą podstawników halogenowych.

Pierwszą grupę związków stanowią chloropochodne etanu, dla których dane kinetyczne zebrane zostały w Tab. 2. Jak widać, pojawienie się kolejnego atomu chloru w cząsteczce znacząco wpływa na wartość stałej szybkości procesu wychwytu. Największa zmiana widoczna jest przy przejściu od chloroetanu do 1,2-dichloroetanu, każdy kolejny atom chloru podstawiony w miejsce atomu wodoru zwiększa stałą szybkości wychwytu co najmniej o rząd wielkości.

Tabela 2. Stałe szybkości procesu wychwytu elektronów dla chloropochodnych etanu

Cząsteczka	k ($\text{cm}^3 \text{cząst.}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{lit.}}$ ($\text{cm}^3 \text{cząst.}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$3,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-14}$	$< 1,6 \cdot 10^{-15}$ [67] $- 1 \cdot 10^{-13}$ [68]
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	$2,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$ [69]
$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$1,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$ [70, 71] $1,8 \cdot 10^{-10}$ [72] $2,1 \cdot 10^{-10}$ [61]
$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	$3,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-8}$	—

W Tab. 3 zebrano dane kinetyczne dla chloropochodnych etanu, w których kolejne atomy wodoru zastępowane są atomami fluoru. Na zmianę szybkości procesu wychwytu wpływa nie tylko liczba podstawników, ale również rozłożenie atomów halogenu przy poszczególnych atomach węgla. Szczególnie widoczne jest to w przypadku takich cząsteczek jak $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ oraz CF_3CCl_3 . Okazuje się, że kiedy atomy halogenu o niższej elektroujemności podstawione są przy tym samym atomie węgla, znacząco wzrasta efektywność procesu wychwytu elektronu.

Tabela 3. Stałe szybkości procesu wychwytu elektronów dla chlorofluoropochodnych etanu

Cząsteczka	k ($\text{cm}^3 \text{cząst.}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{lit.}}$ ($\text{cm}^3 \text{cząst.}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	$6,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-13}$	—
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	$3,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$	$< 6,2 \cdot 10^{-12}$ [73]
$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	$5,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$ [74]
CF_3CCl_3	$2,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$ [74] $2,25 \cdot 10^{-7}$ [75] $1,4 \cdot 10^{-7}$ [76]

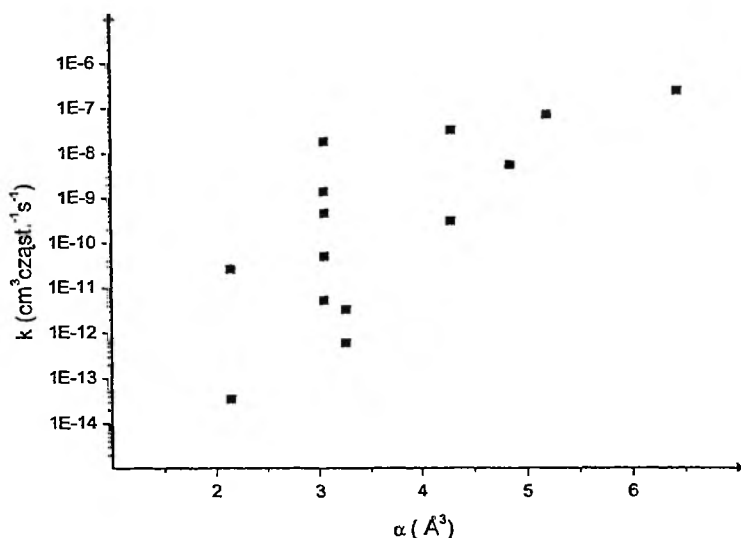
Kolejna grupa związków to bromopochodne etanu, w których przy drugim atomie węgla pojawia się kolejny podstawnik halogenowy. Przedstawione wartości stałych szybkości (Tab. 4) potwierdzają obserwację, iż efektywność procesu wychwytu elektronu wzrasta wraz z zastąpieniem atomu wodoru atomem halogenu w szeregu $F < Cl < Br$. Podobnie jak w przypadku chloropochodnych tutaj również widoczny jest gwałtowny wzrost stałej szybkości (cztery rzędy wielkości) 1,2-dibromoetanu w stosunku do bromoetanu. Szczególnie interesujący w tej grupie związków wydaje się być $CF_3CHClBr$. Cząsteczka ta podstawiona jest trzema różnymi atomami halogenu, przy czym Cl i Br znajdują się przy tym samym atomie węgla. Jest ona doskonałym przykładem potwierdzającym dominujący wpływ atomu bromu w procesach wychwytu. W porównaniu z cząsteczką CF_3CF_2Cl , w której wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione atomami chlorowców, zastąpienie dwóch atomów fluoru we fragmencie CF_2Cl atomem wodoru i bromu powoduje wzrost stałej szybkości procesu wychwytu aż o cztery rzędy wielkości. Okazuje się więc, że nie tylko liczba atomów halogenu, ale przede wszystkim ich rodzaj decyduje o efektywności procesu wychwytu elektronu.

Tabela 4. Stałe szybkości procesu wychwytu elektronów dla pochodnych etanu

Cząsteczka	k (cm^3 cząst. $^{-1}s^{-1}$)	k_{lit} (cm^3 cząst. $^{-1}s^{-1}$)
CH_3CH_2Br	$5,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$ [77] $9 \cdot 10^{-11}$ [78] $2,8 \cdot 10^{-13}$ [79]
CH_2FCH_2Br	$5,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$ [80]
CH_2ClCH_2Br	$4,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$ [81]
CH_2BrCH_2Br	$1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$ [80]
CF_3CH_2Br	$1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$ [80]
$CF_3CHClBr$	$7,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$	–

Już wcześniej stwierdzono, że proste zależności kinetyki procesu od niektórych parametrów molekularnych sprawdzają się dobrze, ale tylko w odniesieniu do jednej konkretnej grupy związków. Na przykład zależność stałej szybkości od polaryzowalności elektronowej nawet w grupie halogenopochodnych metanowych najlepiej sprawdza się, gdy mamy do czynienia z określonym podstawnikiem halogenowym [63]. W przypadku pochodnych z podstawnikami mieszanymi nie jest to już tak dokładna zależność.

Na Rys. 9 przedstawiona została zależność $\log k$ od polaryzowalności centrum dla zmierzonych pochodnych etanu. Jako centrum wychwytyjące przyjęto tutaj jednak atomy chlorowców przy tym atomie węgla, przy którym występuje podstawnik najbardziej efektywny (odpowiednio chlor lub brom) i w największej liczbie, nie uwzględniając podstawników przy innych atomach węgla.



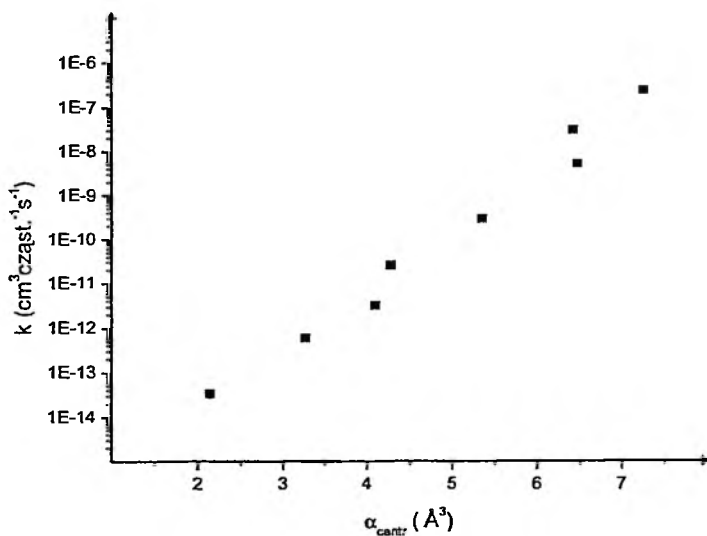
Rysunek 9. Zależność stałej szybkości procesu wychwytu elektronu termicznego od polaryzowalności elektronowej centrum aktywnego; $\alpha_i = 0,56 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{Cl} = 2,14 \text{ \AA}^3$ oraz $\alpha_{Br} = 3,05 \text{ \AA}^3$

Jak widać, mimo iż nasze wyniki doświadczalne mogą być obarczone co najwyżej jednym systematycznym błędem, pewna zależność wprawdzie istnieje, ale nie jest ona jednoznaczna, gdyż rozrzut wartości stałych szybkości przy tej samej polaryzowalności centrum sięga kilku rzędów. Efekt ten wynika z faktu, że polaryzowalność centrum wychwytyjącego została obliczona bez uwzględnienia wpływu atomów chlorowca podstawionych przy sąsiednim atomie węgla. Intuicyjnie wiadomo, że powinny one mieć wpływ na polaryzowalność fragmentu wychwytyjącego, co zresztą uwidacznia się w efektywności procesu wychwytu.

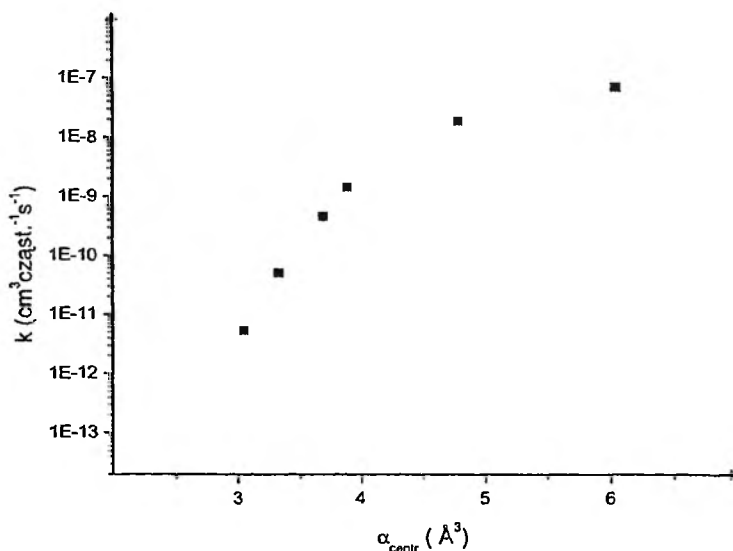
Chlorek etylu wychwytuje elektrony dużo wolniej niż $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, mimo iż w obu przypadkach centrum wychwytyjącym nazwano wiązanie C–Cl. Bez dokładnej analizy teoretycznej procesu wychwytu, określenia zmian jakim podlega cząsteczka po przyłączeniu elektronu, można jedynie w sposób dość arbitralny przyjąć, że sąsiadujące z centrum atomy halogenów wpływają na jego polaryzowalność z określonym udziałem procentowym, tak aby otrzymać najlepszą korelację. Zgodnie z danymi spektrometrii masowej głównym produktem wychwytu dysjocjatywnego jest jon pierwiastka najbardziej efektywnego (Cl i Br) [82, 83], dlatego jego polaryzowalność przy atomie węgla, przy którym znajduje się najwięcej atomów tego pierwiastka, przyjęto ze współczynnikiem jeden, przy sąsiednim – 0,5 (Tab. 5). Takie same współczynniki przyjęto dla pozostałych atomów.

Tabela 5. Stałe szybkości procesu wychwyty i obliczone polaryzowalności centrum wychwytyjącego

Związek	Sumaryczny współczynnik dla danego atomu			α_{centr} (\AA^3)	k ($\text{cm}^3 \text{czast.}^{-1} \text{s}^{-1}$)
	Br	Cl	F		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$		1		2,14	$3,4 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$		1	2	3,26	$6,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$		1	3,5	4,10	$3,3 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$		1,5		4,28	$2,6 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$		2,5		5,35	$3,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$		3		6,42	$3,2 \cdot 10^{-8}$
$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$		2,5	2	6,47	$5,4 \cdot 10^{-9}$
CF_3CCl_3		3	1,5	7,26	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	1			3,05	$5,3 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$	1		0,5	3,33	$5,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$	1	0,5		3,69	$4,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$	1		1,5	3,89	$1,4 \cdot 10^{-9}$
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	1,5			4,78	$1,8 \cdot 10^{-8}$
CF_3CHClBr	1	1	1,5	6,03	$7,0 \cdot 10^{-8}$



Rysunek 10. Zależność stałej szybkości procesu wychwyty elektronu termicznego od polaryzowalności elektronowej centrum wychwytyjącego dla chloro- i chlorofluoroetanów



Rysunek 11. Zależność stałej szybkości procesu wychwytu elektronu termicznego od polaryzowalności elektronowej centrum wychytującego dla bromo- i bromofluoroetanów

Jak wynika z Rys. 10 i 11, przy tak obliczonych polaryzowalnościach $\log k$ jest, mimo pewnego rozrzutu, z dobrym przybliżeniem liniową funkcją α_{centr} . Jest to zależność analogiczna do równania Arrheniusa, które określa związek pomiędzy stałą szybkości a energią aktywacji procesu:

$$\log k = A - E_{\text{akt}} / R \times T \quad (13)$$

Przy stałej temperaturze, ale dla różnych reakcji równanie to można zapisać w następującej formie:

$$\log k = A - B \times E_{\text{akt}} \quad (14)$$

Zależności $\log k$ od α_{centr} przedstawione na Rys. 10 i 11 można natomiast opisać równaniem:

$$\log k = C + D \times \alpha_{\text{centr}} \quad (15)$$

Porównując równania (14) i (15) otrzymujemy:

$$E_{\text{akt}} = (A - C) / B - (D / B) \times \alpha_{\text{centr}} \quad (16)$$

lub inaczej:

$$E_{\text{akt}} = a - b \times \alpha_{\text{centr}} \quad (17)$$

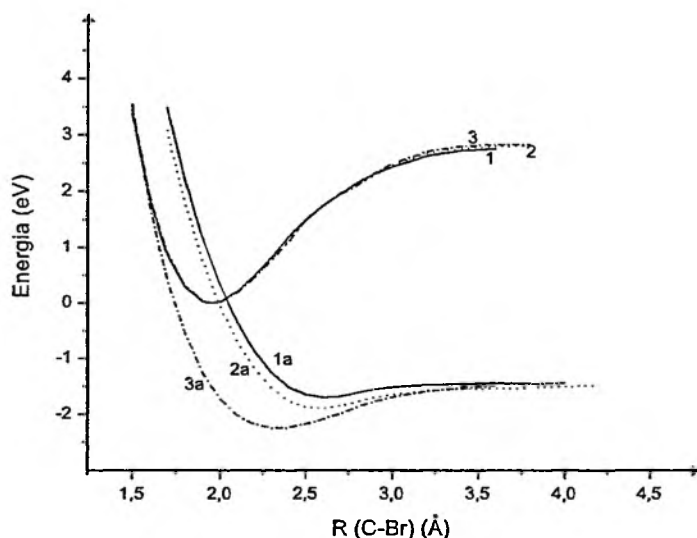
gdzie:

$$a = (A - C)/B \quad \text{zaś} \quad b = (D/B)$$

Na tej podstawie (równanie 17) należałoby więc sądzić, że wzrost polaryzowalności powoduje obniżenie energii aktywacji procesu wychwytu elektronu.

Dla uzasadnienia tej empirycznej zależności dokonano obliczeń zmian struktury cząsteczki związanych z wychwytem elektronu. W wyniku silnego oddziaływania elektrostatycznego dodatkowego elektronu zajmującego LUMO wiązanie R-X ulega wydłużeniu i osłabieniu (zmniejsza się głębokość jamy potencjału), a także zmienia się energia jego położenia równowagowego w stosunku do R-X [84, 85].

Na Rys. 12 przedstawiono wyniki dla trzech bromopochodnych etanu różniących się jednym podstawnikiem halogenowym w pozycji 2 i odpowiadającym im jonom ujemnym.



Rysunek 12. Krzywe energii potencjalnej dla $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$ - 1, $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}^-$ - 1a, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$ - 2, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}^-$ - 2a, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ - 3, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}^-$ - 3a

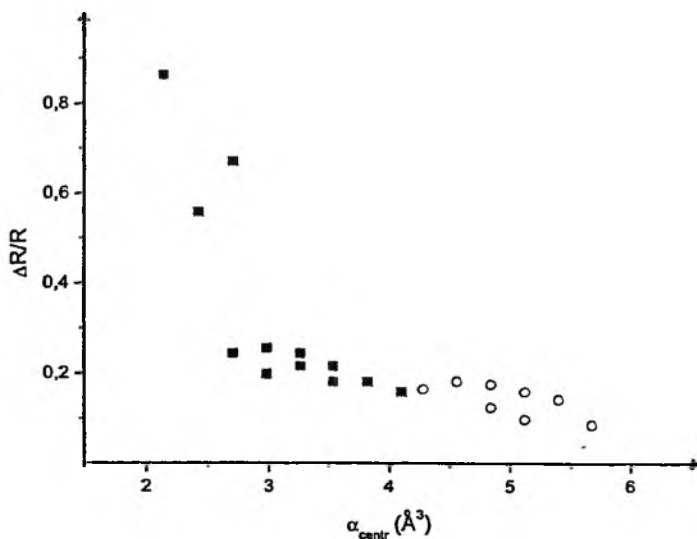
Widoczne jest wyraźne przesuwanie się punktu przecięcia krzywej cząsteczki obojętnej i jonu w kierunku niższych energii przy przejściu od F do Cl, a przy podstawieniu Br krzywa jonu obejmuje już całą krzywą cząsteczki obojętnej. Jednocześnie następuje przesuwanie położenia równowagi jonu ujemnego w kierunku niższych długości wiązania C-Br od 1,2-bromofluoro- do 1,2-dibromoetanu. Dokładnie w tym samym kierunku wzrasta stała szybkości procesu wychwytu elektronu.

W Tab. 6 i na Rys. 13 przedstawiona jest zależność między względnym wydłużeniem wiązania C-Cl następującym w wyniku wychwytu elektronu w chloro- i chlorofluoroetanach a α_{centr}^-

Tabela 6. Względne wydłużenie wiązania C-Cl w procesie wychwytu dla chloro- i chlorofluoroetanów

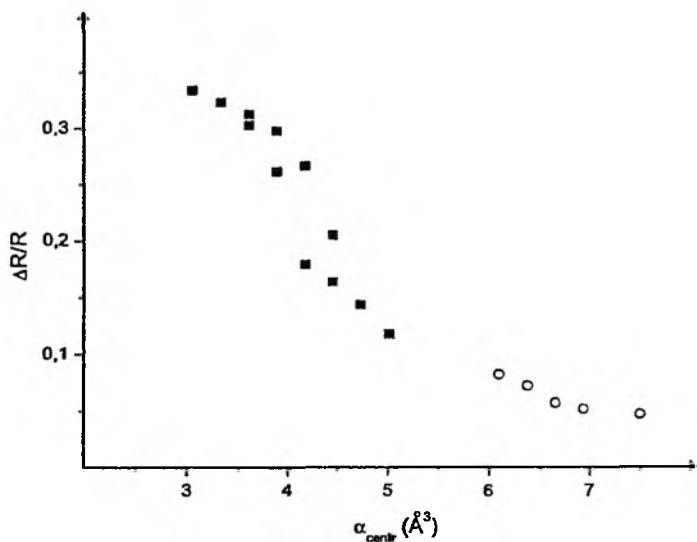
Związek	R(C-Cl) (Å)	N _{Cl}	N _F	α_{centr} (Å ³)	$\Delta R/R$
CH ₃ CH ₂ Cl	3,28	1	0	2,14	0,864
CH ₂ FCH ₂ Cl	2,74	1	0,5	2,42	0,557
CHF ₂ CH ₂ Cl	2,19	1	1	2,70	0,244
CF ₃ CH ₂ Cl	2,11	1	1,5	2,98	0,199
CF ₃ CHFCI	2,08	1	2,5	3,54	0,182
CF ₃ CF ₂ Cl	2,04	1	3,5	4,10	0,159
CH ₃ CHFCI	2,98	1	1	2,70	0,670
CH ₂ FCHFCI	2,21	1	1,5	2,98	0,256
CHF ₂ CHFCI	2,14	1	2	3,26	0,216
CH ₃ CF ₂ Cl	2,19	1	2	3,26	0,244
CH ₂ FCF ₂ Cl	2,14	1	2,5	3,54	0,216
CHF ₂ CF ₂ Cl	2,08	1	3	3,82	0,182
CH ₃ CHCl ₂	2,05	2	0	4,28	0,165
CH ₂ FCHCl ₂	2,08	2	0,5	4,56	0,182
CHF ₂ CHCl ₂	2,07	2	1	4,84	0,176
CF ₃ CHCl ₂	1,93	2	1,5	5,12	0,097
CH ₃ CFCl ₂	1,98	2	1	4,84	0,125
CH ₂ FCFCl ₂	2,04	2	1,5	5,12	0,159
CHF ₂ CFCl ₂	2,01	2	2	5,40	0,142
CF ₃ CFCl ₂	1,91	2	2,5	5,68	0,085

Polaryzowalność centrum obliczano jako $\alpha_{\text{centr}} = N_{\text{Cl}} \cdot \alpha_{\text{Cl}} + N_{\text{F}} \cdot \alpha_{\text{F}}$, gdzie liczbę atomów fluoru znajdujących się w położeniu 2 brano ze współczynnikiem 0,5. Jak widać z Rys. 13 istnieje jednoznaczna korelacja między $\Delta R/R$ i α_{centr} .



Rysunek 13. Zależność względnego wydłużenia wiązania od polaryzowalności centrum;
 ■ – monochloroetany, ○ – dichloroetany

W Tab. 7 i na Rys. 14 przedstawiona jest zależność między względnym wydłużeniem wiązania C–Br następującym w wyniku wychwytu elektronu w bromo- i bromofluoroetanach a α_{centr}



Rysunek 14. Zależność względnego wydłużenia wiązania od polaryzowalności centrum;
 ■ – monobromoetany, ○ – dibromoetany

Tabela 7. Względne wydłużenie wiązania C-Br w procesie wychwytu dla bromo- i bromofluoroetanów

Związek	R(C-Br ^r) (Å)	N _{Br}	N _F	α_{centr} (Å ³)	$\Delta R/R$
CH ₃ CH ₂ Br	2,6	1	0	3,05	0,333
CH ₂ FCH ₂ Br	2,58	1	0,5	3,33	0,323
CH ₃ CHFBr	2,56	1	1	3,61	0,313
CHF ₂ CH ₂ Br	2,54	1	1	3,61	0,303
CH ₂ FCHFBr	2,53	1	1,5	3,89	0,297
CF ₃ CH ₂ Br	2,46	1	1,5	3,89	0,262
CH ₃ CF ₂ Br	2,3	1	2	4,17	0,179
CHF ₂ CHFBr	2,47	1	2	4,17	0,267
CH ₂ FCF ₂ Br	2,27	1	2,5	4,45	0,164
CF ₃ CHFBr	2,35	1	2,5	4,45	0,205
CHF ₂ CF ₂ Br	2,23	1	3	4,73	0,144
CF ₃ CF ₂ Br	2,18	1	3,5	5,01	0,118
CH ₃ CHBr ₂	2,11	2	0	6,10	0,082
CF ₃ CFBr ₂	2,04	2	2,5	7,50	0,046
CF ₃ CHBr ₂	2,05	2	1,5	6,94	0,051
CH ₂ FCHBr ₂	2,09	2	0,5	6,38	0,072
CHF ₂ CHBr ₂	2,06	2	1	6,66	0,056

Polaryzowalność centrum obliczano jako $\alpha_{\text{centr}} = N_{\text{Br}} \cdot \alpha_{\text{Br}} + N_{\text{F}} \cdot \alpha_{\text{F}}$, gdzie liczbę atomów fluoru znajdujących się w położeniu 2 brano również ze współczynnikiem 0,5. Jak widać z Rys. 14 i tutaj istnieje jednoznaczna korelacja między $\Delta R/R$ i α_{centr} .

Jak wynika z Rys. 13 i 14, względne wydłużenie wiązania jest wyraźną funkcją α_{centr} . Rozrzut wyników między różnymi związkami o identycznej lub zbliżonej polaryzowalności musi wynikać:

- z ograniczonej dokładności stosowanej metody PM3 dla złożonych wieloelektronowych układów, jakimi są chloro- i bromoetany,
- z faktu, że wydłużenie wiązania nie jest jedynym parametrem ulegającym zmianie w wyniku wychwytu elektronu, gdyż równocześnie następuje zmiana kątów pomiędzy wiązaniami i całkowitej energii układu.

Demonstrowana zależność wskazuje jednak wyraźnie na istotny wpływ polaryzowalności na stopień wydłużenia wiązania, a tym samym na stopień nakładania się krzywych potencjalnych cząsteczki i jonu. Wpływa to na energię aktywacji procesu, a tym samym na jego stałą szybkości w sposób obserwowany w doświadczeniu.

PODSUMOWANIE

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki dotyczące mechanizmu i kinetyki procesu wychwytu elektronu przez szereg halogenopochodnych etanu. Na ich podstawie stwierdzono, że wszystkie związki reagują z elektronem termicznym w procesie dwucząsteczkowym oraz określono odpowiednie stałe szybkości.

Na podstawie analizy danych kinetycznych stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy wielkością stałej szybkości wychwytu elektronów termicznych a polaryzowalnością atomów halogenów biorących udział w procesie wychwytu, α_{centr} . Jest to zależność typu równania Arrheniusa, co wskazuje na to, że wzrost polaryzowalności powoduje obniżenie energii aktywacji procesu wychwytu.

Stosując półempiryczną metodę PM3 określono zmiany struktury cząsteczki dokonujące się w trakcie procesu wychwytu. Stwierdzono, że w wyniku wydłużenia wiązania przy wychwytyjącym atomie chlorowca punkt przecięcia krzywych potencjalnych cząsteczki i jonu przesuwa się w kierunku wyższych energii, co powoduje wzrost energii aktywacji procesu. Zmiana długości wiązania jest tym mniejsza im większe jest α_{centr} , co tłumaczy obserwowaną zależność stałej szybkości wychwytu od polaryzowalności centrum wychwytyjącego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*, Steinkopff Verlag, Darmstadt/Springer-Verlag, New York, 1992.
- [2] L.G. Christophorou, *Linking the Gaseous and the Condensed Phases of Matter*, ed. L.G. Christophorou *et al*, Plenum Press, New York, 1994.
- [3] G.J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**, 378.
- [4] G.J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**, 423.
- [5] L. Sanche, G.J. Schulz, *Phys. Rev. A*, 1972, **5**, 1672.
- [6] L. Sanche, G.J. Schulz, *Phys. Rev. A*, 1972, **6**, 69.
- [7] E. Illenberger, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1589.
- [8] M. Allan, *J. Electron Spectrosc.*, 1989, **48**, 219.
- [9] J. Kreil, M.-W. Ruf, H. Hotop, I. Ettischer, U. Buck, *Chem. Phys.*, 1998, **239**, 459.
- [10] J.M. Weber, I.I. Fabrikant, E. Leber, M.-W. Ruf, H. Hotop, *Eur. Phys. J. D11*, 2000, 247.
- [11] E. Leber, S. Barsotti, I.I. Fabrikant, J. M. Weber, M.-W. Ruf, H. Hotop, *Eur. Phys. J. D12*, 2000, 125.
- [12] D.T. Birtwistle, A. Harzenberg, *J. Phys. B: Atom Molec. Phys.*, 1971, **4**, 53.
- [13] M. Berman, H. Estrada, L.S. Cederbaum, W. Domcke, *Phys. Rev. A*, 1983, **28**, 1363.
- [14] K.D. Jordan, P.D. Burrow, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 557.
- [15] I.C. Walker, A. Stamatovic, S.F. Wong, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 5532.
- [16] L.G. Christophorou, *Electron Molecule Interactions and Their Applications*, t.1, 2, ed. L.G. Christophorou, Academic Press, New York 1984.
- [17] S. Tobita, M. Meinke, E. Illenberger, L.G. Christophorou, H. Baumgatal, S. Leach, *Chem. Phys.*, 1992, **161**, 501.
- [18] D. Klar, M.-W. Ruf, H. Hotop, *Aust. J. Phys.*, 1992, **45**, 263.

- [19] E. Leber, S. Barsotti, J. Bommels, J. M. Weber, I.I. Fabrikant, M.-W. Ruf, H. Hotop, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **325**, 345.
- [20] L.G. Christophorou, [w:] *Photon Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, American Chemical Society, Washington D.C. 1981, 11.
- [21] K.D. Jordan, P.D. Burrow, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 341.
- [22] N.L. Asfandiarov, A.I. Fokin, V.G. Lukin, E.P. Nafikova, G.S. Lomakin, V.S. Fal'ko, Y.V. Chizkov, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 1999, **13**, 1116.
- [23] N.L. Asfandiarov, V.S. Fal'ko, A.I. Fokin, O.G. Khvostenko, G.S. Lomakin, V.G. Lukin, E.P. Nafikova, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 2000, **14**, 274.
- [24] D. Klar, M.-W. Ruf, H. Hotop, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2001, **205**, 93.
- [25] L.G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*, Wiley-Interscience, New York 1971.
- [26] J. Bardsley, F. Mandl, *Rap. Prog. Phys.*, 1968, **31**, 501.
- [27] A. Schramm, I.I. Fabrikant, J.M. Weber, E. Leber, M.-W. Ruf, H. Hotop, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1999, **32**, 2153.
- [28] J.M. Weber, E. Leber, M.-W. Ruf, H. Hotop, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 516.
- [29] H. Hotop, *Gaseous Dielectrics IX*, Kluwer Academic/Plenum Press, 2001, 3.
- [30] W. Domcke, L.S. Cederbaum, *J. Phys. B*, 1981, **14**, 149.
- [31] J.P. Gauyacq, A. Herzenberger, *Phys. Rev. A*, 1982, **25**, 2959.
- [32] M. Lezius, P. Scheier, T.D. Mark, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **203**, 232.
- [33] T. Jaffke, E. Illenberger, M. Lezius, S. Matejcik, D. Smith, T.D. Mark, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **226**, 213.
- [34] S. Matejcik, T.D. Mark, P. Spanel, D. Smith, T. Jaffke, E. Illenberger, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 2516.
- [35] G. Boldt, *Z Phys.*, 1958, **154**, 319.
- [36] S.M. Spyrou, S.R. Hunter, L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 4481.
- [37] S.M. Spyrou, S.R. Hunter, L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 641.
- [38] I. Sauters, L.G. Christophorou, J.G. Carter, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 3016.
- [39] L.G. Christophorou, *Advances in Electronic and Electron Physics*, Academic Press, 1978, **46**, 55.
- [40] T.E. Bortner, G.S. Hurst, *Health Phys.*, 1958, **1**, 39.
- [41] I. Szamrej, M. Foryś, *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, **33**, 393.
- [42] W. Kotos, *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa, 1975.
- [43] *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, Orlando, FL 1992/1993.
- [44] L.G. Christophorou, J.A.D. Stockdale, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 1956.
- [45] L.G. Christophorou, R.P. Blaunstein, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **12**, 173.
- [46] L.G. Christophorou, *Proceedings of the Third Tihany Conference on Radiation Chemistry*, Tihany, Hungary 1971, 1.
- [47] T. Sunagawa, H. Shimamori, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 7876.
- [48] S.R. Hunter, L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 6150.
- [49] D. Smith, C.R. Herd, N.G. Adams, J.F. Paulson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1990, **96**, 341.
- [50] R.G. Levy, S.J. Burns, D.L. McFadden, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **231**, 132.
- [51] D.L. McCorkle, A.A. Christodoulides, L.G. Christophorou, I. Szamrej, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4049.
- [52] J. Kopyra, A. Rosa, I. Szamrej, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, **232**, 71.
- [53] W. Barszczewska, A. Rosa, J. Kopyra, I. Szamrej, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, **27**, 699.
- [54] W. Barszczewska, J. Kopyra, J. Wnorowska, I. Szamrej, *Gaseous Dielectrics IX*, ed. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001, 75.

- [55] W. Barszczewska, J. Kopyra, J. Wnorowska, M. Foryś, I. Szamrej, *Annals of the Polish Chemical Society*, 2001, 270.
- [56] S.C. Chu, P.D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **172**, 17.
- [57] K. Aflatooni, G.A. Gallup, P.D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **282**, 398.
- [58] D.M. Pearl, P.D. Burrow, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 2940.
- [59] K. Aflatooni, P.D. Burrow, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 1455.
- [60] K. Aflatooni, G.A. Gallup, P.D. Burrow, *J. Phys.Chem.A*, 2000, **104**, 7359.
- [61] L.G. Christophorou, *Zeitschr. Phys. Chem.*, 1996, **195**, 195.
- [62] I. Szamrej, M. Foryś, *Progress in Reaction Kinetics*, 1998, **23**, 117.
- [63] I. Szamrej, *Gaseous Dielectrics VIII*, ed. L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, Plenum Press, New York 1998, 63.
- [64] M. Foryś, I. Szamrej, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, **232**, 67.
- [65] I. Szamrej, W. Tchórzewska, H. Kość, M. Foryś, *Radiat. Phys. Chem.*, 1996, **47**, 269.
- [66] I. Szamrej, H. Kość, M. Foryś, *Radiat. Phys. Chem.*, 1996, **48**, 69.
- [67] K.M. Bansal, R.W. Fessenden, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **15**, 21.
- [68] P.G. Datskos, L.G. Christophorou, J.G. Carter, *Gaseous Dielectrics VI*, Plenum Press, New York 1991, 35.
- [69] L.G. Christophorou, R.A. Mathis, D.R. James, D.L. McCorkle, *J. Phys. D* 14, 1981, 1889.
- [70] D. Smith, P. Spaniel, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.*, 1994, **32**, 307.
- [71] D. Smith, C.R. Herd, N.G. Adams, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1989, **93**, 15.
- [72] D.L. McCorkle, A.A. Christodoulides, L.G. Christophorou, *Gaseous Dielectrics IV*, Pergamon Press, New York 1984.
- [73] F.J. Davis, R.N. Compton, D.R. Nelson, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2324.
- [74] D.L. McCorkle, I. Szamrej, L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 5542.
- [75] D. Klar, M.-W. Ruf, I.I. Fabrikant, H. Hotop, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2001, **34**, 3855.
- [76] L.H. Shimamori, Y. Tatsumi, Y. Ogawa, T. Sunagawa, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 6335.
- [77] L.G. Christophorou, J.G. Carter, P.M. Collins, A.A. Christodoulides, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4706.
- [78] A.A. Christodoulides, L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4691.
- [79] A.A. Christodoulides, R. Schumacher, R.N. Schindler, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1904.
- [80] T. Sunagawa, H. Shimamori, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1995, **149**, 123.
- [81] D. Smith, C.R. Herd, N.G. Adams, J.F. Paulson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1990, **96**, 341.
- [82] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, V.S. Fal'ko, J. Wnorowska, K. Wnorowski, I. Szamrej-Foryś, *Nukleonika*, 2003, **48**, 83.
- [83] S. Matejcik, V. Foltin, M. Stano, J.D. Skalny, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2003, **223-224**, 9.
- [84] S.J. Burns, J.M. Matthews, D.L. McFadden, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19436.
- [85] B. Pezler, I. Szamrej, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, **27**, 787.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 lipca 2004

**REAKCJE ROZSZCZEPIANIA LAKTONÓW
- ZASTOSOWANIE W SYNTEZIE ORGANICZNEJ**

**THE CLEAVAGE REACTIONS OF LACTONES
- APPLICATION IN ORGANIC SYNTHESIS**

Iwona Skiera, Zdzisław Paryzek

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

Abstract

Wstęp

Reakcje rozszczepiania laktonów

1. Reakcje hydrolizy w środowisku zasadowym
 - 1.1. Hydroliza laktonów z udziałem wodorotlenków metali alkalicznych
 - 1.2. Hydroliza laktonów z udziałem alkoholatów metali alkalicznych
2. Reakcje hydrolizy w środowisku kwasowym
3. Reakcje z innymi odczynnikami nukleofilowymi
 - 3.1. N-nukleofile
 - 3.2. S- i Se-nukleofile
4. Reakcje redukcji laktonów
 - 4.1. Redukcja wodorkami metali
 - 4.2. Inne metody redukcji
5. Reakcje ze związkami metaloorganicznymi
6. Inne metody rozszczepiania laktonów

Piśmiennictwo cytowane

Dr Iwona Skiera jest asystentką w Zakładzie Chemii Bioorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Zajmuje się chemią steroidów i syntezą organiczną.

Prof. dr hab. Zdzisław Paryzek jest kierownikiem Zakładu Chemii Bioorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Zajmuje się chemią związków naturalnych i syntezą organiczną.

ABSTRACT

Lactones, being derivatives of hydroxy carboxylic acids, represent a special group of intramolecular esters. A large number of biologically important natural products are derivatives of chiral γ and δ -lactones. In addition, these commonly encountered compounds, due to their high reactivity, are valuable synthetic intermediates.

Lactones are particularly susceptible to nucleophilic attack. As a consequence, the cleavage of the lactone ring is a commonly used process in laboratory synthesis of organic compounds and in industry. Cleavage of lactones may be effected under variety of reaction conditions including reagents, catalysts, solvents and temperature. The chemoselectivity observed in these reactions allows selective reactions of multifunctional compounds, very often of rather complicated structure.

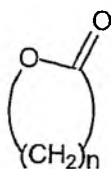
The enhanced reactivity of lactones toward nucleophiles makes hydrolysis their most investigated reaction. The ring cleavage occurs under basic (alkali metal hydroxides or alkoxides, tertiary amines) or acidic (Bronsted or Lewis acids) conditions. The effective cleavage of the lactone ring occurs also in reactions with nitrogen nucleophiles, which include ammonia, primary and secondary amines and hydrazine derivatives, as commonly used reagents. Sulphur and selenium derivatives are prepared in reactions of lactones with S- and Se-nucleophiles. The effective nucleophilic reducing agents include metal hydrides, of which lithium aluminium hydride is the most frequently used reagent. Other reducing agents like sodium borohydride and other complex boron hydrides have also been reported.

Reductive cleavage of lactones under catalytic hydrogenation conditions and with the aid of complex reducing systems are discussed. The metalloorganic reagents effectively cleave lactones, while a new carbon-carbon bonds are formed.

Since the literature concerning transformations of lactones is enormous, in this review the selected examples are included to demonstrate usefulness of lactone cleavage reactions for diverse synthetic purposes.

WSTĘP

Laktony [1–6] stanowią szczególną grupę wewnątrzcząsteczkowych estrów i są szeroko rozpowszechnione wśród związków pochodzenia naturalnego. Charakteryzują się znaczną reaktywnością chemiczną. Zależnie od położenia grupy hydroksylowej względem grupy karboksylowej w hydroksykwasie rozróżniamy α , β , γ i δ -laktony (Rys. 1, $n = 1-4$), a ich reaktywność chemiczna zależy od wielkości pierścienia.



Rysunek 1

Laktony zawierające silnie naprężony pierścień trójcłonowy (α -laktony) są nietrwałe i w wielu reakcjach są postulowanymi związkami pośrednimi. Natomiast perfluorodialkilo α -laktony są trwałe i zostały wyodrębnione [7]. Najtrwalsze są γ i δ -laktony (pięcio- i sześciocłonowe) i to one stanowią większość laktonów występujących naturalnie, natomiast β -laktony są często produktami pośrednimi niektórych reakcji chemicznych. Laktony makrocykliczne (makrolidy) [8], [9] są dużą grupą związków zaliczanych do produktów naturalnych, najczęściej 12-, 14- lub 16-członowych (Rys. 1, $n = 11-15$). Należą do nich makrolidowe antybiotyki, które do pierścienia laktonowego mają przyłączone reszty cukrowe. Makrolidem jest na przykład antybiotyk erytromycyna. Makrolidy polienowe o właściwościach przeciwygrzybiczych mają pierścienie 26–38-członowe [10].

γ -Butyrolaktony [3] odgrywają kluczową rolę w syntezie różnego rodzaju związków naturalnych [11], służą jako bloki budulcowe w syntezie makrocyklicznych antybiotyków, laktonów lignanowych, feromonów, związków przeciwbiałaczkowych, substancji zapachowych oraz alkaloidów [12]. Znanych jest wiele metod enancjoselektywnej syntezy podstawionych γ -butyrolaktonów z prostych związków pochodzenia naturalnego, takich jak: aminokwasy, kwasy winowe, kwas L-askorbinoowy, węglowodany, rybonolaktony lub z chiralnych sulfotlenków, epoksydów, podstawionych kwasów acetylenowych i w różnorodnych enzymatycznych reakcjach redukcji, utleniania i hydrolizy [11].

Bardzo ważną grupę stanowią α -metyleno- γ -laktony, wykazujące różnorodne i interesujące właściwości biologiczne [13–16]: antyrakowe, cytotoksyczne, fitotoksyczne, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne i przeciwygrzybiczne. Związki te są inhibitorami wzrostu roślin, służą także jako substraty w syntezie pochodnych furanu i feromonów owadzych. Wiele substancji biologicznie aktywnych posiadających ugrupowanie α -metylenokarbonylowe występuje w naturze [17, 18]. Metody wpro-

wadzenia grupy α -metylenowej do pierścienia laktonowego są wykorzystywane m.in. w syntezie wernolepiny, frullanolidu i eriolaniny [19]. Szeroki zakres aktywności biologicznej wskazuje na ogromne znaczenie związków zawierających ugrupowanie α -metyleno- γ -butyrolaktonowe w syntezie różnorodnych związków chemicznych [20]. Z tego względu nastąpił dynamiczny rozwój metod syntezy α -metyleno- γ -laktonów [21, 22].

Osobną grupę laktonów stanowią spiroalaktony [23], które często są także biologicznie aktywne [24]. Produkty naturalne zawierające w cząsteczce element spiroalaktonowy to np.: antynowotworowy antybiotyk plumerycyna, antynowotworowy czynnik allamandyna oraz niektóre norseskwiterpenoidy [24]. W literaturze opisano różnorodne metody otrzymywania spiro γ i δ -laktonów, a ostatnie doniesienia dotyczące syntezy spiroalaktonów wskazują, że jest to zagadnienie ciągle ważne [24, 25]. Niektóre spiroalaktony steroidowe wykazują aktywność przeciwnowotworową [26]. Do tej grupy związków należą też steroidy zawierające fragment spiroalaktonowy w pozycji 17 szkieletu steroidowego, wykazujące aktywność przeciwal-dosteronową [26].

Laktony seskwiterpenowe są związkami bardzo intensywnie badanymi w laboratoriach na całym świecie, przede wszystkim ze względu na ich różnorodną aktywność biologiczną: przeciwzapalną, przeciwmalaryczną, przeciwbólową, przeciwnowotworową [27] i cytotoksyczną [28, 29]. Niektóre laktony seskwiterpenowe izolowane z roślin są deterentami pokarmowymi owadów [30a, 30b]. Także syntetyczne laktony terpenowe wykazują właściwości deterentne w stosunku do szkodników zbożowych [30c–f]. Związki spiranowe są kluczowymi substratami w syntezie naturalnie występujących spiroseskwiterpenów [31]. Wiele naturalnie występujących nienasyconych laktonów wykazuje aktywność cytotoksyczną i/lub przeciwnowotworową. Większość spośród nich to α -metyleno- γ -laktony, ale pewne pięcio- i sześciocłonowe endocykliczne α,β -nienasycone laktony, takie jak kardenolidy, bufadienolidy, witanolidy i inne są także biologicznie aktywne. W konsekwencji bardzo dużo uwagi poświęcono syntezie tych związków i ich analogów [32]. Bardzo liczną i interesującą grupę laktonów steroidowych stanowią bufadienolidy [33, 34] i kardenolidy [35–37], nazywane glikozydami nasercowymi („digitalis”) ze względu na swoje właściwości biologiczne. Są to związki szeroko rozpowszechnione w rozmaitych roślinach. Zawierają one pierścień γ lub δ -laktonowy w położeniu 17β steroidu i grupę cukrową w położeniu 3β . Przykładem naturalnego kardenolidu jest digiteksoxygenina [37, 38] otrzymywana też syntetycznie z pochodnych pregnanu. Kardenolidy, takie jak digoksyna i ouabaina mają właściwości inotropowe (wpływają na aktywność enzymu Na^+ , K^+ -ATP-azy) i są stosowane w leczeniu niewydolności serca i innych dolegliwościach kardiologicznych [36].

Znanych jest wiele metod syntezy laktonów [1, 2], [21a], np.: cyklizacja hydroksykwasów i chlorowcokwasów, eliminacja CO_2 z 1,2-dioksolano-3,5-dionów, halolaktonizacja nienasyconych kwasów karboksylowych, utlenianie cyklicznych eterów, rozszczepianie cyklicznych α -cyjanoketonów, wewnątrzcząsteczkowa ad-

dycja alkoholi do ketenów, cyklizacja nienasyconych kwasów karboksylowych, hydrokarboksylacja nienasyconych alkoholi, przyłączanie ketenów do aldehydów lub ketonów, utlenianie alkenów octanem manganu(III), reakcje bezwodników z fosforanami, termiczny rozkład cyklicznych nadtlenuków (reakcja Story), reakcja ketonów cyklicznych ze związkami nadtlenuowymi (reakcja Baeyera-Villigera), przegrupowanie *N*-chlorowcoamidów, utlenianie dioli, redukcja cyklicznych bezwodników, utleniająco-redukujące zamknięcie pierścienia dialdehydów, reakcja Hoffmanna-Löfflera. Dobrą metodą syntezy γ -laktonów jest utlenianie Baeyera-Villigera cyklobutanonów [21b].

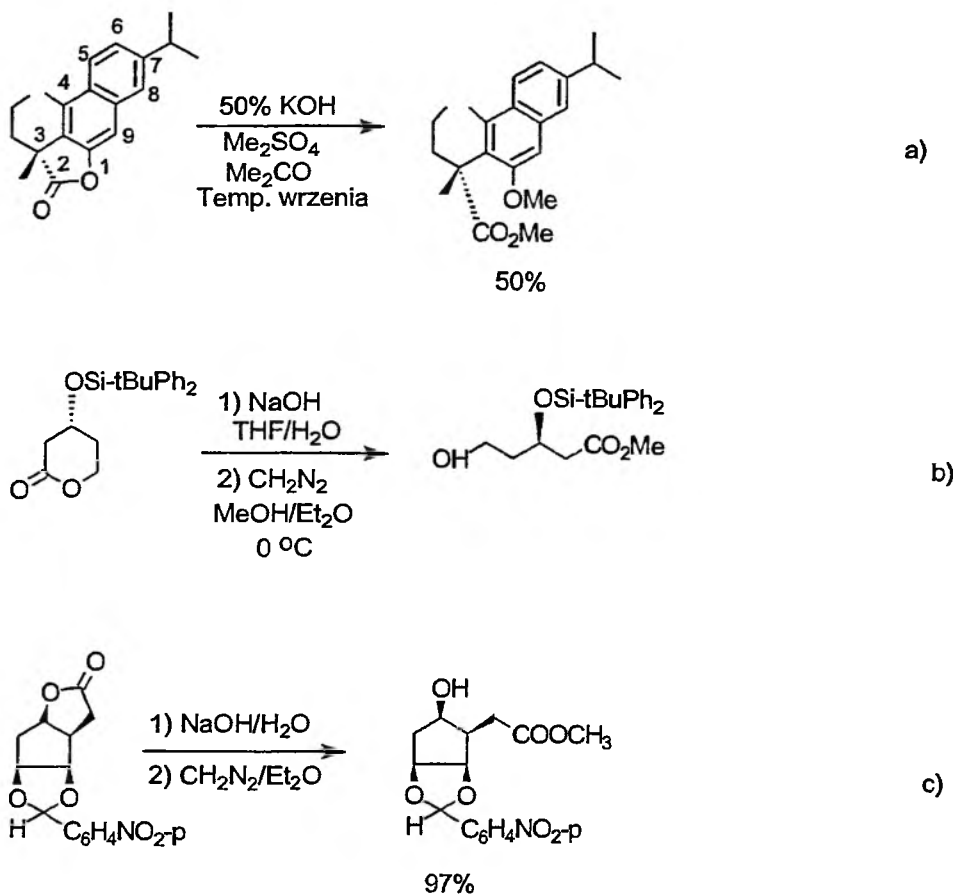
Powszechność występowania laktonów, ich różnorodne właściwości chemiczne i możliwości przekształceń są powodem ich olbrzymiego zastosowania w syntezie organicznej. Procesy rozszczepienia pierścienia laktonowego są powszechnie wykorzystywane w syntezie laboratoryjnej związków organicznych oraz w procesach przemysłowych [39]. Reakcje rozszczepiania laktonów mogą zachodzić w różnych warunkach, często są to reakcje chemoselektywne zachodzące w obecności innych grup funkcyjnych. Ze względu na obszerność zagadnienia, poniższy przegląd nie uwzględnia wszystkich opublikowanych na ten temat prac, a wybrane przykłady reakcji ilustrują różnorodną reaktywność laktonów i możliwości ich zastosowania w syntezie.

REAKCJE ROZSZCZEPIANIA LAKTONÓW

I. REAKCJE HYDROLIZY W ŚRODOWISKU ZASADOWYM

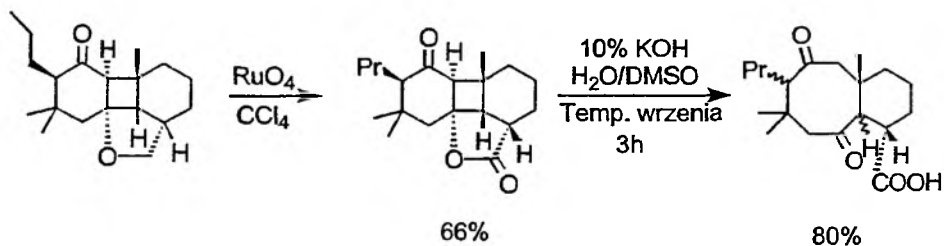
1.1. Hydroliza laktonów z udziałem wodorotlenków metali alkalicznych

Wysoka reaktywność ugrupowania laktonowego w stosunku do czynników nukleofilowych powoduje, że najczęściej spotykanymi są reakcje hydrolizy zasadowej. Stosowanymi czynnikami rozszczepiającymi pierścienie laktonowe są wodorotlenki metali alkalicznych: NaOH [40–45], KOH [46–56], LiOH [57], a także K_2CO_3 [58, 44], Na_2CO_3 [59, 44], $NaHCO_3$ [44], NH_3 [60], Et_3N [61]. W reakcjach hydrolizy alkalicznej najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są alkohole (MeOH, EtOH), aceton, acetonitryl, rzadziej woda, a także mieszaniny rozpuszczalników takich jak: tetrahydrofuran i dimetylosulfotlenek z wodą. Powstające w reakcji hydroksykwasy łatwo ulegają cyklizacji podczas wyodrębniania lub oczyszczania i dlatego przekształcane są często w reakcji z np. diazometanem w odpowiednie estry w celu zabezpieczenia przed ponowną cyklizacją. Metoda ta stosowana jest dla laktonów wywodzących się z różnych klas związków, często są to produkty naturalne lub związki biologicznie czynne. Przykładem takiej reakcji jest rozszczepienie laktonów 5- [46] i 6-członowych [41] (Rys. 2a i 2b) oraz laktonu, który stosowany jest w syntezie naturalnie występujących prostaglandyn (Rys. 2c) [40].



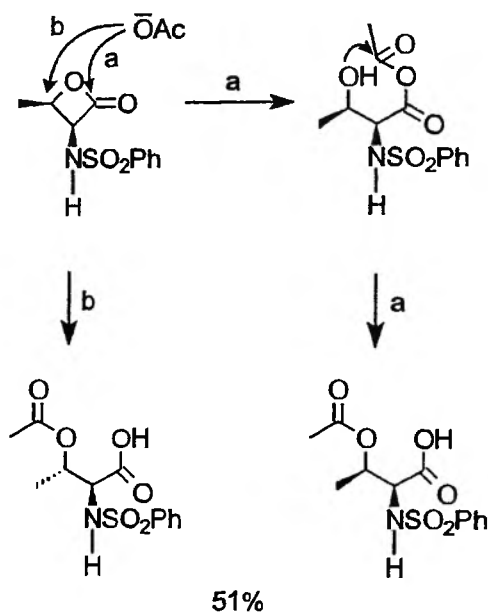
Rysunek 2

Opisano też reakcję hydrolizy laktonu połączonej z rozszczepianiem pierścienia cyklobutanowego prowadzącą do ośmiocłonowego pierścienia węglowego [47]. Reakcja ta może być przeprowadzona nie tylko w warunkach zasadowych lub kwaśowych, ale także w środowisku obojętnym (Rys. 3).



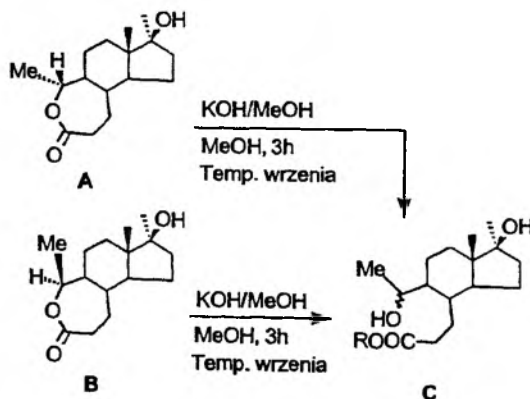
Rysunek 3

Otwarcie pierścienia β -laktonu pod wpływem AcONa/AcOH prowadzi do diastereoizomerycznych octanów w stosunku 7:1 [62]. Z dwóch możliwych mechanizmów tej reakcji a i b dominującą reakcją jest atak jonu octanowego na karbonylowy atom węgla według drogi a (Rys. 4)



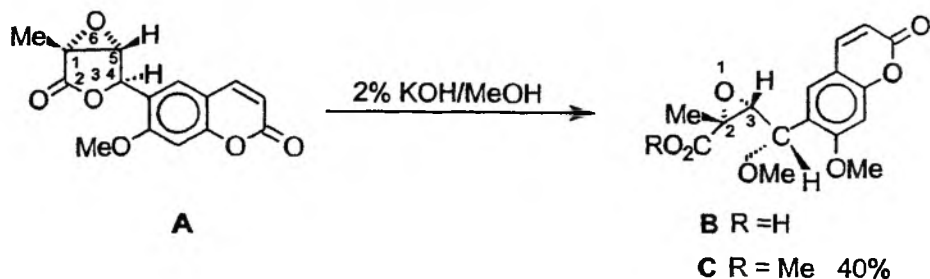
Rysunek 4

Epimeryczne laktony A i B, które otrzymano z 17α -metylotestosteronu, przekształcono na drodze zasadowej hydrolizy w epimeryczne dihydroksykwasy C ($R = H$) (Rys. 5) o zmienionej konfiguracji na atomie węgla C-10, a następnie w reakcji z diazometanem w odpowiednie estry metylowe C ($R = CH_3$) [54].



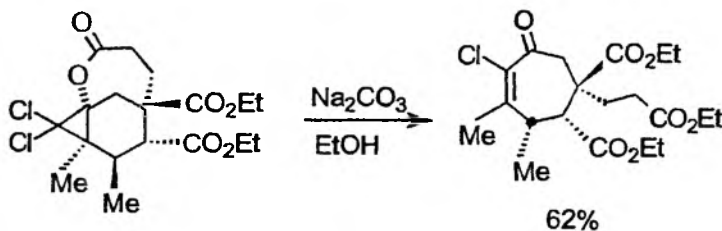
Rysunek 5

Selektywne rozszczepianie pięciocłonowego pierścienia epoksydaktonowego w związku A (Rys. 6) 2% roztworem KOH w metanolu prowadzi do metoksy kwasu B, który poddany reakcji estryfikacji z diazometanem daje ester C. Rodzaj powstających w tej reakcji produktów zależy od warunków reakcji oraz rodzaju i stężenia zasady [53].



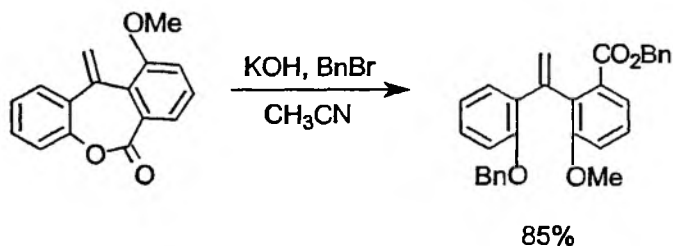
Rysunek 6

Reakcja hydrolizy pierścienia laktonowego została także wykorzystana do stereokontrolowanego powiększania pierścienia (Rys. 7) [59].



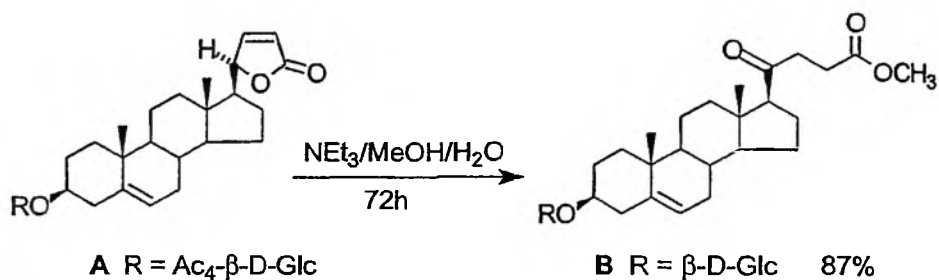
Rysunek 7

Otwarcie pierścienia laktonowego może też zachodzić z jednoczesnym benzylowaniem (Rys.8) [51, 52], co umożliwi dalsze selektywne reakcje.



Rysunek 8

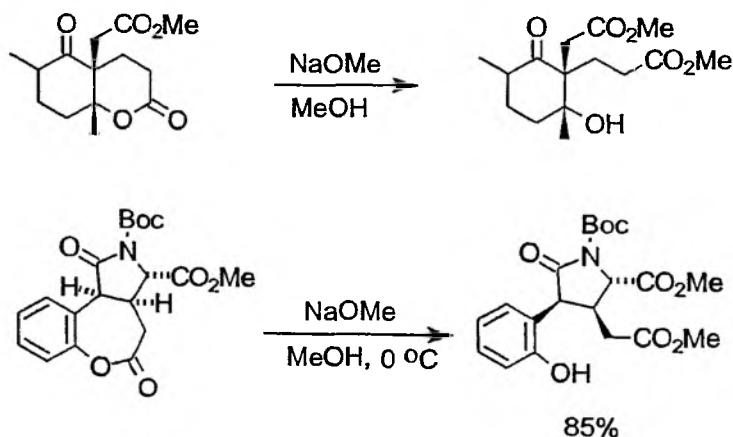
W reakcji hydrolizy stosowano też wodny lub metanolowy roztwór NH_3 [60] lub aminy [61]. Otwarcie pierścienia laktonowego w związku **A** przeprowadzono w łagodnych warunkach w mieszaninie trietyloamina–metanol–woda i otrzymano 3-glukozyd 21-nor-20-okso-5-cholen-24-ianu metylu **B** z wydajnością 87% (Rys. 9) [61].



Rysunek 9

1.2. Hydroliza laktonów z udziałem alkoholanów metali alkalicznych

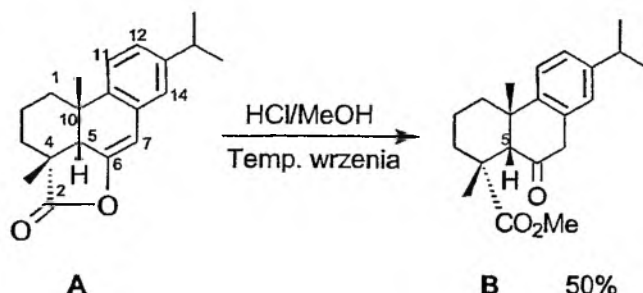
Pierścienie laktonowe ulegają z łatwością rozszczepieniu w reakcji z alkoholanami metali alkalicznych [43, 63–66]. Najczęściej stosowany jest metanolan sodowy w metanolu. Powstawanie estru metylowego zabezpiecza produkty tych reakcji przed powtórą cyklizacją (Rys. 10) [63, 65].



Rysunek 10

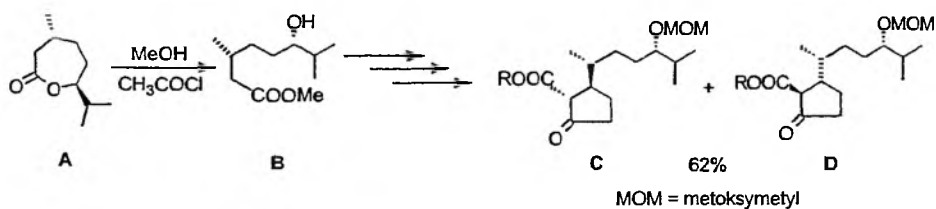
2. REAKCJE HYDROLIZY W ŚRODOWISKU KWASOWYM

Hydroliza laktonów w obecności kwasów [46, 62, 67–73] jest często stosowana w syntezie organicznej. W warunkach kwasowych mogą jednak powstawać produkty uboczne będące wynikiem katalizowanej kwasem izomeryzacji. Metanoliza laktonu **A** w obecności stężonego kwasu solnego, w temperaturze wrzenia MeOH dostarcza *cis*-*A/B* ketoestru **B** [46]. Nie obserwowano powstawania izomeru 5 α (Rys. 11).



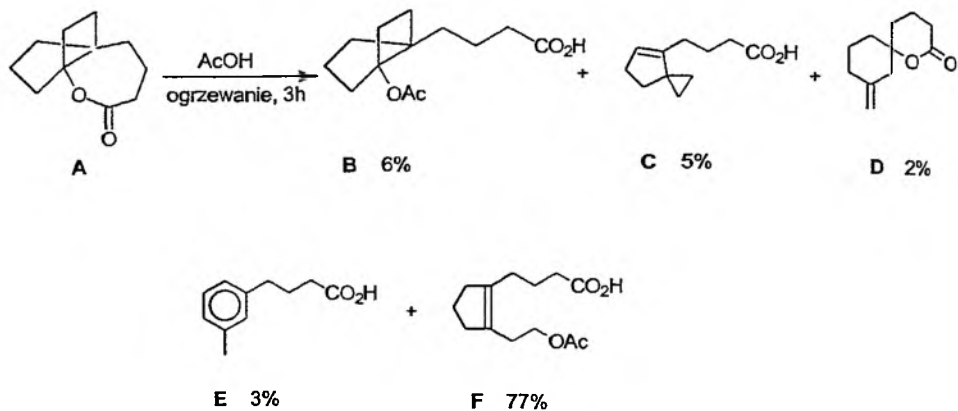
Rysunek 11

Reakcję hydrolizy laktonu w warunkach kwasowych wykorzystano także w syntezie bloków budulcowych pierścienia D witaminy D₃ [68]. Z naturalnego (–)-mentolu otrzymano lakton **A**, który w reakcji z metanolem i chlorkiem acetylu prowadzi do hydroksyestru **B**. Ester ten w dalszych przekształceniach daje mieszaninę cyklicznych estrów **C** i **D** prekursorów pierścienia D witaminy (Rys. 12).



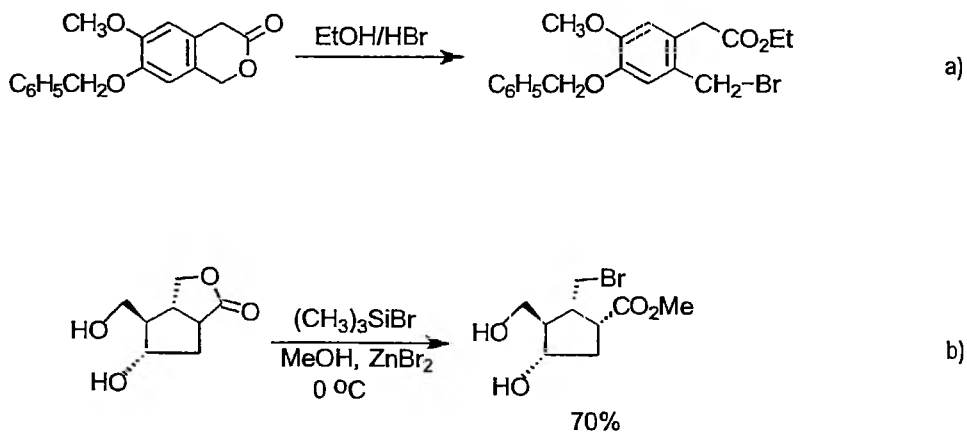
Rysunek 12

Przykładem reakcji rozszczepiania laktonu zachodzącej z izomeryzacją jest przekształcenie laktonu **A**, który podczas ogrzewania w kwasie octowym przez 3h daje związek **B** i mieszaninę produktów jego przegrupowania (**C**–**F**). Głównym produktem tej reakcji jest pochodna **F**, tworząca się z wydajnością 77% (Rys. 13) [69].



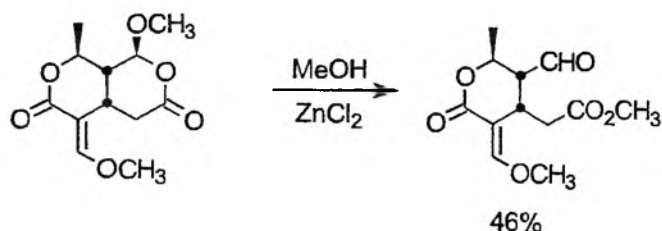
Rysunek 13

Rozszczępienie pierścienia laktonowego do bromoestru było kluczowym etapem syntezy alkaloidu korgoiny (Rys. 14a) [70], a także syntezy bloków budulcowych deoksyrybonukleotydów (Rys. 14b) [71].



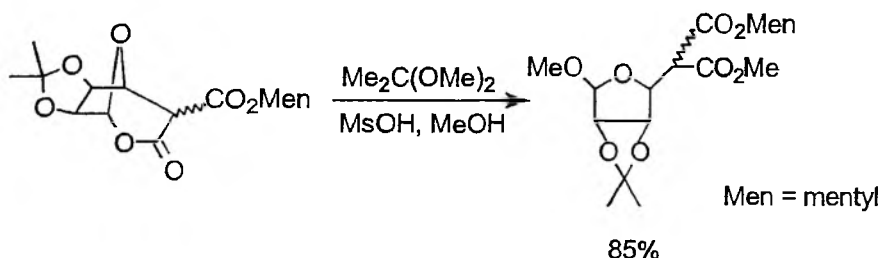
Rysunek 14

W syntezie naturalnego irydoidu zastosowano reakcję rozszczepiania bislaktonu katalizowaną kwasem Lewisa, którym był chlorek cynku (Rys. 15) [72].



Rysunek 15

Selektywne otwarcie pierścienia laktonowego zachodzi pod wpływem kwasu metanosulfonowego (MsOH) w mieszaninie 2,2-dimetoksypropanu i MeOH, i prowadzi do pochodnej L- β -rybofuranozy z wydajnością 85% (Rys. 16) [73].

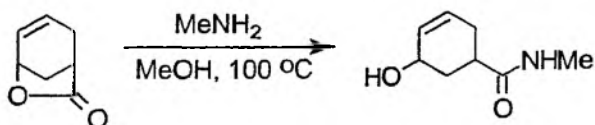


Rysunek 16

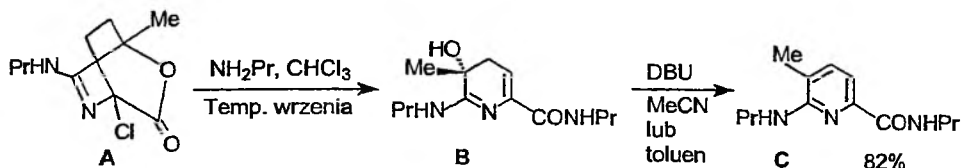
3. REAKCJE Z INNYMI ODCZYNNIKAMI NUKLEOFILOWYMI

3.1. N-nukleofile

Często stosowaną metodą rozszczepiania pierścienia laktonowego jest reakcja amonolizy. Laktony w reakcji z amoniakiem [43, 74, 75], aminami pierwszorzędowymi np.: metyloaminą [43, 76, 77], *n*-butyloaminą [44, 50], benzyloaminą [62, 78–80], aminami drugorzędowymi [43, 81, 82] dają amidy, hydroksyamidy lub aminoenony. Na przykład ogrzewanie laktonu z metyloaminą w MeOH w temp. 100°C (Rys. 17) prowadzi do amidu [76].

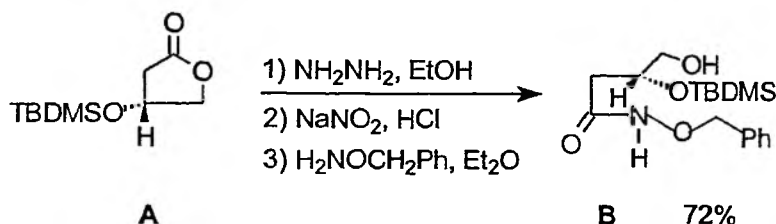


Rysunek 17



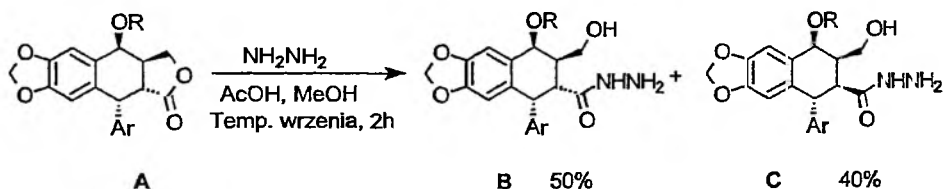
Rysunek 20

W reakcji laktonu A z jednowodzianem hydrazyny w EtOH powstaje γ -hydroksyhydrazon, który dalej przekształcany jest w pochodną kwasu hydroksamowego B z wydajnością 72% (Rys. 21) [83].



Rysunek 21

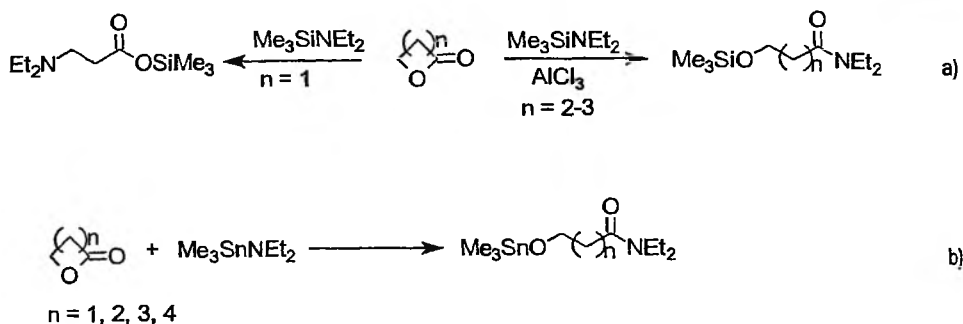
Hydrazynę zastosowano także w reakcji laktonu A [84], zachodzącej we wrzącej mieszaninie MeOH/AcOH. Otrzymano wówczas mieszaninę *trans*-hydrazidu B (wyd. 50%) i *cis*-hydrazidu C (wyd. 40%) (Rys. 22).



R = β -D-4,6-O-etylideno glukoza
Ar = 3,5-dimetoksy-4-hydroksyfenyl

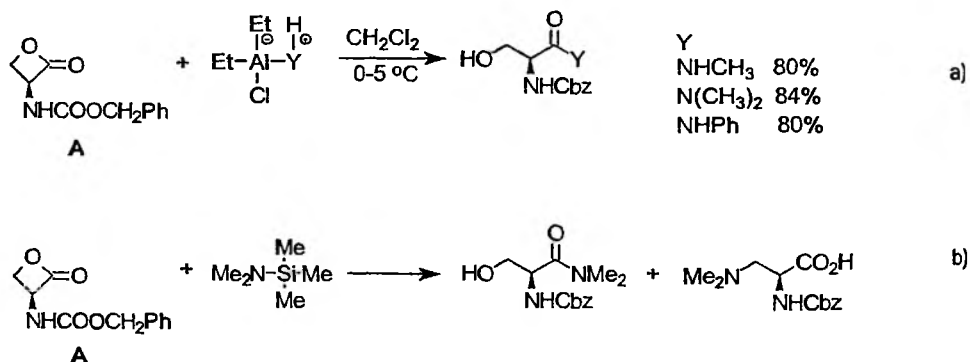
Rysunek 22

Zastosowanie dietyloaminotrimetylsilanu i dietyloaminotrimetylocyny powoduje regioselektywne otwarcie pierścienia laktonowego i prowadzi do odpowiednich pochodnych β -aminokwasów lub ω -hydroksyamidów, w zależności od wielkości pierścienia laktonowego (Rys. 23a). Na rodzaj powstających produktów ma także wpływ zastosowanie kwasu Lewisa np. AlCl_3 jako katalizatora, co powoduje regioselektywne rozszczepienie laktonu i powstanie produktów będących wynikiem ataku nukleofilowego grupy NEt_2 na atom węgla grupy karbonylowej (Rys. 23b) [85].



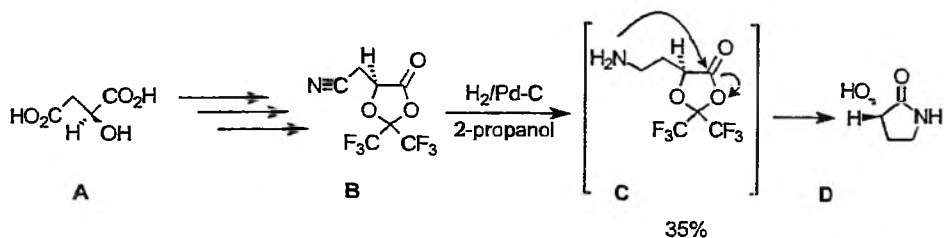
Rysunek 23

Reakcję rozszczepienia pierścienia laktonowego pod wpływem *N*-nukleofila zastosowano także do otrzymania aminokwasów [86]. Sposób otwarcia pierścienia zależy nie tylko od doboru nukleofila, ale także od rozpuszczalnika i warunków reakcji, co daje możliwość kontroli regiochemicznej ataku nukleofilowego. Kwas Lewisa lub jon metalu katalizuje atak nukleofilowy w β -laktonie **A**, który jest pochodną *N*-karbobenzyl-L-seryny. Produktem reakcji jest odpowiedni amid, który powstaje z bardzo dobrą wydajnością (Rys. 24a), natomiast w wyniku reakcji **A** z *N,N*-dimetylo-*N*-(trimetylsililo)aminą tworzy się mieszanina amidu i aminokwasu (Rys. 24b). Jej skład zależy w znacznym stopniu od zastosowanego rozpuszczalnika [CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$, THF lub CH_3CN]. Użycie różnorodnych *N*-sililoamin w reakcji z **A** prowadzi zawsze do odpowiedniego aminokwasu z wydajnością od 40 do 88%.



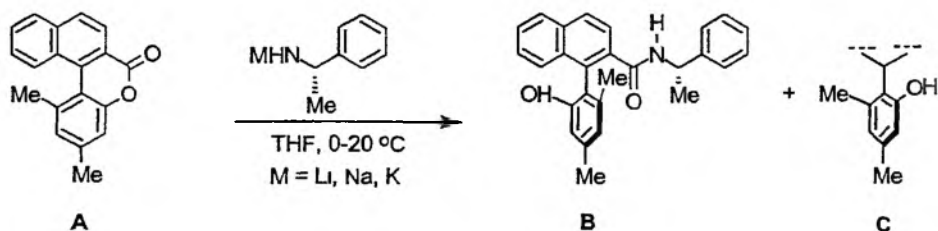
Rysunek 24

Interesującą reakcją jest wewnątrzcząsteczkowe otwarcie pierścienia laktonowego [87]. Zastosowano je w syntezie (3*S*)-3-hydroksy-2-pyrrolidinonu **D**, który jest cennym blokiem budulcowym w syntezie środków farmaceutycznych z kwasu (*S*)-jabłkowego **A**. Kluczowym etapem tej syntezy jest powstawanie produktu pośredniego **C**, który spontanicznie cyklizuje do związku **D** (Rys. 25).



Rysunek 25

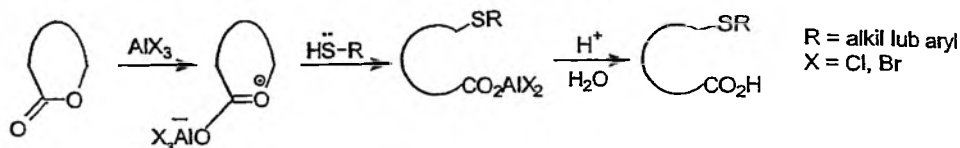
Reakcja laktonu **A** z chiralnymi amidkami metali (K, Na, Li) [88] prowadzi do mieszaniny izomerów, w proporcji zależnej od użytego metalu. Najlepszy wynik obserwowano dla amidku potasu, wówczas stosunek **B**:**C** wynosił 95:5 (Rys. 26).



Rysunek 26

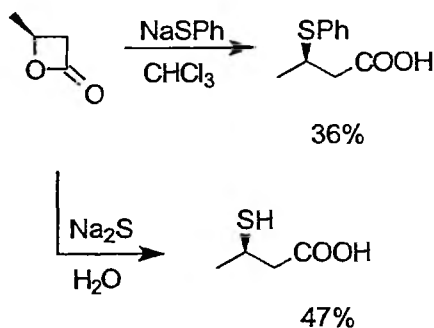
3.2. S- i Se-nukleofile

Laktony można przekształcić w kwasy alkanotiokarboksylowe na drodze rozszczepienia wiązania węgiel–tlen w reakcji z alkanotiolem katalizowanej halogenkiem glinu [62]. Zastosowanie halogenku glinu i aryliotolu [43, 80, 89, 90] prowadzi do kwasów arenotiokarboksylowych [89, 90]. Rozszczepienie wiązania alkil–tlen w γ -laktonach zachodzi także pod wpływem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SLi}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SNa}$, CH_3SLi [91], PhSH [43], Na_2S [80] i prowadzi do odpowiednich kwasów alkilo- lub aryliotiokarboksylowych. W opisanym metodzie [89, 90] wykorzystuje się „silny kwas i słaby nukleofil.” Substrat aktywowany przez kwas Lewisa (AlX_3), który koordynuje atom tlenu, reaguje z tiolem-nukleofilem (Rys. 27) [89]. Reaktywność laktonów zależy od wielkości pierścienia.



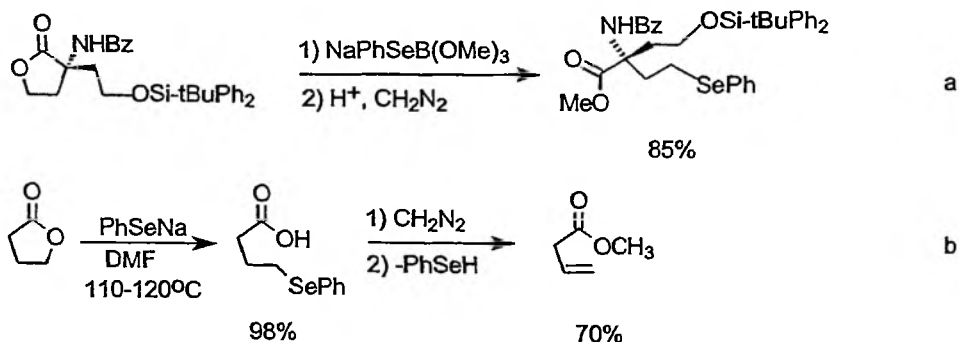
Rysunek 27

Reakcja reaktywnych β -laktonów z alkan- i arenotiolami lub ich solami [43, 62] zachodzi także bez udziału kwasów Lewisa (Rys. 28) [80].



Rysunek 28

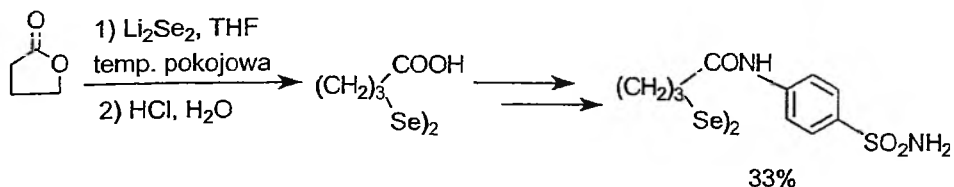
Opisano też przemiany laktonów w kwasy fenylselenylokarboksylowe pod wpływem kompleksu otrzymanego z difenyldiselenku i trimetoksyborowodoru sodowego (Rys. 29a) [92] lub w reakcji z fenylselenkiem sodu [93, 94] (Rys. 29b)[95].



Rysunek 29

W syntezie amidu (Rys. 30), który jest potencjalnym czynnikiem antywirusowym, substratem był γ -butyrolakton, który przekształcono w kwas karboksylowy

za pomocą Li_2Se_2 generowanego *in situ* z litu i selenu, pod wpływem katalizatora lub ultradźwięków. W kolejnych reakcjach otrzymano docelowy amid [96].

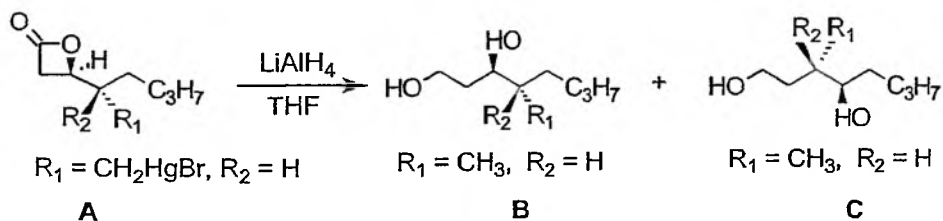


Rysunek 30

4. REAKCJE REDUKCJI LAKTONÓW

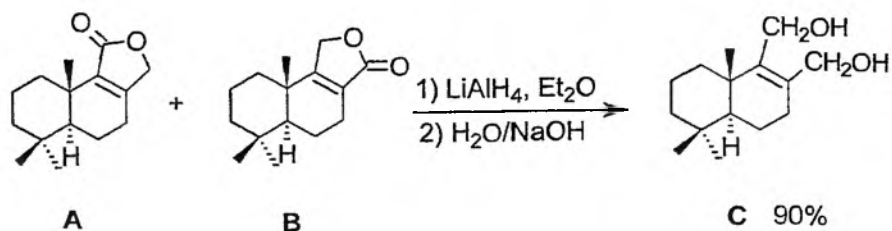
4.1. Redukcja wodorkami metali

Zastosowanie glinowodoru litowego (LiAlH_4), który jest jednym z najczęściej stosowanych nukleofilowych czynników redukujących, w reakcji rozszczepiania pierścienia laktonowego jest bardzo popularne i dotyczy laktonów wywodzących się z różnych klas związków np.: pochodnych cyklopropanu [97], cyklobutanu [98, 99], cyklopentanu [100], cykloheptanu [101], butenolidów [102], cukrów [103], związków biarylowych [104–106], seskwiterpenów [107–109], steroidów [110–112], alkaloidów [113], terpenów [114], laktonów makrocyklicznych [115]. Produktami tych reakcji są odpowiednie alkohole [97, 101]. Na przykład z β -laktonu **A** powstają diole **B** i **C** (Rys. 31) [97].



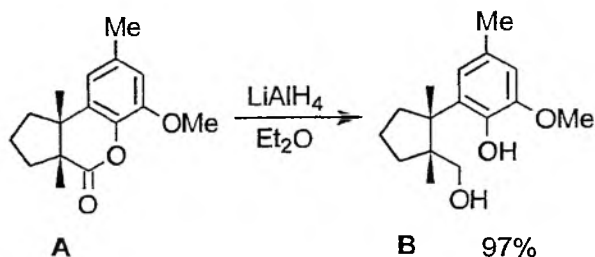
Rysunek 31

W redukcji mieszaniny laktonów **A** i **B** LiAlH_4 otrzymano diol **C** (Rys. 32), który jest produktem pośrednim w syntezie fizjologicznie aktywnych seskwiterpenów, takich jak: warburganal [102].



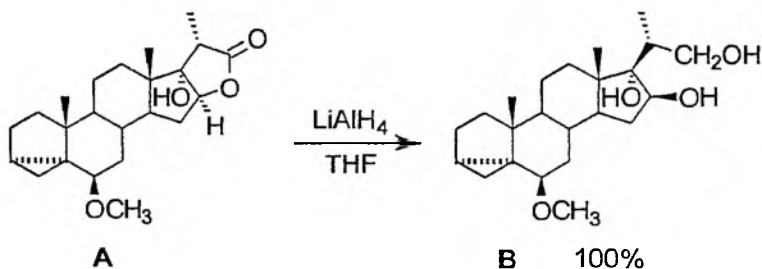
Rysunek 32

Stosując LiAlH_4 przeprowadzono też redukcję laktonu A do diolu B z wydajnością 97% (Rys. 33) [108].



Rysunek 33

Otwarcie pierścienia laktonowego jest kluczową reakcją w syntezie saponiny OSW-1 [110, 112], związku o działaniu cytostaticznym oraz jej analogów ze zróżnicowanym łańcuchem bocznym. Lakton A oraz związek B są ważnymi produktami pośrednimi w tej syntezie (Rys. 34).

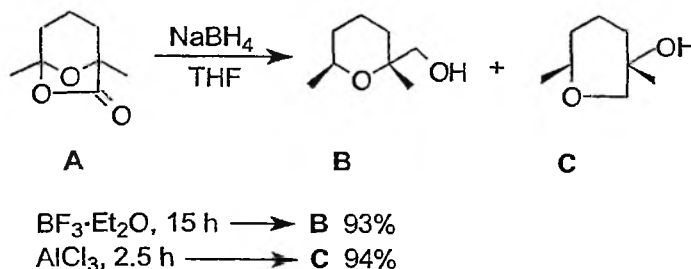


Rysunek 34

Stosowane są także bardziej złożone związki glinu np.: $\text{Red-Al} [\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2]$ [105, 113, 116].

Laktony można także zredukować do cyklicznych eterów. Często stosowanym czynnikiem redukującym jest borowodorek sodowy (NaBH_4) [117–119]. Opisano

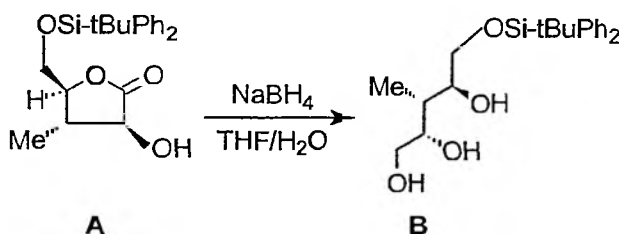
syntezę 6- i 7-członowych eterów cyklicznych B i C z ketalolaktonu A (Rys. 35) [118].



Rysunek 35

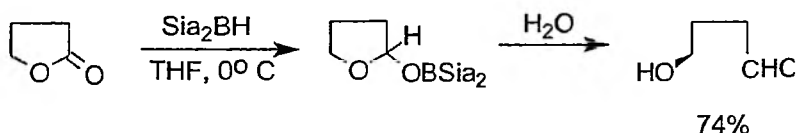
Reakcja zachodzi z bardzo wysoką selektywnością i zależy od zastosowanego kwasu Lewisa: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ lub AlCl_3 . Zastosowanie odmiennych kwasów Lewisa oraz innych czynników redukujących dawało wynik negatywny.

W wyniku redukcji laktonu A powstaje związek B (Rys. 36) [119].



Rysunek 36

Bis-3-metylo-2-butyloboran (Sia_2BH) [117, 120, 121] to reagent o wysokiej selektywności w reakcjach hydroborowania olefin i dienów. Opisano też zastosowanie tego reagenta w reakcji selektywnej redukcji laktonów do odpowiednich hydroksyaldehydów (Rys.37) [120].



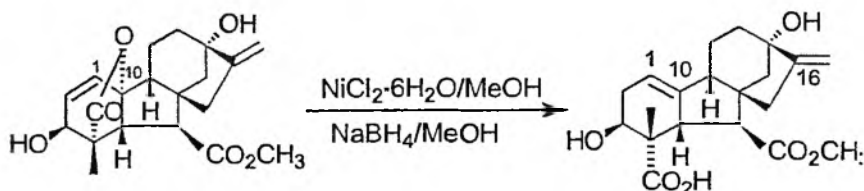
Rysunek 37

Zastosowanie znalazły również inne związki boru: BH_3 i L-selectride $\text{LiB}[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$, za pomocą których, w odpowiednio dobranych warunkach, można

selektywnie rozszczepić pierścień δ -laktonowy w związkach biarylowych będących atropoizomerami [105, 106, 116, 122, 123].

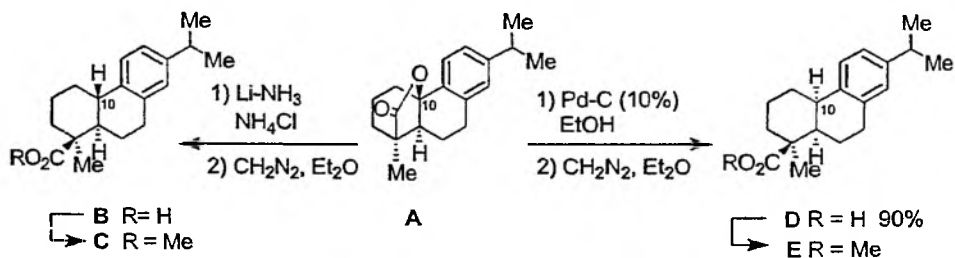
4.2. Inne metody redukcji

W metodzie selektywnej redukcji pierścienia laktonowego pochodnych kwasu giberelinowego zastosowano Ni_2B . Rozszczepienie laktonu do kwasu karboksylowego (Rys. 38) zachodziło z udziałem ugrupowania allylowego. Zastosowanie innych czynników redukujących, takich jak: $Li/NH_3/t-BuOH$ lub $H_2/Pd-BaCO_3/pipe$ rydina okazało się nieskuteczne [124].



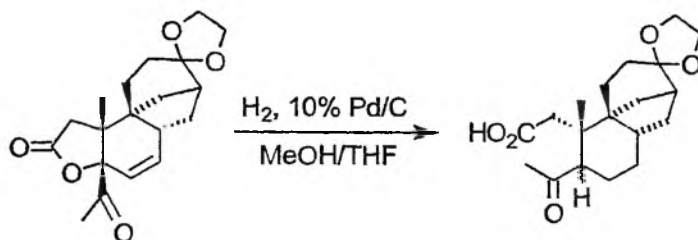
Rysunek 38

Hydrogenoliza γ -laktonu A litem w ciekłym amoniaku prowadzi do kwasu B z wydajnością 99% (Rys. 39). Reakcja ta zachodzi z całkowitą retencją konfiguracji na asymetrycznym centrum benzylovym (C-10), co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami dla podobnych układów. Natomiast katalityczne uwodornienie laktonu A prowadzi do kwasu D z wydajnością 90% i z całkowitą inwersją konfiguracji na atomie węgla C-10 [125].



Rysunek 39

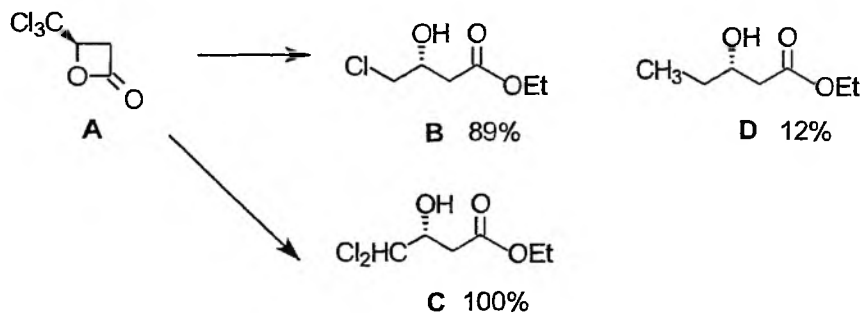
Opisano też syntezę, w której w wyniku redukcji podstawionego, nienasyconego laktonu wodorem na katalizatorze Pd/C powstaje odpowiedni kwas karboksylowy (Rys. 40) [126].



Rysunek 40

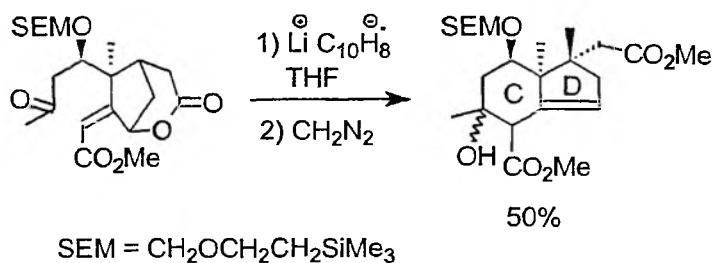
Reakcja uwodornienia laktonów prowadząca do rozszczepienia pierścienia katalizowana jest zazwyczaj przez katalizatory takie, jak: Pd/C, PtO₂ lub nikiel Raneya. W zależności od zastosowanego katalizatora i warunków reakcji można uzyskać odmienne rezultaty. Na przykład, w wyniku reakcji redukcji laktonu A otrzymano produkt B lub C, w zależności od zastosowanych warunków reakcji, rodzaju katalizatora i zasady (Rys. 41) [127].

Przeprowadzenie reakcji z Pd/C-NEt₃ lub Pd/C-KOAc, po 20h prowadzi do produktu C z wydajnością 100%. Wydłużenie czasu reakcji do 80h lub zastosowanie różnych proporcji KOAc jako zasady powoduje powstawanie także związku B i D. Reakcja z PtO₂/KOAc po 20 i 80 godzinach daje wyłącznie produkt C, zastosowanie natomiast niklu Raneya i KOAc prowadzi do mieszaniny związków B i C, z przewagą C.



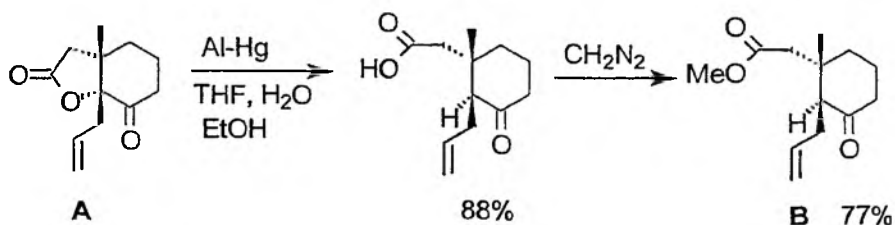
Rysunek 41

Redukcyjne otwarcie pierścienia laktonowego zostało zastosowane do utworzenia pierścienia C i D naturalnego triterpenu [128]. Redukcja laktonu naftylolitem prowadzi do bicyklicznego diestru z wydajnością 50% (Rys. 42), a w reakcji laktonu o podobnej budowie z dimetylomiedzianem litu następuje rozszczepienie pierścienia laktonowego [128].



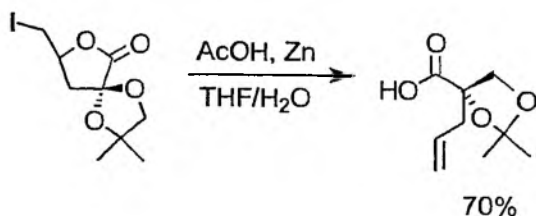
Rysunek 42

Redukcyjne otwarcie pierścienia laktonowego może zachodzić także pod wpływem amalgamatu glinowego [129]. Reakcja ketolaktonu **A** z Al-Hg i następnie z diazometanem prowadzi z wysoką selektywnością głównie do izomeru *trans* **B**. Stosunek izomerów *trans* i *cis* wynosił 96:4 (Rys. 43). Poddanie laktonu **A** redukcji wapniem w amoniaku prowadzi natomiast do mieszaniny izomerów *trans* i *cis* w stosunku 3.5:1.



Rysunek 43

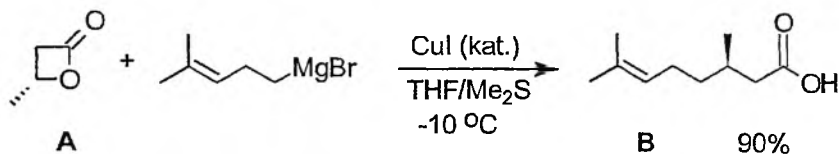
Stosując kwas octowy i pył cynkowy w redukcji laktonu otrzymano nienasycony kwas z wydajnością 70% (Rys. 44) [130].



Rysunek 44

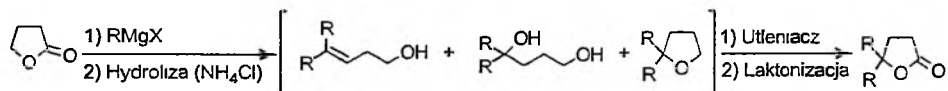
5. REAKCJE ZE ZWIĄZKAMI METALOORGANICZNYMI

Do rozszczepiania pierścienia laktonowego może służyć popularna w syntezie organicznej reakcja ze związkami Grignarda [62, 131–135]. Stosowane są różnorodne halogenki: alkilu [134], allilu [133], aryloalkilu [134] lub aryłu [131]. Halogenem może być Cl, Br lub I. Kluczowym etapem w syntezie optycznie czynnych terpenów [132] jest regiospecyficzna reakcja β -metylo- β -propionolaktonu **A** z bromkiem homoprenylomagnezowym, katalizowana jodkiem miedzi(I), która prowadzi do kwasu **B** z wydajnością 90% (Rys. 45).



Rysunek 45

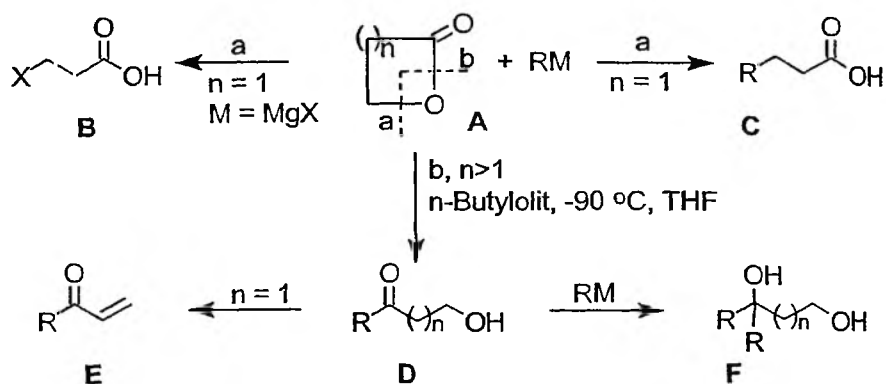
Opisano też reakcję γ -butyrolaktonu ze związkiem Grignarda, która stanowi metodę wydajnej syntezy γ,γ -dialkilo- i diarylo- γ -laktonów. Otrzymaną mieszaninę trzech związków poddano reakcji utleniania w różnych warunkach, stosując różnorodne utleniacze m.in.: 65% HNO_3 , Ag_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , MnO_2 , KMnO_4 (Rys. 46) [134].



RMgX : CH_3MgI , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$, 1-naftył-MgBr

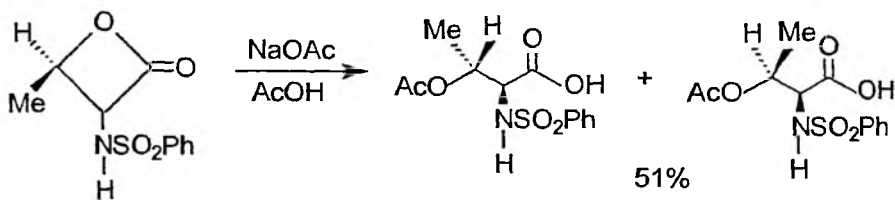
Rysunek 46

Reakcje laktonów ze związkami metaloorganicznymi [136, 137] są często stosowane w syntezie odpowiednich homologów. Otwarcie pierścienia może zachodzić dwoma różnymi drogami a i b, które zależą od wielkości pierścienia laktonowego i natury związku metaloorganicznego. Sterycznie naprężone β -laktony **A** ($n=1$) reagują ze związkami litoorganicznymi [136, 137], magnezoorganicznymi [136] i kadmoorganicznymi [136] dając mieszaniny kwasów β -halopropionowych **B**, karboksylowych **C**, β -hydroksyketonów **D** ($n=1$), ketonów winylowych **E** i dioli **F** ($n=1$) (Rys. 47) [136].



Rysunek 47

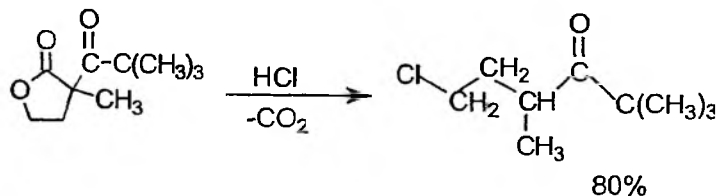
Reakcja rozszczepienia α -amino- β -laktonów pod wpływem czynników nukleofilowych została także opisana jako metoda otrzymywania optycznie czystych N-zablokowanych α -aminokwasów (Rys. 48) [62]. W reakcji tej zastosowano także inne nukleofile: tiomocznik, LiSH, NaSH, pirazol, PhCH_2NH_2 , EtMgCl/CuBrSMe_2 , $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NCl}$ uzyskując wydajności od 30 do 99%.



Rysunek 48

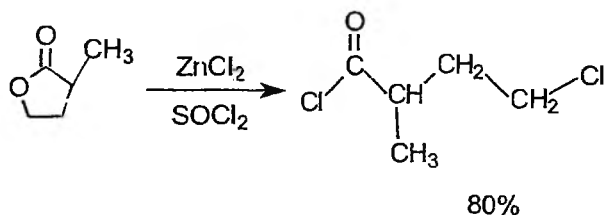
6. INNE METODY ROZSZCZEPIANIA LAKTONÓW

Reakcja α -acylolaktonu z kwasem chlorowodorowym prowadzi do rozszczepienia i dekarboksylacji, w wyniku czego powstaje γ -chloro keton (Rys. 49) [138].



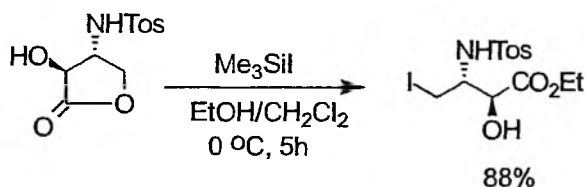
Rysunek 49

W reakcji α -alkilo laktonu z chlorkiem cynku w chlorku tionylu otrzymuje się natomiast chlorki γ -chloroacylowe (Rys. 50).



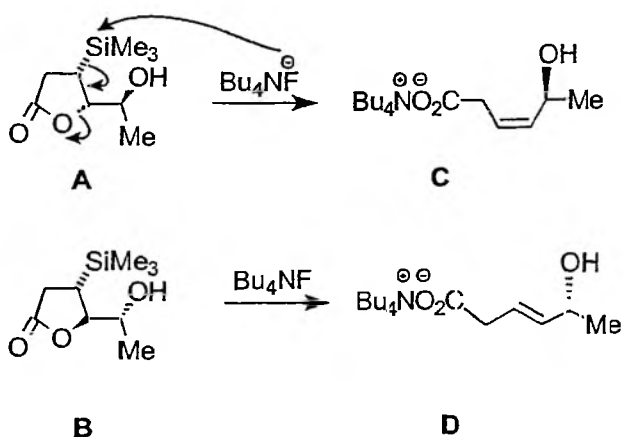
Rysunek 50

Otwarcie pierścienia laktonu jodkiem trimetylosililowym w mieszaninie EtOH/CH₂Cl₂ prowadzi do γ -jodoestru z wydajnością 88%, który może być zastosowany w syntezie peptydów (Rys. 51) [139].



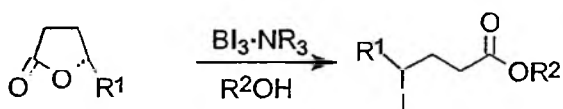
Rysunek 51

Reakcja desililowania laktonów **A** i **B** fluorkiem tetrabutylamoniowym zachodzi z rozszczepieniem pierścienia i powstają odpowiednie *cis*- i *trans*-olefiny **C** i **D**. Związki te w reakcji z jodkiem metylu dają estry metylowe (Rys. 52) [140, 141].

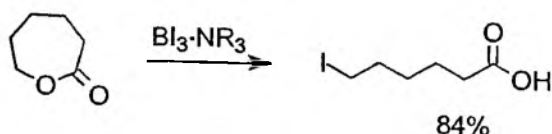
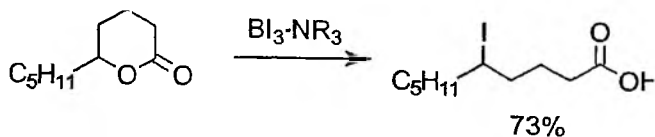
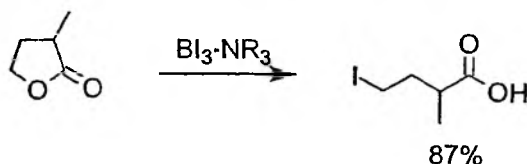
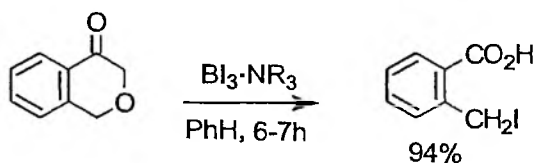


Rysunek 52

Tribromek boru jest często stosowany do rozszczepienia laktonów dając w rezultacie kwasy ω -bromokarboksyłowe. Kompleks trijodku boru z *N,N*-dietyloanilina efektywnie rozszczepia pierścienie laktonowe do odpowiednich kwasów ω -jodo-karboksyłowych i estrów, które wydzielano z dobrymi wydajnościami (Rys. 53) [142].

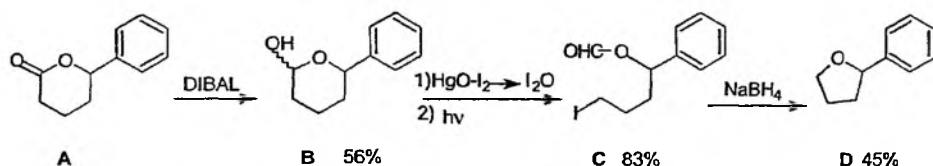


$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}, 86\%$
 $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5, R^2 = \text{H}, 82\%$
 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3, 90\%$
 $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}, 86\%$
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}, R^2 = \text{H}, 78\%$
 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, 88\%$



Rysunek 53

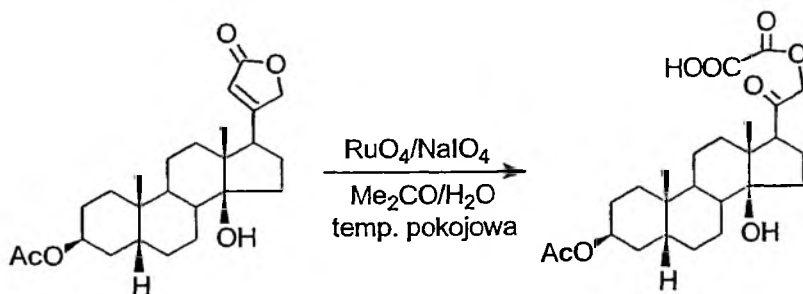
Opisano też [143] nową metodę syntezy naturalnie występujących lignanów. W reakcji modelowej lakton **A** jest redukowany glinowodorkiem diizobutylowym (DIBAL) do odpowiedniego laktolu **B**, który po przekształceniu w podjodyn, jest poddany reakcji fotochemicznej. W rezultacie regioselektywnego β -rozszczenia rodnika alkoksylogowego powstaje jodomrówczan **C**, który zredukowano NaBH_4 otrzymując 2-fenylotetrahydrofuran **D**. Metodę tę zastosowano także do przekształcenia steroidowych ketonów cyklicznych w odpowiednie oksasteroidy (Rys. 54) [143].



Rysunek 54

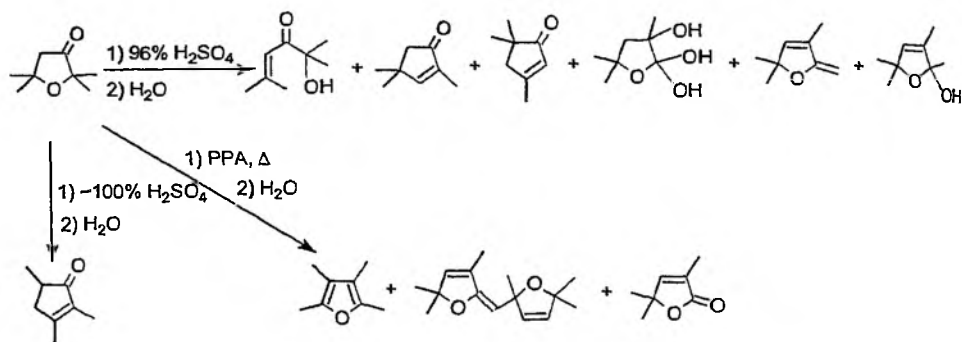
Doskonałym inicjatorem lub katalizatorem reakcji otwarcia pierścienia połączonego z polimeryzacją epoksydów i β -laktonów do polieterów i poliestrów okazały się kompleksy soli glinu (III) z tetrafenylporfiryną [144]. Opisano także „tandemowe” reakcje rozszczepiania β -laktonów kompleksem $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [145].

W syntezie $3\beta,14\beta$ -dihydroksy- 5β -androstano- 17β -karboaldehydu kluczowym etapem (Rys. 55) jest rozszczepienie nienasyconego laktonu za pomocą RuO_4 jako katalizatora i NaIO_4 jako utleniacza stechiometrycznego [146]. Reakcja ta jest alternatywą dla wcześniej stosowanej, w której rozszczepienie laktonu zachodziło na drodze ozonolizy.



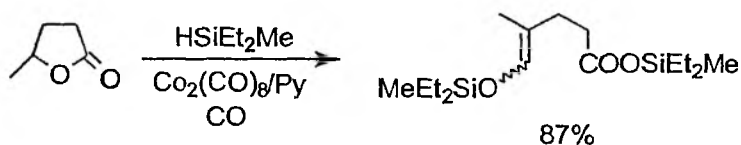
Rysunek 55

Reakcja laktonu ze stężonym kwasem siarkowym lub gorącym kwasem polifosforowym (PPA) prowadzi do mieszaniny 10 związków powstających w wyniku otwarcia pierścienia i następnych reakcji recyklizacji, migracji grupy metylowej i utleniania (Rys. 56) [147].



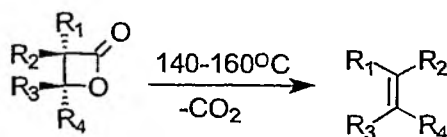
Rysunek 56

Sililowe etery enoli otrzymano w reakcji laktonów z hydrosilanami i tlenkiem węgla w obecności $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Rys. 57) [148].



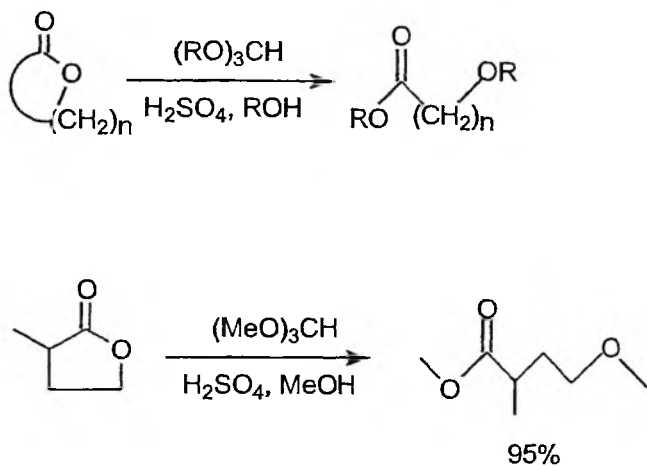
Rysunek 57

Rozszczepienie β -laktonów połączone z dekarboksylacją przeprowadza się w wysokiej temperaturze ($140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$) i otrzymuje się odpowiednie olefiny (Rys. 58) [149].



Rysunek 58

Opisano także jednoetapową syntezę eteroestrów z odpowiednich laktonów zamiast klasycznej metody Rappe (Rys. 59) [150].



Rysunek 59

PODZIĘKOWANIE

Niniejsza praca oraz badania w dziedzinie cyklobutanonów i laktonów steroidowych były wykonane w ramach projektu badawczego Nr 7 T09A 11021 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry* 5th ed. Wiley, 2001, 1680 i literatura tam cytowana.
- [2] J.F. Wolfe, M.A. Ogliaruso, [w:] Patai (Ed.), *The Chemistry of Acid Derivatives*, Wiley, New York 1979, 1062.
- [3] S. Kano, S. Shibuya, T. Ebata, *Heterocycles*, 1980, **14**, 661.
- [4] M. Ibrahim-Ouali, J.-L. Parrain, M. Santelli, *Org. Prep. Proced. Int.*, 1999, **31**, 467.
- [5] Y.S. Rao, *Chem. Rev.*, 1976 **76**, 625.
- [6] J. Otera, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1449.
- [7] a) P.L. Coe, I.R. Owen, A. Sellars, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1989, 1097;
b) Ch.F. Rodriguez, I.H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1997, 953.
- [8] K.C. Nicolaou, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 683.
- [9] T.G. Back, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 3041.
- [10] P. M. Dewick, *Medicinal Natural Products*, Wiley, 2002, 93.
- [11] S.S. Canan Koch, A.R. Chamberlin, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 2725 i literatura tam cytowana.
- [12] G.D. Pandey, K.P. Tiwari, *Heterocycles*, 1981, **16**, 449.
- [13] K. Tanaka, H. Yoda, Y. Isobe, A. Kaji, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 1337.
- [14] L.-C. Yu, P. Helquist, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 4536.
- [15] H. Saimoto, K. Nishio, H. Yamamoto, M. Shinoda, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**, 3093.

- [16] P. Bravo, G. Resnati, F. Viani, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 2913.
- [17] M. Mori, Y. Washioka, T. Urayama, K. Yoshiura, K. Chiba, Y. Ban, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 4058.
- [18] A.P. Kozikowski, A.K. Ghosh, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 2623.
- [19] J.C. Sarma, R.P. Sharma, *Heterocycles*, 1986, **24**, 441.
- [20] T.F. Murray, E.G. Samsel, V. Varma, J. R. Norton, *J. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7520.
- [21] a) P.A. Grieco, *Synthesis*, 1975, 67 i literatura tam cytowana;
b) Z. Paryzek, K. Błaszczuk, *Liebigs Ann. Chem.*, 1990, 665; Z. Paryzek, K. Błaszczuk, *Liebigs Ann. Chem.*, 1995, 341.
- [22] N. Petragani, H.M.C. Ferraz, G.V.J. Silva, *Synthesis*, 1986, 157 i literatura tam cytowana.
- [23] H. Nemoto, S. Fujita, M. Nagoi, K. Fukumoto, T. Kametami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2931.
- [24] S.K. Taylor, N.H. Chmiel, E.E. Mann, M.E. Silver, J.R. Vyvyan, *Synthesis*, 1998, 1009.
- [25] P. Canonne, G.B. Foscolos, D. Bélanger, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 1828.
- [26] Z. Paryzek, K. Błaszczuk, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 229.
- [27] Sh. Z. Kasymov, *Chem. Nat. Compd. Eng. Transl.*, 1982, **18**, 519. (*Khim. Prir. Soedin.*, 1982, **18**, 551).
- [28] K. Kano, K. Hayashi, H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1982, **30**, 1198.
- [29] B.M. Fraga, *Nat. Prod. Rep.*, 2002, **19**, 650 i wcześniejsze numery.
- [30] a) E. Paruch, *Wiad. Chem.*, 2001, **55**, 69; b) E. Paruch, *Wiad. Chem.*, 2001, **55**, 119; c) M. Szczepaniak, M. Grabarczyk, A. Szumny, C. Wawrzęńczyk, *J. Plant Protect. Res.*, 2003, **43**, 87; d) E. Paruch, Z. Ciunik, C. Wawrzęńczyk, *Liebigs Ann. Chem.*, 1997, 2341; e) E. Paruch, Z. Ciunik, C. Wawrzęńczyk, *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, 2677; f) S. Lochyński, B. Frackowiak, T. Olejniczak, Z. Ciunik, C. Wawrzęńczyk, *Tetrahedron Asymm.*, 2002, **13**, 1761.
- [31] P. Canonne, D. Bélanger, G. Lemay, G. B. Foscolos, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 3091.
- [32] B. Green, R.I. Crane, I.S. Khaidem, R.S. Leighton, S.S. Newaz, T.E. Smyser, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 640.
- [33] P.S. Steyn, F.R. van Heerden, *Nat. Prod. Rep.*, 1998, 397.
- [34] P.E. Bauer, K.S. Kyler, D.S. Watt, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 34.
- [35] J.R. Hanson, *Nat. Prod. Rep.*, 2000, **17**, 423.
- [36] K.R.H. Repke, R. Megges, J. Weiland, R. Schön, *Angew. Chem. Ed. Eng.*, 1995, **34**, 282.
- [37] M.M. Kabat, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 1823.
- [38] P. Kočovský, P. Drašar, V. Pouzar, M. Havel, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1981, **47**, 108.
- [39] J. Hagen, *Industrial Catalysis. A Practical Approach*, Wiley-VCH, 1999, 287.
- [40] J. Freimanis, L. Gerca, I. Turovskis, E. Liepiņš, D. Lola, A. Mishnev, M. Bundule, J. Bleidelis, *J. Prakt. Chem.*, 1987, **329**, 39.
- [41] R.K. Bhatt, J.R. Falck, S. Nigam, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 249.
- [42] V.J. Blazis, E.S. Hawkins, D.C. Baker, *Carbohydr. Res.*, 1994, **253**, 225.
- [43] P.R. Jones, S.D. Rothenberger, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 3016.
- [44] S. Nonoyama, N. Yonezawa, K. Saigo, M. Hasegawa, Y. Iitaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 349.
- [45] K. Tanaka, F. Uchiyama, A. Asada, Y. Furusawa, Y. Inubushi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, **31**, 1943.
- [46] T. Matsumoto, S. Imai, K. Ondo, N. Takeyama, H. Kataoka, Y. Yamamoto, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 891.
- [47] T. Kojima, Y. Inouye, H. Kakisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, **58**, 1738.
- [48] S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 1944.
- [49] M. Tanoguchi, T. Kashima, H. Saika, T. Inoue, M. Arimoto, H. Yamaguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, **37**, 68.
- [50] R.W. Spencer, T.F. Tan, E. Thomas, V.J. Robinson, A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5589.
- [51] J. Häusler, *Liebigs Ann. Chem.*, 1986, 114.

- [52] M.-P. Denieul, B. Laursen, R. Hazell, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 6052.
- [53] J.A. Lamberton, T.C. Morton, *Austr. J. Chem.*, 1985, **38**, 1025.
- [54] W.J. Rodewald, B.M. Jagodzińska, *Pol. J. Chem.*, 1980, **54**, 709.
- [55] Z. Rykowski, Z. Chabudziński, *Pol. J. Chem.*, 1980, **54**, 741.
- [56] K. Naya, M. Shimizu, H. Nishio, M. Takeda, S. Oka, K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 1071.
- [57] G. Emmer, M.A. Grassberger, G. Schulz, D. Boesch, C. Gaveriaux, F. Loor, *J. Med. Chem.*, 1994, **37**, 1918.
- [58] M. Menges, R. Brückner, *Synlett*, 1993, 901.
- [59] K.J. Shea, W.M. Fruscella, W. P. England, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 5623.
- [60] D. Andreotti, P.A. Porocopiou, N.S. Watson, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 1789.
- [61] I. Černý, V. Pouzar, P. Drašar, M. Budešinský, M. Havel, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1984, **49**, 881.
- [62] S.V. Pansare, J.C. Vederas, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 2311.
- [63] A. Ahmed, R.A. Bragg, J. Clayden, K. Tchabanenko, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 3407.
- [64] H.-D. Stachel, M. Schorp, L. Maier, K. Dandl, *Liebigs Ann. Chem.*, 1984, **11**, 1121.
- [65] J.W. Muskopf, R.M. Coates, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 69.
- [66] R.A. Nour, K. Schneider, E. Urban, *Liebigs Ann. Chem.*, 1992, **4**, 383.
- [67] K. Tanaka, F. Uchiyama, T. Ikeda, Y. Inubushi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1983, **31**, 1958.
- [68] A.R. Daniewski, T. Warchoł, *Pol. J. Chem.*, 1992, **66**, 1985.
- [69] K. Kakiuchi, T. Tsugaru, Y. Tobe, Y. Odaira, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 4204.
- [70] G.D. Pandey, K.P. Tiwari, *Pol. J. Chem.*, 1980, **54**, 763.
- [71] K.-H. Altmann, R. Imwinkelried, R. Kesselring, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 7625.
- [72] J.K. Whitesell, P.K.S. Wang, D.A. Aguilar, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 2511.
- [73] T. Takahashi, H. Kotsubo, T. Koizumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1991, 1667.
- [74] M. Eglí, A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1442.
- [75] A.D. Borthwick, K. Biggadike, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 571.
- [76] A. Philip, J.B. Pitner, Y.J. Joo, D.J. Triggler, F.I. Carroll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 984.
- [77] I.R. Vlahov, R.J. Linghardt, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 8379.
- [78] H. Zhao, Ch. Lee, P. Sai, Y.H. Choe, M. Boro, A. Pendri, S. Guan, R.B. Greenwald, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 4601.
- [79] W. Liu, D.D. Xu, O. Repič, T.J. Blacklock, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2439.
- [80] A. Griesbeck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 1987, **70**, 1326.
- [81] K.J. Dubois, Ch.C. Fannes, S.M. Toppet, G.J. Hoornaert, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 12529.
- [82] P. Lesimple, D.C.H. Bigg, *Synthesis*, 1991, 306.
- [83] H. Yamada, H. Sugiyama, M. Kajiura, *Heterocycles*, 1987, **26**, 2841.
- [84] J.F. Kadow, D.M. Vyas, T.W. Doyle, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 3299.
- [85] A. Papini, A. Ricci, M. Taddei, G. Seconi, P. Dembech, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1984, 2261.
- [86] E.S. Ratemi, J.C. Vederas, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 7605.
- [87] R. Pires, K. Burger, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 9213.
- [88] G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, *Synthesis*, 1999, 525.
- [89] M. Node, K. Nishide, M. Ochiai, K. Fuji, E. Fujita, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 5163.
- [90] M. Node, K. Nishide, M. Sai, E. Fujita, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **52**, 5211.
- [91] T.R. Kelly, H.M. Dali, W.-G. Tsang, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **44**, 3859.
- [92] M.L. Pedersen, D.B. Berkowitz, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 7315.
- [93] D.L.J. Clive, H.W. Manning, T.L.B. Boivin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 972.
- [94] D. Liotta, H. Santiesteban, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **50**, 4369.

- [95] R.M. Scarborough Jr., A.B. Smith III, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **50**, 4361.
- [96] J. Palus, K. Kloc, J. Młochowski, P. Małysa, M. Szczurek, E. Piasecki, K. Rybka, *Pol. J. Chem.*, 2001, **75**, 657.
- [97] D.B. Collum, F. Mohamadi, J.S. Hallock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6882.
- [98] F.E. Ziegler, A. Kneisley, J.K. Thottathil, R.T. Wester, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 5434.
- [99] P.J. Garratt, D. Payne, D.A. Tocher, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 1909.
- [100] N.C. Barna, R.R. Schmidt, *Synthesis*, 1986, **12**, 1067.
- [101] H. Orszańska, F. Ruško, *Pol. J. Chem.*, 1982, **56**, 1287.
- [102] B.J.M. Jansen, R.M. Peperzak, Ae. de Groot, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1987, **106**, 505.
- [103] P. Magnus, D.P. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7495.
- [104] W.A. Schenk, J. Kuemmel, I. Reuther, N. Burzlaff, A. Wuzik, O. Schupp, G. Bringmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, **9**, 1745.
- [105] G. Bringmann, M. Ochse, *Synlett*, 1998, **11**, 1294.
- [106] G. Bringmann, T. Hartung, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 7891.
- [107] B. Lei, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 2186.
- [108] G. Bringmann, T. Pabst, P. Henschel, J. Kraus, K. Peters, E.-M. Peters, D.S. Rycroft, J.D. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9127.
- [109] D.E.A. Rivett, *S. Afr. J. Chem.*, 1986, **39**, 161.
- [110] J.W. Morzycki, A. Gryszkiewicz, *Pol. J. Chem.*, 2001, **75**, 983.
- [111] M. Kocór, B. Beresz, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 197.
- [112] J.W. Morzycki, A. Gryszkiewicz, I. Jastrzębska, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 2185.
- [113] D. Seebach, I.M.P. Huber, M.A. Syfrig, *Helv. Chim. Acta*, 1987, **70**, 1357.
- [114] T. Tokoroyama, K. Matsuo, H. Kotsuki, R. Kanazawa, *Tetrahedron*, 1980, **36**, 3377.
- [115] L.A. Paquette, I. Collado, M. Purdie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2553.
- [116] G. Bringmann, M. Ochse, R. Götz, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2069.
- [117] H.C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron*, 1979, **35**, 567.
- [118] J.-G. Jun, D.W. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 8207.
- [119] S. Hanessian, P.J. Murray, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 5055.
- [120] H.C. Brown, D.B. Bigley, S.K. Arora, N.M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7161.
- [121] H.C. Brown, D.B. Bigley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 486.
- [122] G. Bringmann, J. Hinrichs, T. Pabst, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters, *Synthesis*, 2001, 155.
- [123] G. Bringmann, J. Hinrichs, J. Kraus, A. Wuzik, T. Schulz, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2517.
- [124] B. Jiang, X. Pan, H. Zhao, *Synth. Commun.*, 1987, **17**, 997.
- [125] B.K. Banik, U.R. Ghataka, *Tetrahedron*, 1989, **45**, 3547.
- [126] T. Tanaka, K. Murakami, A. Kanda, D. Patra, S. Yamamoto, N. Satoh, S.-W. Kim, S.M. Abdur Rahman, H. Ohno, Ch. Iwata, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7107.
- [127] Ch.E. Song, J.K. Lee, I.O. Kim, J.H. Choi, *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 1009.
- [128] H. Watanabe, K. Mori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1991, 2919.
- [129] P.M. Cairns, C. Howes, P.R. Jenkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1990, 627.
- [130] J.C. Florenet, J. Ughetto-Monfrin, C. Monneret, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 1051.
- [131] T.K.M. Shing, H.-Ch. Tsui, Z.-H. Zhou, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 3121.
- [132] T. Sato, T. Kawara, A. Nishizawa, T. Fujisawa, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 3377.
- [133] R.L. Snowden, S.M. Linder, *Helv. Chim. Acta*, 1988, **71**, 1587.
- [134] J. Lehmann, N. Marquardt, *Synthesis*, 1987, 1064.
- [135] N. Krause, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 2173.
- [136] S. Cavicchioli, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 1246.
- [137] T. Imanishi, M. Yamashita, M. Matsui, T. Tanaka, K. Miyashita, Ch. Iwata, *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, **40**, 2691.

- [138] G. Böhler, P. Böhler, R. Knorr, *Chem. Ber.*, 1980, **123**, 2167.
- [139] R. Andruszkiewicz, *Pol. J. Chem.*, 1998, **72**, 1.
- [140] A.T. Russell, G. Procter, *Tetrahedron Lett.* 1987, **28**, 2041.
- [141] A.T. Russell, G. Procter, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 2045.
- [142] C. Narayana, N.K. Reddy, G.W. Kabalka, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **47**, 6855.
- [143] H. Suginome, K. Orito, K. Yorita, M. Ishikawa, N. Shimoyama, T. Sasaki, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 3052.
- [144] T. Yasuda, T. Aida, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 3931.
- [145] D. White, R. Zemribo, K.T. Mead, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 2223.
- [146] M. Gobbini, M. Tori, *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 1115.
- [147] P. Yates, P. M. Burke, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 1695.
- [148] N. Chatani, S. Fujii, Y. Yamasaki, S. Murai, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7361.
- [149] W. Adam, J. Baeza, J.-Ch. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2000.
- [150] S.A. King, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 2253.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 sierpnia 2004

**JUGLON – BIOLOGICZNIE AKTYWNY
METABOLIT ROŚLIN RODZINY *JUGLANDECEAE***

**JUGLONE – A BIOLOGICAL ACTIVE METABOLITE
FROM PLANTS OF FAMILY *JUGLANDECEAE***

Anna Tomasziewicz-Potępa, Otmar Vogt

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

Summary

Wstęp

1. Występowanie juglonu i jego pochodnych
2. Właściwości i metody wyodrębniania z surowców naturalnych
3. Metody syntezy juglonu i niektórych pochodnych
4. Aktywność biologiczna i zastosowanie

Piśmiennictwo cytowane

dr Anna Tomasziewicz-Potępa – absolwentka Wydziału Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Jagiellońskiego, doktoryzowała się na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych PK. Zajmuje się metodami syntezy i zastosowaniami związków powierzchniowo czynnych oraz badaniem i zastosowaniem substancji pochodzenia naturalnego.

dr inż. Otmar Vogt – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, doktoryzował się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych PK. Prowadzi prace badawcze z zakresu katalizy, proekologicznych technologii oraz zastosowania substancji pochodzenia naturalnego w środkach ochrony roślin.

SUMMARY

Biologically active naphthoquinones are secondary metabolites of many plants. Juglone (5-hydroxy-1,4-naphthoquinone) is a naturally occurring naphthoquinone forming (with derivatives) the more interesting extractable substance of the roots, leaves and green skin of walnut (*Juglandaceae*) (Tab. 1). Its allelochemicals properties can be used for weed control in agrochemistry (natural pesticide) [2-5]. In Poland it is present in widespread *Juglans regia*.

Analytical procedures for plant extracts [15-31], methods of synthesis [22] and chemical properties of juglone [20-26] have been described. Extractive and chromatographic methods (TLC, HPLC) were investigated for the preparation and determination of juglone in natural raw materials [29, 32]. Methods of synthesis and use of the chemical modification of juglone have been investigated by many workers [33-38].

Juglone and its derivatives have a wide spectrum of applications in folk medicine [10, 14, 20], cosmetology [54-58], pharmacology [38, 59-61] and agroecosystems protection [47-50]. Many articles and patents demonstrated a variety of potential exploitations for juglone, for example, to prepare antiviral and antifungal naphthoquinone derivatives, in skin-colouring preparation and in hair dyes.

Oxidative properties and formation of active semi-quinone radical, determined biological activity of juglone. Juglone inhibits the germination and growth of certain species of plants [42, 43]. Inhibits RNA polymerase II transcription in vitro and microsomal H⁺-ATPase activity [46, 45]. Exhibits cytotoxic activity against some human tumours and inhibit HIV-1 reverse transcription [51, 52]. It is a potent anti-mutagen with respect to mutagenicities induced by 2-nitrofluorene and 1-nitropyrene [53].

WSTĘP

Stały postęp rolnictwa i konieczność intensyfikacji produkcji oraz wymagania ekologiczne powodują znaczny wzrost nakładów na środki ochrony roślin. Tylko w USA w 1998 roku wydano na herbicydy około 6 miliardów dolarów, co stanowiło około 70% całkowitych wydatków agrochemicznych. Jednocześnie znany jest fakt, że wiele organizmów roślinnych wytwarza jako drugorzędowe metabolity tzw. allelochemikalia, posiadające właściwości hamowania lub stymulowania wpływu makro- i mikroorganizmów na siebie. Według Whittakera [1] allelopatia jest zjawiskiem powszechnym w zbiorowiskach roślinnych i często kształtuje relacje ilościowe między gatunkami.

Obecnie zidentyfikowano już setki allelochemikaliów, jednakże tylko dla kilku spośród nich udało się określić mechanizmy działania. Niektóre związki allelopatyczne działają w sposób zupełnie odmienny od syntetycznych herbicydów. Sprawia to, że są one potencjalnym źródłem nowych typów środków ochrony roślin [2, 3]. Dość dobrze poznane są właściwości allelopatyczne metabolitów orzecha włoskiego *Juglans regia* i innych orzechowatych (juglonu i jego pochodnych) charakteryzujących się znaczną aktywnością biologiczną.

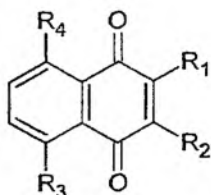
1. WYSTĘPOWANIE JUGLONU I JEGO POCHODNYCH

Wśród roślin rozpowszechnionych w Polsce najbogatszym źródłem juglonu jest orzech włoski (*Juglans regia*). Gatunek ten, pochodzący z południowego wschodu Europy i z Azji Zachodniej, jest często sadzony w ogrodach i na plantacjach [4]. Juglon jest obecny w znaczących ilościach we wszystkich zielonych fragmentach rośliny w formie związanej, w postaci 4-glikozydu-1,4,5-trihydroksynaftalenu. W wyniku naturalnych procesów hydrolizy i utleniania forma ta przekształca się w 5-hydroksynaftochinon (juglon). Juglon zawierają także inne orzechowate, w tym orzech czarny (*Juglans nigra*) i orzech szary (*Juglans cinerea*) [5], powszechnie występujące w naturalnych skupiskach w Ameryce Pn. Jest również obecny w korze orzecha mandzurskiego (*Juglans mandschurica*) [6]. Wraz z juglonem występują zazwyczaj inne 1,4-naftochinony (Tabela 1, Rys. I).

W liściach orzecha włoskiego stwierdzono m.in. obecność: 0,01–0,02% olejku eterycznego, garbnika juglaniny, garbników galusowych, do 3,4% flawonoidów (kwercetyna, kemferol, 3-arabinozyd kwercetyny), fenolokwasów (kawowego i *p*-kumarowego), leukoantocyjanów, 4- β -D-glikozydu hydrojuglonu α i β , juglonu, nikotyny, kwasu tanninowego, olejku tanninowego, hiperozydu (0,2%), szczawianu wapnia, kwasów (szczawowego, cytrynowego, askorbowego, jabłkowego). Stwierdzono również obecność jodu, jednak nie wyjaśniono jego pochodzenia i postaci występowania [9, 15, 16]. Oznaczona chromatograficznie (HPLC) zawartość juglonu w świeżych liściach wynosi wg Girzu 3,3% w przeliczeniu na suchą masę [17, 18].

Tabela 1. Występowanie juglonu i jego niektórych pochodnych

Nazwa związku	Występowanie	Literatura
Juglon (5-hydroksy-1,4-naftochinon)	<i>Juglans regia</i> <i>Juglans nigra</i> , <i>Juglans cinerea</i> <i>Juglans mandschurica</i> <i>Platycarya strobilacea</i> <i>Euclea</i>	[1-5, 8, 9] [1-5] [6, 8] [10] [11]
Lawson (2-hydroksy-1,4-naftochinon)	<i>Juglans nigra</i> , <i>Lawsonia alba</i> <i>Euclea</i>	[1-5, 11] [12]
Hydrojuglon (1,4,5-trihydroksynaftalen)	<i>Juglans regia</i> , <i>Juglans nigra</i> <i>Juglans mandschurica</i>	[4, 9] [6, 8]
Glikozydy hydrojuglonu	<i>Juglans regia</i> , <i>Juglans nigra</i> <i>Juglans mandschurica</i>	[4, 9] [8]
7-metylojuglon	<i>Drosera spathulata</i> <i>Euclea</i> <i>Drosera rotundifolia</i>	[13] [11] [14]
2- i 3-metoksy-7-metylojuglon	<i>Drosera spathulata</i>	[13]
7-metylo-1,4,5-trihydroksynaftaleno- 4-O-glikozyd	<i>Drosera spathulata</i> <i>Drosera rotundifolia</i>	[13] [14]

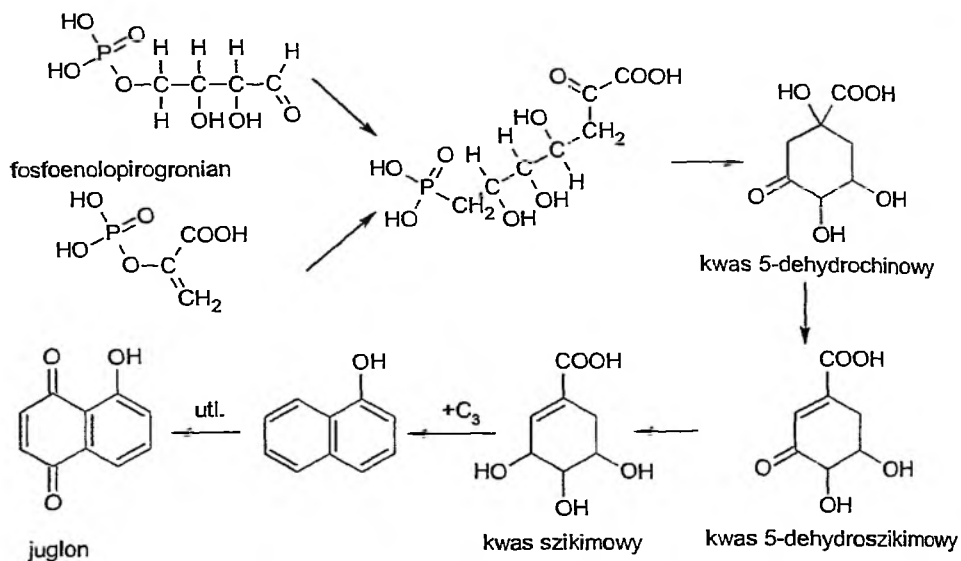


$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	1,4-naftochinon
$R_1 = R_2 = R_4 = H, R_3 = OH$	5-hydroksy-1,4-naftochinon (juglon)
$R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = OH$	5,8-dihydroksy-1,4-naftochinon (naftazarin)
$R_1 = OH, R_2 = R_3 = R_4 = H$	2-hydroksy-1,4-naftochinon (lawson)
$R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = R_4 = H$	2-metylo-1,4-naftochinon (menadion)
$R_1 = CH_3, R_3 = OH, R_2 = R_4 = H$	2-metylo-5-hydroksy-1,4-naftochinon (plumbagin,)
$R_1 = CHOCH_2CH=C(CH_3)_2, R_2 = H, R_3 = R_4 = OH$	(szikoinin)

Rysunek 1. Juglon i niektóre inne 1,4-naftochinony występujące w surowcach roślinnych [7]

Podobnie jak ma to miejsce w przypadku innych wtórnych metabolitów, zawartość juglonu w różnych częściach rośliny może wahać się w szerokich granicach zależnie od pory roku i warunków lokalnych [19]. Prekursorem składników występujących w liściach orzecha włoskiego jest kwas szikimowy [7, 15]. U roślin wyższych naftochinony powstają z kwasu szikimowego oraz jednostki trójwęglowej C_3 (Rys. 2).

4-fosforan D-erytrozy

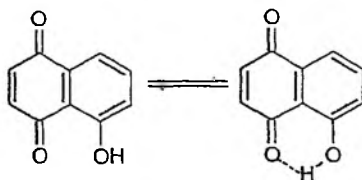


Rysunek 2. Synteza naftochinonów w roślinach wyższych

2. WŁAŚCIWOŚCI JUGLONU I METODY WYODRĘBNIANIA Z SUROWCÓW NATURALNYCH

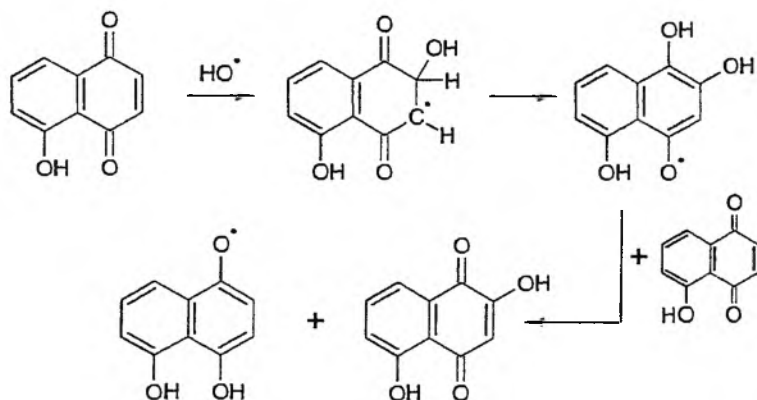
Juglon (5-hydroksy-1,4-naftochinon) jest pomarańczową krystaliczną substancją, igiełkowatą, o wzorze sumarycznym C₁₀H₆O₃, M = 175 u, temperaturze topnienia 426–427K (153–154°C) [20]. Znany jest również jako nucin i regianin, a w Colour Index występuje pod symbolem C.I. 75 500, Natural Brown 7. Rozpuszcza się w alkoholach, acetonie, eterze naftowym, kwasie octowym, benzenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Słabo rozpuszcza się w gorącej wodzie. Charakterystyczne pasma w spektroskopii IR_{KBr} to 1666, 1645 i 1603 cm⁻¹, a w UVETOH_{λmax} – 249 (4,09), 345 (3,08) i 422 (3,56) nm (log ε) [21].

Obecność grupy hydroksylowej w położeniu 5 zwiększa trwałość układu chinoidowego dzięki tworzącemu się wiązaniu wodorowemu [22] (Rys. 3).



Rysunek 3. Tworzenie wiązania wodorowego w cząsteczce juglonu

W układach redoks (naturalnych lub syntetycznych) juglon jest przenośnikiem elektronu, a szybkość reakcji zależy liniowo od jego stężenia [23–25].



Rysunek 4. Reakcja juglonu z rodnikiem OH[•] w roztworze wodnym [26]

Juglon otrzymywany jest z surowców naturalnych lub na drodze syntezy. Glikozyd rozpuszcza się dobrze w wodzie, więc może być nią wmywany ze świeżych liści *Juglans regia*. Jak stwierdził Budzianowski [27], glikozydy juglonu i jego pochodnych hydrolizują nie tylko pod wpływem odpowiednich enzymów (β -glukozydazy), lecz także w wodzie i przy kontakcie z tlenem z powietrza. Oprócz wody do ekstrakcji juglonu stosuje się metanol lub eter, a odpowiednia obróbka ekstraktu pozwala uzyskać produkt pożądanej jakości [28]. Ekstrakcja wodą pozwala uzyskać ok. 2,5 g ekstraktu na 10 g suchych liści orzecha włoskiego, a ekstrakcja etanolem – ok. 2 g. Zawartość juglonu w ekstraktach może dochodzić do 30% wag. [8].

Andersen zaleca rozdział ekstraktów metanolowych lub eterowych z *Juglans regia*, *Lawsonia alba* i *Drosera rotundifolia* metodą chromatografii cienkowarstwowej, stosując eluent zawierający eter naftowy, aceton i kwas octowy [29]. Hu Fenglin i wsp. wyodrębniali juglon z surowca roślinnego stosując 48-godzinną ekstrakcję w temperaturze pokojowej 80% metanolem [10]. Zdaniem Laforeta optymalną metodą ekstrakcji juglonu jest maceracja w niskich temperaturach (3–10°C) w czasie około 20 godzin; można ją znacząco przyspieszyć (do kilku sekund) stosując łaźnię mikrofalową [30]. Opracowano również w tym celu metodę wzbogacania ekstraktów roślinnych wykorzystując technikę membranową [31].

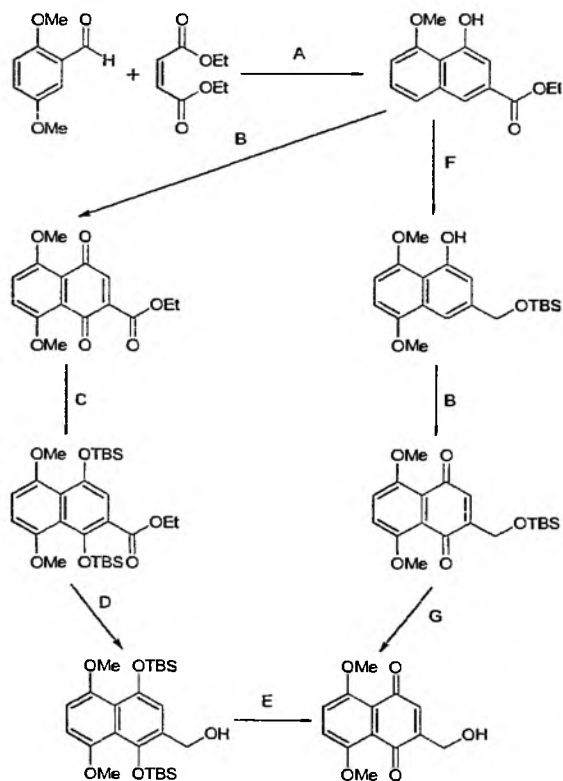
Juglon oznaczano ilościowo w ekstraktach chromatograficznie metodą TLC, a także przez zastosowanie chromatografii cieczowej z odwróceniem faz; dla fazy stacjonarnej polistyreno-diwinylbenzenowej i fazy ruchomej o składzie acetonitryl:woda:kwas mrówkowy (25:72:3 obj.) i pH 2,2 [32].

3. METODY SYNTEZY JUGLONU I POCHODNYCH

Na drodze syntezy juglon można otrzymać przez utlenianie 1,5-dihydroksynaftalenu wodnym roztworem dichromianu (VI) sodu w obecności kwasu siarkowego (VI) i w temperaturze nie przekraczającej 50°C.

Juglon, podobnie jak inne chinony, tworzy pochodne z substratami zawierającymi grupy nukleofilowe (aminowe, tiolowe), znane są także liczne przykłady jego reakcji z I i II-rzędowymi aminami (także aminokwasami), wyjaśniające wiele aspektów jego czynności biologicznej [22].

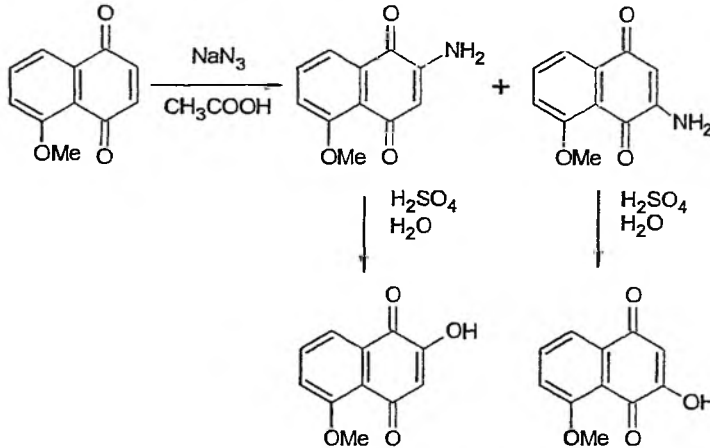
Obecność układu juglonu w wielu naturalnych i syntetycznych środkach farmakologicznych sprawia, że metody ich syntezy są tematem licznych prac badawczych i patentów. Przykładem mogą być reakcje utleniania, zbadane przez Couladourosa i Strongilosa [33] (Rys. 5).



Rysunek 5. Synteza i utlenianie pochodnych juglonu [33]

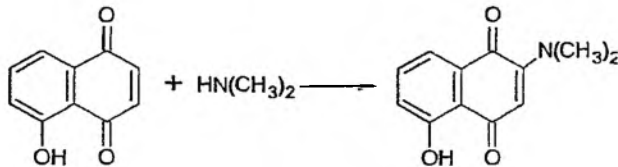
A) NaH, EtOH, toluen; B) $(CF_3COO)_2IC_6H_3$, CH_3CN/H_2O 2:1, 0°C; C) $Na_2S_2O_4$, $CHCl_3/H_2O$, TBSCl, imidazol, DMF; D) DIBAL-H, CH_2Cl_2 , -78°C; E) TBAF, THF, 0°C, utlenianie powietrzem; F) DIBAL-H, CH_2Cl_2 , -78°C, TBSCl, imidazol, DMF; G) TBAF, THF, 0°C, TBSCl – chlorek *tert*-butyldimetylokrzemowy; DIBAL-H – wodorek diizobutyloglinu; TBAF – fluorek tetra-butyluamoniowy

Wprowadzenie grupy hydroksylowej do pierścienia chinoidowego znacząco zwiększa aktywność biologiczną i stanowi dobry punkt wyjścia do dalszych syntez [34] (Rys. 6).

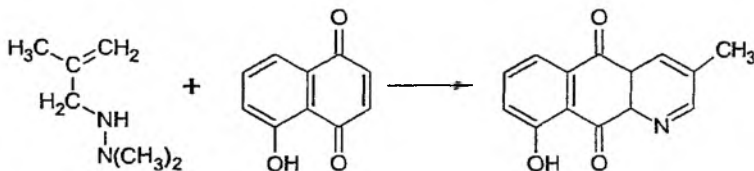


Rysunek 6. Aminowanie eteru metylowego juglonu [34]

Substratami do wielu środków farmakologicznych są produkty aminowania juglonu [35] (Rys. 7) oraz pochodne tworzące się w czasie kondensacji Dielsa-Aldera z 1-aza-1,3-butadienami [36] (Rys. 8).

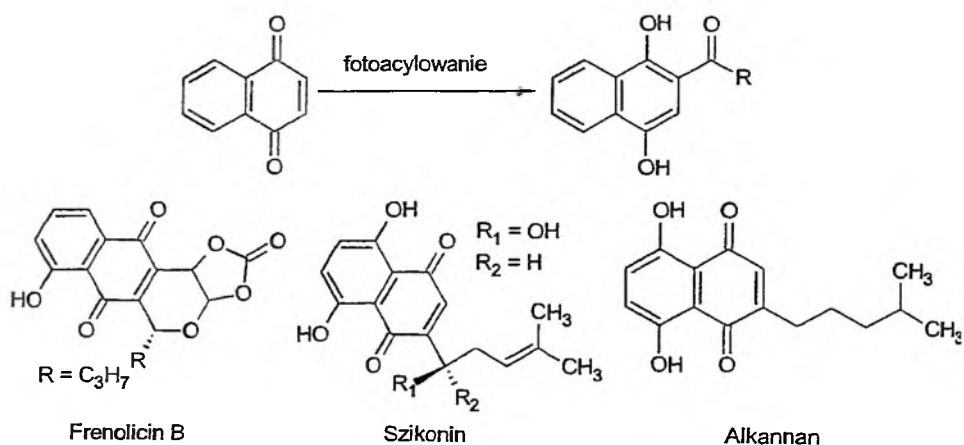


Rysunek 7. Przykładowy produkt aminowania juglonu

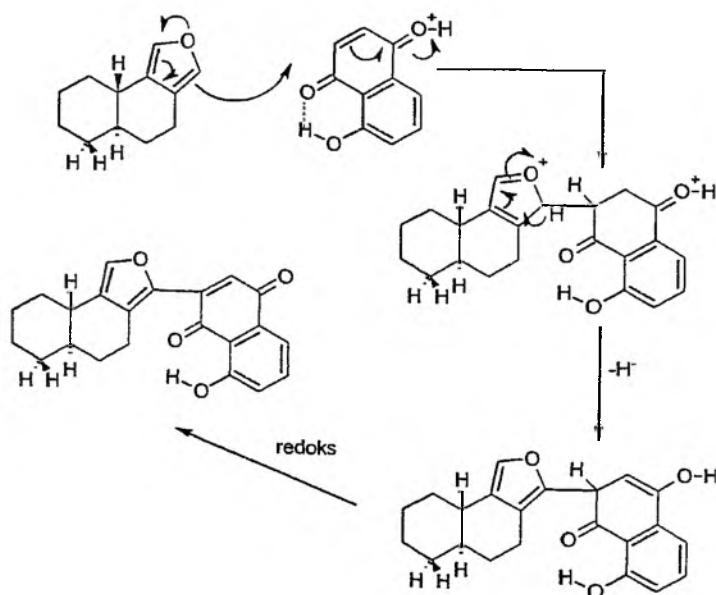


Rysunek 8. Tworzenie pochodnych juglonu w wyniku kondensacji Dielsa-Aldera

Schiel i Mattay opracowali nową metodę syntezy pochodnych juglonu jako środków farmakologicznych. Zastosowali tzw. fotoacylowanie (reakcja Friedla-Craftsa z wykorzystaniem energii światła widzialnego, silnie adsorbowanego przez naftochinony) otrzymując pochodne będące istotnym elementem naturalnych i syntetycznych antybiotyków [37] (Rys. 9).



Rysunek 9. Biologicznie aktywne pochodne juglonu otrzymane przez Schiela i Mattaya [37]



Rysunek 10. Mechanizm tworzenia chinonu w wyniku regioselektywnej indukowanej kwasowo furylacji juglonu prowadzonej w atmosferze azotu

W kwasie octowym w obecności octanu palladu juglon i jego pochodne reagują z (+)-euryfuranem, a tworzące się produkty utleniane są nadmiarem naftochinonu do substancji o silnym działaniu farmakologicznym [38] (Rys. 10).

4. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA I ZASTOSOWANIE

Od dawna znany jest negatywny wpływ orzechowatych na rosnące w ich pobliżu rośliny, spowodowany dostarczaniem do gleby juglonu i jego pochodnych. Autorzy pracy [39] podkreślają ograniczony zasięg terytorialny tych oddziaływań (juglon nie rozpuszcza się w wodzie) i znaczną ich selektywność. Jest inhibitorem aktywności H^+ -ATP w wielu organizmach roślinnych [40]. Już w stężeniu 10–40 mM obniża zawartość chlorofilu i hamuje fotosyntezę [41]. Wpływa hamująco na działanie auksyny, roślinnego hormonu wzrostu [42]. Zatrzymuje rozwój bakterii, a zwłaszcza grzybów [43]. W stężeniu 1 mg/1ml hamuje rozwój *Microsporum Gypseum* i innych gatunków *Microsporum* oraz *Tr. Mentagrophytes*. Z bakterii chorobotwórczych najbardziej czułe są gatunki *Corynebacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardi* [20]. Obniża o połowę aktywność HPPD (dioksygenazy hydroksyfenylopirogrojanowej) już przy stężeniu 1,3 μ M [44]. Bogaty w juglon, lawson i 7-metylojuglon ekstrakt wodny z afrykańskiej *Euclea malensis* wykazuje silną aktywność tylko w stosunku do bakterii Gram(+); aktywność do obu typów bakterii zarejestrowano tylko dla ekstraktu acetonowego [11]. Potwierdzono również, że juglon wpływa negatywnie na wzrost grzybów (*Fusarium*), a przerywając ich łańcuch oddechowcy powoduje śmierć mikroorganizmów [45].

Wiele mikroorganizmów w odpowiedzi na czynniki utleniające (rodniki) toksyczne dla ich komórek, syntetyzuje enzymy (katalaza, dismutaza SOD) i produkuje metabolity (NAD(P)H, zredukowany glutation) uniemożliwiające toksyczne działanie utleniaczy. Odpowiedzią zaatakowanych przez mikroorganizmy roślin jest synteza utleniaczy, m.in. juglonu, utleniającego NAD(P)H w komórkach fitopatogennych z utworzeniem nadtlennokowych rodników [46].

Wpływ juglonu na owady jest jeszcze szerszy niż na bakterie i grzyby. Powoduje u nich przerywanie łańcucha DNA, uszkodzenia w wyniku utlenienia, obniża odporność komórek na stres oksydacyjny i tworzenie adduktów 1,4-naftochinon-DNA, powoduje również olbrzymie zmiany w nabłonku jelita. Badano wpływ podstawników w pochodnych juglonu na aktywność biologiczną w stosunku do larw *Epilachna varivestis*, pasożyta fasoli meksykańskiej. Stwierdzono aktywność malejącą w szeregu: plumbagin > juglon > menadion [7].

Zastosowanie naturalnego i syntetycznego juglonu jako środka ochrony roślin (fungicydu, zoocydu i herbicydu) jest przedmiotem wielu doniesień patentowych, podkreślających zwykle wartość naturalnego surowca [47–49]. Zaproponowano także wykorzystanie juglonu jako składnika repellentów zwierzęcych [50].

Pochodne chinonów mogą być toksyczne dla komórek na wiele sposobów. Obecnie podejrzewa się, że naftochinony posiadające co najmniej jedną fenolową

grupę hydroksylową (wśród nich juglon) są potencjalnymi inhibitorami specjalnych białek, jak bakteryjnej topoisomerazy (działanie antybakteryjne), topoisomerazy I i II u ssaków (działanie przeciw guzom) i HIV-1 integrazy i proteiny (działanie antywirusowe) [51]. Wpływ położenia grupy OH na aktywność biologiczną pochodnych juglonu stwierdzili również Ollinger i Brunmark [52].

Obecność grupy ketonowej przy węglu C₄ decyduje, zdaniem Edenhardera i Tanga [53], o obserwowanym dla juglonu przeciwdziałaniu aktywności mutagennej nitropochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (2-nitrofluorenu, 1-nitropirenu, 3-nitrofluorantenu). Zachodzi również korelacja działania antymutagennego z obecnością polarnych grup hydroksylowych.

Biologiczną aktywność juglonu i jego pochodnych od dawna wykorzystywała medycyna ludowa [10, 14, 20]. Dzięki właściwościom przeciwzapalnym, ściągającym i przeciwgrzybicznym, juglon w postaci ekstraktów etanolowych lub glikolowych z liści lub łupin owoców orzecha stosowany jest jako dodatek do szamponów, balsamów, toników i płynów do płukania jamy ustnej [54]. Ekstrakty ze świeżych liści orzecha wykorzystywane są w fitoterapii jako środki usuwające z organizmu wolne rodniki [10]. W wyniku reakcji z aminokwasami obecnymi w surowcu roślinnym, w czasie suszenia surowca mogą powstawać produkty wielkocząsteczkowe, pozbawione wielu cennych właściwości (np. nie nadające się do barwienia włosów) [55]. Tradycyjne wykorzystywanie do przerobu świeżych liści pozwala ominąć tę niedogodność.

Podobnie jak inne naftochinony, juglon stosowany jest do barwienia włosów, w kompozycjach opracowywanych w renomowanych firmach kosmetycznych. Kompozycje te nie wymagają obecności dodatkowych barwników i substancji utleniających [56–58].

Niektórzy autorzy sugerują wyższą aktywność biologiczną glikozydów niż juglonu, a szczególnie syntetycznych *O*- i *S*-acetyloglikozydów [6].

Juglon jest półproduktem do produkcji angucyklin, czyli antybiotyków arylo-C-glikozydowych [59]. Antybiotyki te posiadają działanie antyguzowe oraz inhibują enzymy bakterii [60]. Opatentowano syntezy pochodnych juglonu (powstających także w warunkach naturalnych jako jego prekursorzy) o potencjalnym działaniu anty-AIDS [61].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] K. Falińska, *Ekologia roślin. Podstawy teoretyczne, populacja, zbiorowisko, procesy*, PWN, Warszawa 1996.
- [2] J.R. Vyvyan, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 1631.
- [3] Z. Kebede, *Chemical Ecology Spring 1994*, Review Articles, <http://www.colostate.edu/Entomology/papers.html>
- [4] M. Grieve, *Botanical.com, A modern herbal, Walnut*, <http://www.botanical.com/botanical/mgmh/w/walnut06.html>

- [5] J.W. Mansfield, *Antimicrobial compounds and disease resistance. In Mechanisms of Disease Resistance in Plants* ed. A. Slusarenko, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 2000, 325.
- [6] S.G. Polonik, N.G. Prokofieva, I.G. Afganowa, N.I. Uvarova, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2003, **37**, 8, 397.
- [7] M. Weissenber, J. Meisner, M. Klein, I. Schaeffler, M. Eliyahu, H. Schmutterer, K.R.S. Ascher, *Journal of Chemical Ecology*, 1997, **23**, 1.
- [8] N. Erdemoglu, E. Kupeli, E. Yesilada, *Journal of Ethno-Pharmacology*, 2003, **89**, 123.
- [9] E. Gotfredsen, *Liber herbarium II, Juglans regia L.*, <http://www.liberherbarum.com/pn0141.HTM>
- [10] H. Fenglin, L. Ruili, H. Bao, M. Liang, *Fitoterapia*, 2004, **75**, 14.
- [11] N. Lal, I.I. M. Meyer, *Journal of Ethno-Pharmacology*, 2000, **72**, 313.
- [12] J. Harada, *Food & Fertilizer Technology Center*, 1994, <http://www.agnet.org/Library>
- [13] J. Budzianowski, *Phytochemistry*, 1995, **40**, 4, 1145.
- [14] T. Kamarainen, J. Uusitalo, J. Jalonen, K. Laine, A. Hohtola, *Phytochemistry*, 2003, **63**, 309.
- [15] S. Kohlmunzer, *Farmakognozja – podręcznik dla studentów farmacji*, wyd. III, PZWL, Warszawa 1985.
- [16] *The Botanical Dermatology Database, Index to Plant Families, Juglandaceae*, <http://bodd.cf.ac.uk/BotDermFolder/BotDermJ/JUGL.html>
- [17] M. Girzu, D. Fraisse, A.-P. Carnat, A. Carnat, J.-L. Lamaison, *Journal of Chromatography A*, 1998, **805**, 315.
- [18] M. Girzu, A.-P. Carnat, A.M. Privat, J. Fialip, A. Carnat, J.-L. Lamaison, *Pharmaceutical Biology*, 1998, **36**, 4, 280.
- [19] B. de Scisciolo, D.J. Leopold, D.C. Walton, *Journal of Chemical Ecology*, 1990, **16**, 1111.
- [20] Б.Е. Айзенман, В.В. Смирнов, А.С. Бондаренко, *Фитонциды и антибиотики высших растений*, Наукова Думка, Киев, 1984.
- [21] A.G. Medentsev, V.K. Akimenko, *Phytochemistry*, 1998, **47**, 6, 935.
- [22] Houben-Weyl, *Methoden der Organischer Chemie*, Stuttgart 1976, *Phenole*, t. 2, 717.
- [23] A.A. Arnold, *Water Resources Center, WRC Technical Report*, 2000, **142**, 1.
- [24] J.A. Perlinger, V.M. Kalluri, R. Venkatapathy, W. Agst, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 2663.
- [25] J.E. Heffner, C.T. Wigol, O.A. Moe, *Electroanalysis*, 1997, **9**, 629.
- [26] S. Spyroudis, *Molecules*, 2000, **5**, 1291.
- [27] J. Budzianowski, *Phytochemistry*, 1996, **42**, 4, 1145.
- [28] A. Tomaszewicz-Potępa, O. Vogt, D. Siwiec – *A method of isolation of juglone from walnut leaves*, *Химия и Химическая технология*, 2004, w druku.
- [29] M. Andersen, *Handbook of Thin-Layer Chromatography*, M.Dekker, wyd. 2, 2003.
- [30] J.P. Laforet, US Patent 6,395,261, 2001.
- [31] M.C. Tonkin, M.A. Young, O.N. Kirchner, US Patent 6,615,537, 2002.
- [32] P. Novotna, V. Pacakova, Z. Bosakova, K. Studlik, *Journal of Chromatography A*, 1999, **863**, 235.
- [33] E.A. Couladouros, A.T. Strongilos, *Tetrahedron Letters*, 2000, **41**, 535.
- [34] K.A. Parker, M.E. Sworin, *J.Org.Chem.*, 1981, **46**, 3218.
- [35] G. Jenner, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 8, 2669.
- [36] M. Behforouz, M. Ahmadian, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 5259.
- [37] Ch. Schiel, J. Mattay, *Solar photochemistry*, www.uni-bielefeld.de/chemie
- [38] J.A. Valderrama, J. Benites, M. Cortes, H. Pressoa-Mahana, E. Prina, A. Fournet, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, **11**, 4713.
- [39] J.A. Duke, *Handbook of Energy Crops.*, The Center for New Crops & Plant Products, at Purdue University, 1983, http://www.hort.purdue.edu/newcrop/duke_energy/Juglans_regia.html

- [40] A.M. Hejl, K.L. Koster, *American Society of Plant Biologist*, 1998, **36**, Session: *Natural Products, Medicinals & Ethnobotany*, abstract 223.
- [41] A.M. Hejl, F.A. Einhelling, J.A. Rasmussen, *J. Chem. Ecol.*, 1993, **19**, 3, 559.
- [42] N. Dharmasiri, S. Dharmasiri, A. M. Jones, M. Estelle, *Current Biology*, 2003, **13**, 1418.
- [43] A.M. Clark, T.A. Jurgens, C.D. Hufford, *Phytoteraphy Research*, 1990, **4**, 11.
- [44] G. Meazza, B.E. Scheffler, M.R. Tellez, A.M. Rimando, J.G. Romagni, S.O. Duke, D. Nanayakkara, I. A. Khan, E. A. Abourashed, F. E. Dayan, *Phytochemistry*, 2002, **59**, 281.
- [45] A.G. Medentsev, A. Yu. Arinbasarova, V.K. Akimienko, *Microbiology*, 2002, **71**, 2, 148.
- [46] A.G. Medentsev, A. Yu. Arinbasarova, V.K. Akimienko, *Microbiology*, 2001, **70**, 1, 26.
- [47] R. Bindra, A.K. Singh, A.S. Shawl, S. Kumar, US Patent 6,296,838, 1999.
- [48] M.M. Danielow, US Patent 6,303,588, 1999.
- [49] R. Brinker, J. Gillespie, P.J. Raymond, J.J. Sandbrink, J.M. Warner, S. Wideman, D.R. Wright, US Patent 6,172,004, 2001.
- [50] R.K. O'Leary, US Patent 6,565,867, 2003.
- [51] Z.F. Plyta, T. Li, P. Papageorgiou, A.S. Mellidis, A.N. Assimopoulou, E.N. Pitsinos, E.A. Couladouros, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 1998, **8**, 3385.
- [52] K. Ollinger, A. Brunmark, *J. Biol. Chem.*, 1991, **266**, 32, 21496.
- [53] R. Edenharder, X.T ang, *Food Chem. Technology*, 1997, **35**, 3-4, 357.
- [54] Materiały firmy Bielenda, *Naturalne ekstrakty ziołowe i owocowe*, www.bielenda.com.pl/ekstrakty/orzech.htm
- [55] Z. Boruszczak, *Polish J. of Cosmetology*, 2003, **3**, 171.
- [56] H. Andrian, A. Lagrange, *I'Oreal*, US Patent 6,635,090, 2000.
- [57] H. Andrian, A. Lagrange, *I'Oreal*, US Patent 6,458,168, 2000.
- [58] E. Flemming, U. Hehner, E. Wilhelm, U. Eicken, S. Jungo, K.-H. Kischka, F. Schroeder, *Wella*, US Patent 6,117,436, 1999.
- [59] T. Matsumoto, H. Yamaguchi, K. Suzuki, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 48, 16533.
- [60] W.S. Murphy, D. Neville, G. Ferguson, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**, 42, 7615.
- [61] J.L. Bloomer, US Patent 4,975,463, 1990.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 maja 2004

KARBORANY I METALOKARBORANY
CZĘŚĆ I. KARBORANY
CARBORANES AND METALLACARBORANES
PART I. CARBORANES

Agnieszka Olejniczak

Laboratorium Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej
Centrum Biologii Medycznej PAN
ul. Lodowa 106, 93-232 Łódź
tel. 6771237; fax: 6771230
aolejniczak@cbm.pan.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktura i nazewnictwo karboranów
2. Właściwości dikarba-*closo*-dodekaboranów ($C_2B_{10}H_{12}$)
3. Zastosowania karboranów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Agnieszka Olejniczak, ukończyła chemię na Uniwersytecie Łódzkim. W 2002 uzyskała tytuł doktora nauk chemicznych. Obecnie jest adiunktem w Centrum Biologii Medycznej PAN, w Pracowni Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej. Zainteresowania naukowe łączące chemię biologiczną i nieorganiczną, związane są z badaniami nad metodami syntezy, właściwościami fizykochemicznymi i biochemicznymi kwasów nukleinowych i ich komponentów modyfikowanych klasterami boru oraz ich zastosowaniami.

ABSTRACT

Polyhedral clusters containing boron, alone or in combination with other elements, have been known for nearly a century and intensive studies of their structures, bonding, and reactivity have been under way for more than half that period. Carboranes are boron cage systems in which one or more carbon atoms belong as an integral part to an electron-delocalized borane framework. The term „carboranes” includes both closed polyhedral and open-cage structures. Polyhedral carboranes of general formula $C_2B_{n-1}H_n$ have been characterized from $n = 2$ to $n = 12$. One of the most striking features of the carboranes is the capability of the two carbon atoms and ten boron atoms to adopt the icosahedral geometry in which the carbon and boron atoms are hexacoordinate. This feature of the icosahedral structure gives rise to the unusual properties of these molecules and their derivatives.

Because of their unique physical and chemical properties, carboranes have been used to prepare catalysts, radiopharmaceuticals, polymers and an assortment of coordination compounds and materials for nanotechnology. The medicinal chemistry of carboranes is centered on their use in boron neutron capture therapy of tumors (BNCT).

WPROWADZENIE

U podstaw współczesnej chemii boranów i karboranów leżą osiągnięcia takich postaci jak William N. Lipscomb, który już we wczesnych latach pięćdziesiątych podał poprawnie strukturę pentaboranu i dekaboranu (nagroda Nobla w dziedzinie chemii w roku 1976) i Herbert C. Brown, pionier badań nad wodorkami boru i ich zastosowaniami w chemii organicznej (nagroda Nobla w dziedzinie chemii w roku 1979). Fundamentalne znaczenie mają także badania Roberta E. Williamsa, którego prace nad karboranami, utajnione przez rząd amerykański w latach 1953–1961 zaczęły być publikowane dopiero od roku 1962, a w późniejszym okresie, prace Fredericka M. Hawthorne, Russella N. Grimesa, Jaromira Pleška i Vladimira I. Bregadze, szczególnie zasłużonych dla rozwoju chemii metalokarboranów.

Obserwowany od ponad dziesięciu lat szybki rozwój chemii bioorganicznej boru ma swoje źródła między innymi w poszukiwaniu nowych, bardziej selektywnych nośników boru dla terapii nowotworów metodą wychwytywania neutronów przez bor (ang. *Boron Neutron Capture Therapy*, BNCT) [1–6], zastosowaniem klastrów boru jako lipofilowych farmakoforów [7, 8], czy też poszukiwaniem nowych, zawierających bor biofarmaceutyków [9–11].

Głównym przedmiotem badań w tych obszarach były przede wszystkim pochodne dikarba-*closo*-dodekaboranu o wzorze sumarycznym $C_2B_{10}H_{12}$. Klaster boranowy tego typu zostały wykorzystane do modyfikacji wielu biologicznie ważnych związków takich jak cukry [12, 13], porfiryny [14, 15], poliaminy [16, 17], pochodne kwasu foliowego [18], aminokwasy [19, 20], peptydy [21], a także nukleozydy [11, 22] i kwasy nukleinowe [1, 11, 23–25].

Niniejsze opracowanie ma na celu wprowadzenie czytelnika w chemię karboranów a także zwrócenie uwagi na rozległe możliwości, jakie stwarza połączenie boranów i związków biologicznie ważnych. W części drugiej tego opracowania opisane zostaną metalokarborany – kompleksy metali i klastrów boru, podane zostaną także przykłady ich zastosowań.

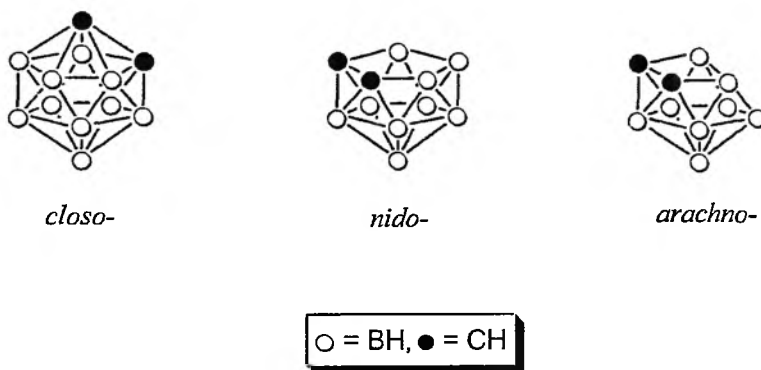
1. STRUKTURA I NAZEWNICTWO KARBORANÓW

W zależności od aspektu struktury karboranów, na który kładziony jest nacisk, związki te definiowane są jako: 1) klaster boru z jednym lub większą liczbą atomów boru zastąpionych przez atomy węgla [26], 2) jako związki składające się z jednostek B–H i C–H [27], 3) jako pochodne boranów, w których grupy B–H zastąpione są izoelektronowymi grupami C–H uczestniczącymi w delokalizacji wiązań [27].

Podstawową jednostką architektoniczną karboranów jest trójkąt. Deltahedralna konstrukcja karboranów jest bezpośrednią konsekwencją zdolności boru do tworzenia wiązań 3-centrowych, 2-elektronowych dyktowana niedoborem elektronów atomów boru. Każdy atom boru i węgla wnosi do klastru trzy orbitale atomowe

oraz odpowiednio dwa i trzy elektrony do wiązań 3-centrowych, 2-elektronowych, podczas gdy do utworzenia wiązań „zewnątrznych”, 2-centrowych, 2-elektronowych wykorzystywane są cztery orbitale.



Wprowadzenie do cząsteczki boranów (borowodorów) o ogólnym wzorze B_nH_n x grup C–H generuje cząsteczkę karboranu o wzorze ogólnym $[C_xB_{n-x}H_n]^{c-}$. Karborany zaliczane są do jednej z trzech klas: *closo*- $C_xB_{n-x}H_n$ (gr. *closo*: zamknięty), $x = 0-2$; *nido*- $C_xB_{n-x}H_n$ (gr. *nido*: gniazdowy), $x = 0-4$; *arachno*- $C_xB_{n-x}H_n$ (gr. *arachno*: pajęczynowy), $x = 0-6$. Wartość „ c ” wskazuje na formę utworzonej klatki *closo* ($c = 2$), *nido* ($c = 4$), *arachno* ($c = 6$). Odłączenie od obojętnej cząsteczki karboranu jednego lub dwóch protonów powoduje powstanie odpowiednio anionu lub dianionu (Rys. 1) [28–30]. Dla przykładu, zastąpienie dwóch atomów boru dwoma atomami węgla w dodekaboranie $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ ($n = 12$) oraz jego pochodnych $[nido-B_{11}H_{11}]^{2-}$ ($n = 11$) i $[arachno-B_{10}H_{10}]^{2-}$ ($n = 10$) prowadzi do serii pochodnych karboranowych: $[closo-C_2B_{10}H_{12}]^0$, $[nido-C_2B_9H_{11}]^{2-}$, $[arachno-C_2B_8H_{10}]^{4-}$. Termin „karboran” określa zarówno formę zamkniętą (*closo*-) jak i otwartą (*nido*-) wielościennej struktury związku. Zastąpienie wszystkich atomów boru atomami węgla prowadzioby do otrzymania „nieklasycznego” karbokationu [26]. Stwierdzono, że obecność atomów węgla w klatce karboranowej zwiększa jej chemiczną stabilność w porównaniu z ekwiwalentną strukturą boranową [26].



Rysunek 1. Struktura 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboranu ($C_2B_{10}H_{12}$) oraz jego pochodnych *nido*- i *arachno*-

closo-Karborany mogą tworzyć następujące struktury geometryczne: bipiramida trygonalna, oktaedr, bipyramida pentagonalna, dodekaedr, trzykrotnie nakryty pryzmat trygonalny, dwukrotnie nakryty antypryzmat Archimedesesa, oktaedekadr i ikosaedr [28]. Struktury *nido*-karboranów są analogiczne do struktur klastery typu *closo*- z tą różnicą jednak, że jeden z wierzchołków wielościanu nie jest zajęty. W ten sposób klastery w formie *nido*- zawierającemu n atomów boru odpowiada wielościan o $n + 1$ narożach (jedno naroże określone jest jako „fantomalne”). Dla związków typu *arachno*- położenie n atomów szkieletowych określają wierzchołki wielościanu z $n + 2$ narożami. Klastery typu *nido*- i *arachno*- można otrzymać for-

malnie odpowiednio z anionów $[B_nH_n]^{4-}$ i $[B_nH_n]^{6-}$ w wyniku zastąpienia jednostki B–H przez izoelektronową z nią grupę C–H. Każdy z atomów boru lub węgla ma hybrydyzację sp. Jeden z orbitali zhybrydowanych każdego atomu tworzy wiązanie z terminalnym atomem wodoru a pozostałe trzy (orbital sp i dwa orbitale p) tworzą wielocentrowe orbitale ugrupowania klasterowego. W strukturze boranów i karboranów występują atomy wodoru charakteryzujące się różnym położeniem w klasterze (Rys. 2). Obecność lub ich brak może wskazywać na formę architektoniczną związku [31].

	<i>egzo</i> -terminalne atomy wodoru	mostkowe atomy wodoru	<i>endo</i> -terminalne atomy wodoru
	B-H		
<i>closo</i> -	+	rzadko	brak
<i>nido</i> -	+	+	rzadko
<i>arachno</i> -	+	+	+

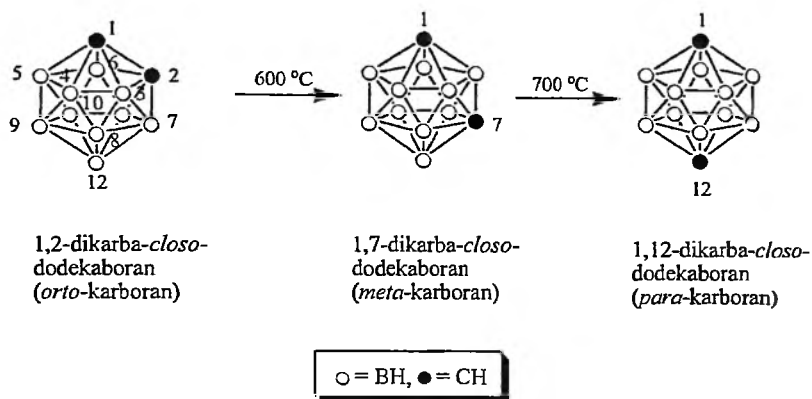
Rysunek 2. Rodzaje atomów wodoru w boranach i karboranach

Podając nazwę karboranów należy uwzględnić liczbę i położenie atomów węgla, liczbę atomów boru, liczbę atomów wodoru, charakter tworzonego wielościanu poprzez dodanie prefiksu *closo*-, *nido*- lub *arachno*- (nomenklatura IUPAC).

Numeracja wielościanu lub pochodnej od niego struktury otwartej zaczyna się od atomu wierzchołkowego a następnie przechodzi na atomy znajdujące się niżej, zawsze zgodnie z ruchem wskazówek zegara. W przypadku nieobecności atomu wierzchołkowego, numer jeden otrzymuje atom o najmniejszej liczbie koordynacyjnej. Zgodnie z tą regułą obecne w klasterze atomy węgla otrzymują najniższy numer. Izomery karboranów są identyfikowane poprzez określenie położenia atomów węgla. W przypadku ikozaedralnego karboranu $C_2B_{10}H_{12}$, nazwy: *orto*-karboran, *meta*-karboran i *para*-karboran, określają odpowiednio izomer 1,2-, 1,7-, 1,12. W izomerze 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ dwa atomy węgla w położeniu 1 i 2 znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie i są ze sobą związane, w izomerze *meta*-1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ atomy węgla zajmują pozycje 1 i 7 klasteru, a w izomerze *para*-1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ przeciwległe pozycje 1 i 12 klatki karboranowej (rys. 3).

Nazwa: 1,2-dikarba-*closo*-heksaboran (6), oznacza, że dany związek ($C_2B_4H_6$) jest w formie *closo*- (zamkniętej) i zawiera dwa atomy węgla, w położeniu 1 i 2 oraz sześć atomów wodoru a także to, że dwa z sześciu atomów boru zostały zastąpione dwoma atomami węgla.

Dla klastrów karboranowych często używana jest także nomenklatura DEBOR, która określa w klastrze liczbę atomów wodoru, liczbę i pozycję atomów węgla, charakter klatki a także numer wierzchołka (atomu boru), który uległ usunięciu (oznaczany słowem „debor”) np. nonahydro-1,10-dikarba-9-debor-*closo*-dodekaboran (2-) [32].



Rysunek 3. Termiczna konwersja izomeru 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboranu (*orto*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) w izomer *meta*- (1,7-dikarba-*closo*-dodekaboranu, *meta*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) i *para*- (1,12-dikarba-*closo*-dodekaboran, *para*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$)

Często nomenklatura DEBOR zastępowana jest nomenklaturą SECO, która wskazuje na możliwość występowania „tautomerii krawędziowej”, mającej miejsce w trakcie konwersji jednej struktury karboranowej w drugą [32]. Nomenklatura SECO określa liczbę i pozycję atomów węgla, liczbę atomów wodoru a także pozycję i liczbę krawędzi, które uległy eliminacji, np. (1,2:3,4-diseco)dodekadehydrododekaboran (2-). Oznacza to, że w trakcie interkonwersji zanikają krawędzie między atomami 1 i 2 oraz 3 i 4 z utworzeniem dodekadehydrododekaboranu (2-).

2. WŁAŚCIWOŚCI DIKARBA-CLOSO-DODEKABORANÓW ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$)

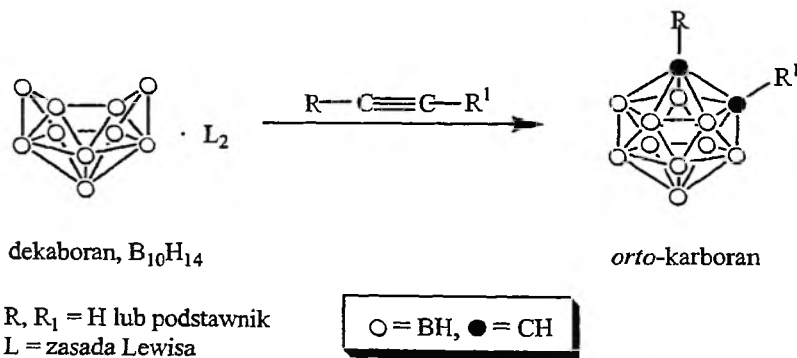
Karborany stanowią niezwykle rozległą rodzinę związków. Obejmują one monokarborany, małe i średnie dikarborany, a także tri- i tetrakarborany. Chemia tych połączeń spotyka się z dużym zainteresowaniem m.in. ze względu na możliwość wykorzystania małych i średnich karboranów do otrzymywania nowych materiałów [26, 31–33]. Omawianie tych klas karboranów wykracza poza ramy niniejszego opracowania, dlatego też niżej koncentruję się tylko na jednej klasie karboranów, szczególnie interesującej z punktu widzenia chemii bioorganicznej boru, a mianowicie pochodnych dikarboranów typu $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Czytelnik zainteresowany wspomnianymi wcześniej połączeniami znajdzie informację na ich temat w szeregu monografii i prac przeglądowych [26, 31, 34–38].

Dikarba-*closo*-dodekaborany (dikarborany), zaliczane do „dużych” karboranów, są najstarszą i jednocześnie najlepiej rozpoznaną klasą tych połączeń. Należą do niej wiązki o wzorze ogólnym *closo*- $C_2B_{n-2}H_n$, *nido*- $C_2B_{n-2}H_{n-2}$, *arachno*- $C_2B_{n-2}H_{n+4}$ (n odpowiada liczbie atomów boru w wyjściowym boranie, odpowiednio *closo*-, *nido*- i *arachno*-).

Dwa atomy węgla i dziesięć atomów boru w $C_2B_{10}H_{12}$ tworzą strukturę regularnego dwudziestościanu z dwunastoma wierzchołkami. Atomy boru wchodzące w skład klastru są sześciokoordynacyjne, ta cecha odpowiada za niezwykle właściwości całej cząsteczki jak również tworzących ją atomów. Atomy węgla, tak jak i atomy boru, uczestniczą w delokalizacji wiązań. Odległości międzyatomowe wynoszą: C–C 1,62–1,70 Å, B–C 1,70–1,75 Å, B–B 1,70–1,75 Å. Wiązanie B–C w karboranie jest dłuższe niż wiązanie B–C w trimetyloboranie (1,58 Å) [39]. Dla porównania długość wiązania C–C w alkanach wynosi 1,54 Å a w alkenach 1,33 Å [40]. Stabilność klatki karboranylowej została potwierdzona w warunkach wielu reakcji chemicznych, które prowadziły do otrzymania pochodnych $C_2B_{10}H_{12}$ zawierających podstawniki przyłączone do atomów boru i/lub atomów węgla.

Syntezę i właściwości dikarba-*closo*-dodekaboranów po raz pierwszy opisano w roku 1963 [41, 42]. 1,2-Dikarba-*closo*-dodekaboran (*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$), otrzymano w reakcji acetyleny z kompleksem dekaboranu i zasady Lewisa (acetonitryl, alkilamina, siarczki alkilu) (Rys. 4) [43, 44].

Zastosowanie podstawionych pochodnych acetyleny prowadzi do otrzymania odpowiednich podstawionych na atomie węgla karboranów. Grupy hydroksylowe alkinoli muszą być wcześniej zablokowane gdyż wolne grupy OH substratu powodują degradację dekaboranu [27].



Rysunek 4. Reakcja dekaboranu ($B_{10}H_{14}$) z acetylenem i jego pochodnymi

1,2-Dikarba-*closo*-dodekaboran (*orto*- $C_2B_{10}H_{12}$) jest odporny na działanie silnych utleniaczy, alkoholi i silnych kwasów, jest także stabilny poniżej temperatury 400°C. W temperaturze 600°C *orto*- $C_2B_{10}H_{12}$ przekształca się z 98% wydajnością w izomer *meta*- $C_2B_{10}H_{12}$ (1,7-dikarba-*closo*-dodekaboran) [45]. Ogrzewanie izo-

meru *meta*-C₂B₁₀H₁₂ w temperaturze 700°C prowadzi do powstania z 22% wydajnością izomeru *para*-C₂B₁₀H₁₂ (1,12-dikarba-*closo*-dodekaboran) (Rys. 3) [46–49]. *orto*-Karboran ma właściwości elektronoakceptorowe i mniejsza gęstość elektronową podstawników przyłączonych do atomów węgla. Ta cecha przejawia się m.in. w silnie kwasowych właściwościach pochodnych karboksylowych karboranów i łatwym metalowaniu grupy C–H w karboranie [39]. *meta*- i *para*-Karborany są słabszymi elektronoakceptorami niż *orto*-karborany. Pochodne *meta*-karboranów są mniej polarne, mniej lotne i posiadają niższe temperatury topnienia w porównaniu z analogicznymi *orto*-karboranami, ale są termicznie trwalsze niż izomer *para*- [39].

Jedną z najważniejszych właściwości klasteru karboranylowego C₂B₁₀H₁₂ jest zdolność do reakcji podstawienia zarówno na atomie węgla jak i boru bez degradacji struktury. Reakcje te przebiegają w sposób typowy dla związków aromatycznych, dlatego też związki karboranylowe, określane są często jako układy pseudoaromatyczne [39]. Obecność podstawników przyłączonych do atomu węgla lub boru klastera ma wpływ na całkowite rozmieszczenie ładunku w strukturze karboranu i reaktywność pozostałych, nie podstawionych atomów. Podstawienie elektrofilowe w 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboranie zachodzi zazwyczaj najpierw na atomach oznaczonych numerami 9 i 12, a następnie na atomach oznaczonych numerami 8 i 10 klatki karboranylowej (Rys. 3) [39].

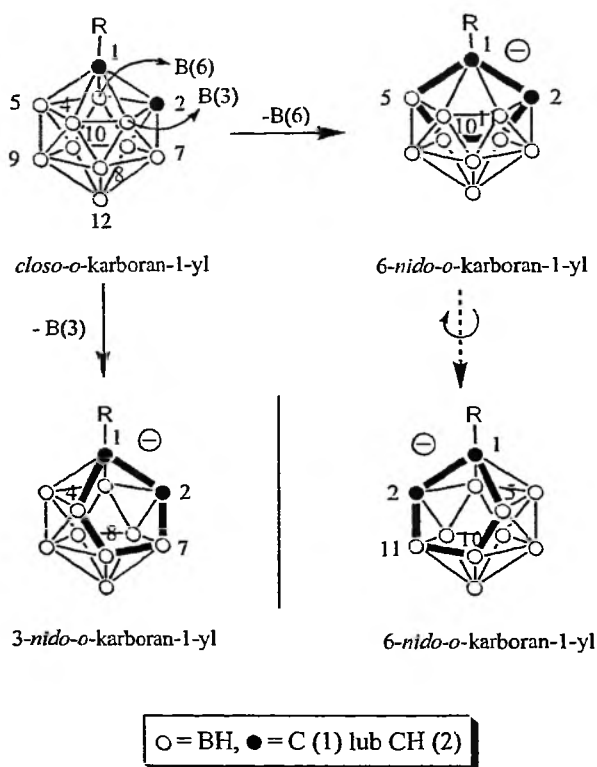
Stwierdzono, że efekt elektronoakceptorowy grup C–H nie jest jednakowy dla wszystkich izomerów i zmienia się w następującej kolejności: *orto*- > *meta*- > *para*-. Efekt elektronowy dla grup B–H zmienia się w taki sposób, że im atomy boru są bardziej oddalone od atomów węgla w klasterze karboranylowym tym wykazują silniejszy względny efekt elektronodonorowy. Dlatego też grupy B–H w położeniu 3 izomeru *orto*- i 2 izomeru *meta*- są elektronoakceptorowe, natomiast grupy B–H w położeniu 4 izomerów *orto*- i *meta*-, w położeniu 2 izomeru *para*- są elektronoobojętne, a w położeniu 9 izomeru *meta*-, a w szczególności położeniu 9 izomeru *orto*- wykazują silne właściwości elektronodonorowe (Rys. 3) [39].

orto- i *meta*-Karborany ulegają degradacji w środowisku zasadowym (trialkiłoamina, hydrazyna, piroolidyna i inne) [12, 50, 51], a także wobec wodnego roztworu amoniaku czy wodorotlenku sodu [52, 53] poprzez usunięcie jednego atomu boru, z utworzeniem jonu odpowiednio 7,8-dikarba-*nido*-undekakarboranylowego [7,8-C₂B₉H₁₂]⁻ i 7,9-dikarba-*nido*-undekakarboranylowego [7,9-C₂B₉H₁₂]⁻; *para*-karborany są trwałe w tych warunkach. Zasada atakuje karboran od strony najbardziej elektroujemnych atomów boru, w izomerze *orto*- są to atomy oznaczone numerami 3 i 6, a w izomerze *meta*- atomy 2 i 3. Usunięcie atomu B(3) lub B(6) z obojętnego *orto*-karboranu generuje otwartą (*nido*-), jonową, dwudziestościennej strukturę karboranu, w której atomy węgla 7 i 8 sąsiadują ze sobą. Należy zwrócić uwagę na zmianę numeracji atomów w klasterze przy przejściu z formy *closo*- w *nido*-, prowadząc do otrzymania *nido*-o-karboran-1-yl enancjomerów (Rys. 5) [54]. Usunięcie atomu B(2) lub B(3) z *meta*-karboranu prowadzi do otrzymania struktury otwartej (*nido*), w której atomy węgla 7 i 9 nie sąsiadują ze sobą. Przyłączenie

podstawników do atomów boru 3 i 6 w *orto*-karboranie zapobiega przekształceniu klasteru z formy *closo*- w *nido*-. Pochodne *orto*-karboranów zawierające podstawniki ściągające elektrony, np. estry lub aldehydy, ulegają przekształceniu do formy *nido*- w warunkach obojętnych [55].

Wszystkie trzy izomery dikarba-*closo*-dodekaboranu charakteryzują się dużą lipofilowością zależną od wzajemnego położenia atomów węgla w klasterze i różną dla różnych izomerów. Forma *nido*-karboranu wykazuje właściwości amifilowe (posiada zarówno charakter lipofilowy jak i hydrofilowy) [56].

Karborany charakteryzuje się najczęściej metodami NMR (^{11}B -, ^1H -) [33, 57]. Często wykorzystuje się także metody rentgenostrukturalne [58]. Przebieg reakcji z udziałem karboranów można śledzić za pomocą spektroskopii IR. Drgania waleńcacyjne wiązań BH dla formy *closo* przypadają w obszarze 2600 cm^{-1} a dla *nido*-karboranów 2520 cm^{-1} . W przypadku wiązań CH wynoszą one: 3065 cm^{-1} (*para*), 3070 cm^{-1} (*meta*-), 3079 cm^{-1} (*orto*-) [59].



Rysunek 5. Przekształcenie pochodnej 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboranu ($1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) w 7,8-dikarba-*nido*-undekaboran (-1) [$7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$]-. Chiralność *nido*-karboranu

Widmo $^1\text{H-NMR}$ charakteryzuje się obecnością szerokiego sygnału między 3 ppm a $-0,75$ ppm, pochodzącego od atomów wodoru przyłączonych do atomów boru klastera karboranylowego. Sygnały protonów CH mieszczą się w zakresie od 2 do 3,5 ppm. *nido*-Karborany dają sygnał w postaci dubletu między $-2,5$ a $-3,0$ ppm, dla wodorów mostkowych [33].

Zarówno jądro ^{10}B jak i ^{11}B są aktywne NMR, ale ze względu na zawartość obu izotopów w naturalnym borze, do analiz wykorzystuje się izotop ^{11}B .

3. ZASTOSOWANIA KARBORANÓW

Karborany, ze względu na wyjątkowe właściwości fizyczne i chemiczne, znajdują liczne zastosowania praktyczne, niektóre z nich przytoczone są niżej. Pochodne karboranów stosowane są w syntezie chemicznej jako grupa ochronna aldehydów i ketonów usuwana w warunkach zasadowych [60], niekoordynujące aniony [61], wykorzystywane są także do konstrukcji jonoselektywnych elektrod będących ważnym narzędziem m.in. w diagnostyce klinicznej i monitorowaniu zanieczyszczeń środowiska [61]. *orto*-Karboran wzbogacony w izotop boru ^{10}B używany jest w neutronowych detektorach półprzewodnikowych [61]. Od wielu lat karborany stosuje się jako fazę stałą w chromatografii gazowej, ze względu na możliwość wykonywania pomiarów w wysokich temperaturach (400°C i wyżej), co nie jest możliwe przy zastosowaniu tradycyjnie używanych materiałów [61]. Karborany wykorzystywane są do otrzymywania materiałów do optyki nieliniowej [61]. Niezwykłe kształty i struktura stereoelektronowa w połączeniu z ich stabilnością termiczną i chemiczną czynią karborany atrakcyjnym elementem strukturalnym ciekłych kryształów [62, 63].

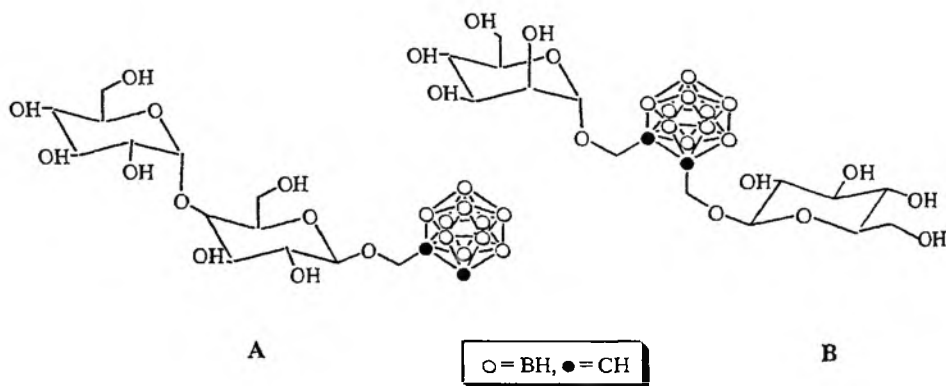
meta- i *para*-Karborany posiadają zdolność tworzenia odpornych na wysokie temperatury polimerów [27, 64, 65]. *orto*-Karborany poddaje się procesowi odparowywania i spalania w wysokiej temperaturze w celu utworzenia folii o specyficznych właściwościach. *orto*-Karborany wykorzystywane są również w reaktorach jądrowych nowej generacji typu tokomak [61].

Niska reaktywność chemiczna i idąca za tym trwałość w warunkach fizjologicznych oraz stabilność w procesach katabolitycznych, sprzyja stosowaniu karboranów w medycynie i farmakologii. Pochodne karboranów znalazły zastosowanie jako radiofarmaceutyki [66] a także jako lipofilowe farmakofory do modyfikacji aktywnych biologicznie cząstek takich jak estrogen i pochodne retinolu [8].

Ze względu na dużą zawartość boru a także duży przekrój czynny izotopu boru ^{10}B na wychwytywanie neutronów, pochodne klasterów boru wykorzystywane są do otrzymywania nośników boru w terapii nowotworów metodą wychwytywania neutronów przez bor (ang. *Boron Neutron Capture Therapy*, BNCT) [14, 67]. Jako nośniki boru badane są pochodne wielu związków biologicznie ważnych takich jak np. cukry, aminokwasy, lipidy, porfiryny, związki interkalujące, liposomy, pochodne kwasu foliowego, DNA-oligonukleotydy oraz ich komponenty – zasady nukleinowe i nu-

kleozydy. Szczegółowe omawianie konjugatów wszystkich tych grup związków z klasterami boru wykracza poza ramy niniejszego opracowania. Zainteresowany czytelnik znajdzie informacje na ten temat w wielu opublikowanych monografiach i pracach przeglądowych [2, 68–70]. Niżej zasygnalizuję jedynie niektóre zagadnienia związane z syntezą pochodnych cukrów, związków interkalujących, nukleozydów oraz DNA-oligonukleoydów modyfikowanych grupami karboranylowymi oraz porfiryn i kwasu tetrahydrofoliowego.

Zaletą cukrów jako nośników boru w terapii BNCT, poza przenoszeniem ich do wnętrza komórki przez specyficzne receptory, jest niska toksyczność. Ta grupa związków, dzięki swej hydrofilowości, posiada również zdolność kompensacji hydrofobowości przyłączonych klasterów boru co zwiększa ich rozpuszczalność w wodzie oraz ogranicza niespecyficzne wiązanie z białkami i przenikanie w zbyt wysokim stężeniu do wątroby. Znanych jest szereg połączeń cukrów modyfikowanych grupą karboranylową [12, 13, 71]. Opracowano metody przyłączania karboranów do takich cukrów jak glukoza, laktoza i maltoza [72, 73] modyfikując środkową lub końcową jednostkę cukrową (Rys. 6) [74, 75].

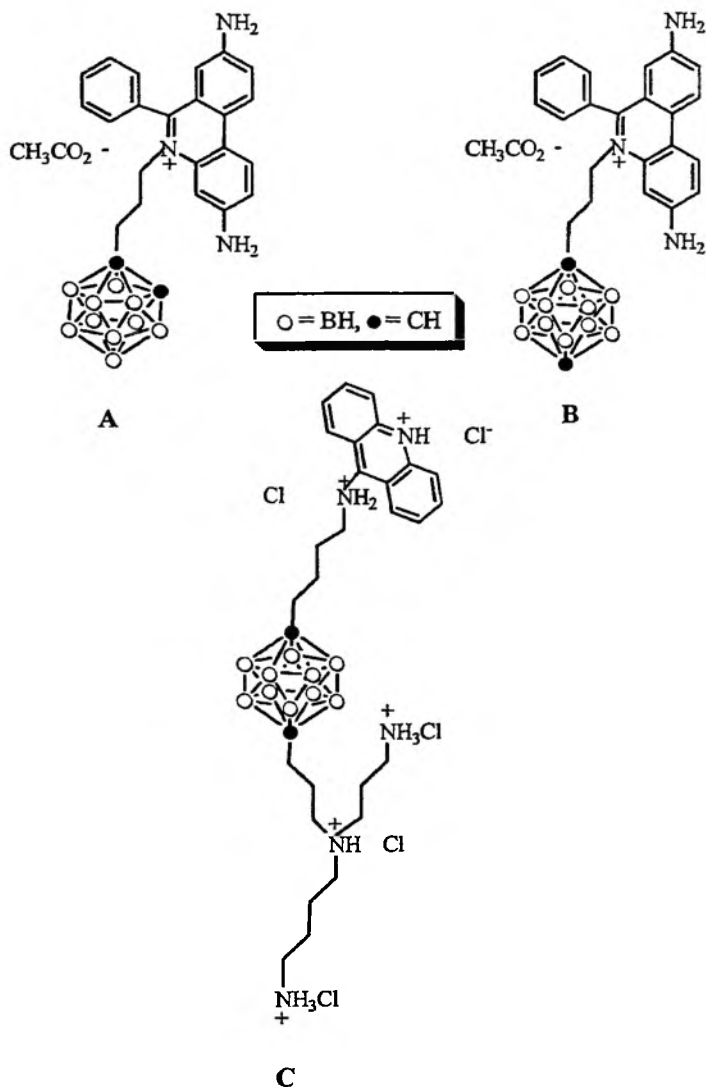


Rysunek 6. Przykłady cukrów modyfikowanych na końcu (A) lub między jednostkami cukrowymi (B) grupą *orto*-karboranylową

Inną grupą związków biologicznie ważnych modyfikowanych klasterami boru są porfiryny. Zaobserwowano, że wykazują one większą zdolność akumulacji w komórkach nowotworowych niż w komórkach zdrowych [76] co ma istotne znaczenie dla zastosowań w BNCT [77]. Powyższe obserwacje skłoniły wielu badaczy do opracowania metod syntezy pochodnych porfiryn modyfikowanych klasterami *orto*-karboranylowymi [78].

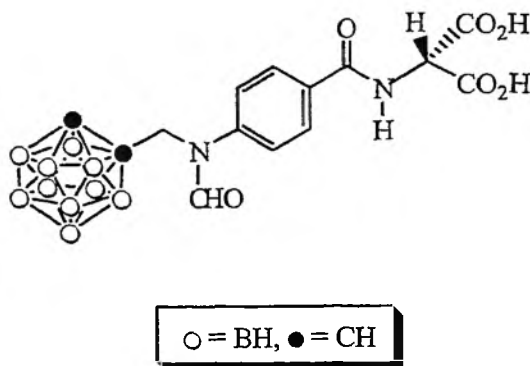
Sukces terapii BNCT zależy od wielu czynników, jednym z nich jest zwiększenie efektywności reakcji wychwytu neutronu przez umieszczony w komórce bor. Warunek ten może zostać spełniony, jeśli izotop ^{10}B umieszczony jest w bezpośrednim sąsiedztwie DNA (prawdopodobieństwo zniszczenia komórek nowotworowych

zwiększa się gdy w wyniku wychwytu neutronu przez bor zachodzi skuteczne uszkodzenie materiału genetycznego) [70, 79]. Wymóg ten powoduje duże zainteresowanie związkami interkalującymi tworzącymi addukty z DNA takimi jak na przykład otrzymanymi przez Gedda i wsp. pochodnymi fenantrydyny i akrydyny, modyfikowanymi grupą karboranylową (Rys. 7) [80]. Zdolność do umieszczania izotopu ^{10}B w bezpośrednim sąsiedztwie DNA i RNA posiadają także omawiane niżej modyfikowane borem DNA-oligonukleotydy.



Rysunek 7. Przykłady interkalatorów DNA modyfikowanych grupą karboranylową: pochodne fenantrenu z modyfikacją *orto*-karboranylową (A) i *para*-karboranylową (B) oraz antracenu z modyfikacją *para*-karboranylową (C)

Innym przykładem nowych związków badanych jako potencjalne nośniki boru w BNCT są otrzymane przez Rho i wsp. pochodne kwasu tetrahydrofoliowego modyfikowanego klasterem karboranylowym (Rys. 8) [18].

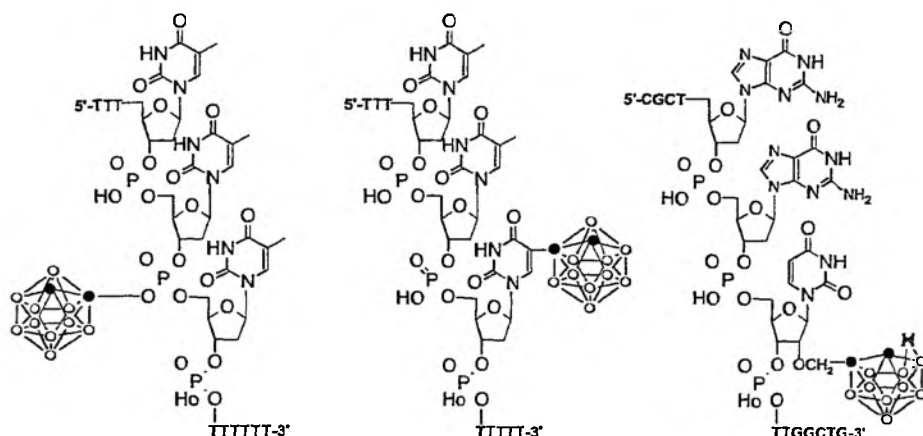


Rysunek 8. Kwas tetrahydrofoliowy modyfikowany grupą *ortho*-karboranylową

Pierwsze metody syntezy nukleozydów zawierających modyfikację karboranylową przyłączoną bezpośrednio do reszty cukrowej urydyny (CBU-2', CBU-3', CBU-5') opracowano na początku lat dziewięćdziesiątych [81, 82]. Opisano także pochodne zawierające grupę karboranylową przyłączoną bezpośrednio [83–89] lub za pomocą łącznika do zasady nukleinowej [90–93].

Oprócz naturalnych nukleozydów modyfikacji poddawano również analogi nukleozydów takie jak na przykład (–)- β -L-2',3'-dideoksy-3'-tiocytydyna (3TC) i (–)- β -L-2',3'-dideoksy-5-fluoro-3'-tiocytydyna (FTC) [94–96] o znanej aktywności przeciwwirusowej. W 2003 roku opracowano pierwszą metodę syntezy nukleozydu purynowego, adenozy, modyfikowanego grupą karboranylową w pozycji 2' reszty cukrowej nukleozydu [97].

Nukleozydy modyfikowane grupą karboranylową przyłączoną w pozycji 5 urydyny oraz w pozycji 2' reszty cukrowej nukleozydu znalazły zastosowanie w syntezie DNA-oligonukleotydów. Zainteresowanie oligonukleotydami modyfikowanymi borem spowodowane jest zarówno możliwością zastosowania tej klasy biopolimerów jako nośników boru w terapii BNCT jak i jako antysensowych oligonukleotydów w AOT (ang. *Antisense Oligonucleotide Technology*). Dodatkową zaletą modyfikowanych oligonukleotydów zawierających bor jest możliwość połączenia zalet BNCT i AOT w terapii przeciwnowotworowej. Innym potencjalnym zastosowaniem oligonukleotydów modyfikowanych borem jest wykorzystanie ich jako nowego typu sond molekularnych [9].



Rysunek 9. CBMP-, CDU- i 2'-CBM-oligonukleotydy modyfikowane klasterem karboranowym

Dotychczas opisano syntezę oligonukleotydów modyfikowanych grupą karboranową w obrębie wiązania internukleotydu (CBMP-oligonukleotydy, zawierają grupę *orto*-karboranową przyłączoną do atomu fosforu internukleotydu reszty fosforodwustrojowej) [98], w obrębie zasady nukleinowej (CDU-oligonukleotydy, zawierają 5-(*orto*-karboran-1-yl)-2'-deoksyurydyne) [99], a także w pozycji 2' reszty cukrowej nukleozydu (2'-CBM-oligonukleotydy, zawierają 2'-*O*-*nido*-(*o*-karboran-1-yl)metylourydyne) (Rys. 9) [24, 25].

Należy podkreślić, że zastosowanie konjugatów związków biologicznie ważnych i klasterów boru, nie ogranicza się do BNCT. Trwają badania nad wykorzystaniem zdolności wychwytywania neutronów przez izotop boru ^{10}B w leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów (ang. *Boron Neutron Capture Cynvectomy*, BNCS) [61]. W terapii tej chorobowo zmienione tkanki usuwane są poprzez wprowadzenie do komórek nośników boru ^{10}B i bombardowaniu wiązką neutronów o odpowiednich parametrach. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod leczenia reumatoidalnego zapalenia stawów, BNCS pozwala na ograniczenie terapii do miejsc zmienionych chorobowo dzięki czemu zmniejsza się skutki uboczne wynikające z uszkodzenia zdrowych tkanek. Jako nośniki boru w BNCS badane są liposomy [100] oraz pochodne kortyzonu [101].

Prowadzone są również badania nad zastosowaniem karboranów znakowanych radioaktywnymi izotopami np. ^{99}Tc w emisyjnej tomografii pozytonowej (ang. *Positron Emission Tomography*, PET) a także w tomografii rezonansu magnetycznego (ang. *Magnetic Resonance Imaging*, MRI) [102, 103].

PODSUMOWANIE

Chemia boranów stanowi rozległą gałąź chemii swoim bogactwem i zróżnicowaniem przypominającą chemię węgla. Pochodne klasterów boru, w tym karborany, spotykają się z dużym zainteresowaniem ze względu na możliwość wykorzystania ich m.in. do syntezy polimerów, jako nośniki boru w terapii nowotworów metodą BNCT, lipofilowe farmakofory do modyfikacji aktywnych biologicznie cząsteczek i inne. Chemia związków biologicznie ważnych modyfikowanych klasterami boru tworzy pomost między chemią bioorganiczną a chemią nieorganiczną.

Karborany są prekursorami do otrzymywania metalokarboranów. Związki te, podobnie jak karborany, stanowią rozległą klasę połączeń o unikatowych właściwościach, różniących się rodzajem metalu, budową i charakterem ligandów karboranylowych oraz ilością i rodzajem podstawników związanych z atomami boru lub węgla klatki karboranylowej. Omówienie tej klasy związków będzie przedmiotem drugiej części tego opracowania.

PODZIĘKOWANIA

Praca przygotowana częściowo w ramach projektu KBN-6P05F 023 20p02. Doc. dr hab. Zbigniewowi Leśnikowskiemu dziękuję za dyskusje i pomoc w przygotowywaniu do druku niniejszego artykułu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z.J. Leśnikowski, R.F. Schinazi, *Pol. J. Chem.*, 1995, **69**, 827.
- [2] M.F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 950.
- [3] R.F. Barth, R.G. Fairchild, R.M. Brugger, *Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Present Realities and Future Prospects in Cancer Therapy into Twenty First Century*, 1992, Huber B.S. Ed., Ventura Publishing Co., Inc.
- [4] Y. Shibata, A. Matsumura, T. Yamamoto, H. Akutsu, S. Yasuda, K. Nakai, T. Nose, K. Yamamoto, H. Kumada, N. Hori, S. Ohtake, *Anticancer Res.*, 2003, **23**, 5231.
- [5] H.E. Wang, A.H. Liao, W.P. Deng, P.F. Chang, J.C. Chen, F.D. Chen, R.S. Liu, J.S. Lee, J.J. Hwang, *J. Nucl. Med.*, 2004, **45**, 302.
- [6] G. Peacock, R. Sidwell, G. Pan, S. Ole, D.R. Lu, *J. Pharm. Sci.*, 2004, **93**, 13.
- [7] Y. Endo, T. Iijima, Y. Yamakoshi, H. Fukasawa, C. Miyaura, M. Inada, A. Kubo, A. Itai, *Chem. Biol.*, 2001, **8**, 341.
- [8] K. Yamamoto, Y. Endo, *Bioorg. Chem. Lett.*, 2001, **11**, 2389.
- [9] B. Spielvogel, V. Povell, A. Sood, *Main Group Met. Chem.*, 1996, **19**, 699.
- [10] S.J. Hurwitz, L. Ma, A. Eleuteri, J. Wright, J. Moravek, R. F. Schinazi, *Nucleos. Nucleot.*, 2000, **19**, 691.
- [11] Z.J. Leśnikowski, J. Shi, R.F. Schinazi, *J. Organomet. Chem.* 1999, **581**, 156.
- [12] J.L. Maurer, A.J. Serino, M.F. Hawthorne, *Organometallics*, 1988, **7**, 2519.
- [13] G.B. Giovenzana, L. Lay, D. Monti, G. Palmisano, L. Panza, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 14123.

- [14] A.H. Soloway, W. Tjarks, B.A. Barnum, F.G. Rong, F.R. Barth, I.M. Codogni, J.G. Wilson, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1515.
- [15] H.P. Hogenkamp, D.A. Collins, D. Live, L.M. Benson, S. Naylor, *Nucl. Med. Biol.*, 2000, **27**, 89.
- [16] J. Cai, A.H. Soloway, R.F. Barth, D.M. Adams, J.R. Hariharan, I.M. Wyzlic, K. Radcliffe, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 3887.
- [17] J.C. Zhuo, J. Cai, A.H. Soloway, R.F. Barth, D.M. Adams, W. Ji, W. Tjarks, *J. Med. Chem.*, 1999, **42**, 1282.
- [18] K.Y. Rho, Y.J. Cho, C.M. Yoon, H. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 4821.
- [19] I.M. Wyzlic, A.H. Soloway, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 7489.
- [20] P.A. Radel, S.B. Kahl, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 4582.
- [21] G. Oros, I. Ujváry, R.J. Nachman, *Amino Acids*, 1999, **17**, 357.
- [22] W. Tjarks, A.K.M. Anisuzzaman, L. Liu, A.H. Soloway, R.F. Barth, D.J. Perkins, D.A. Adams, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 1628.
- [23] R.F. Schinazi, Z.J. Leśnikowski, *Nucleos. Nucleot.*, 1998, **17**, 635.
- [24] A.B. Olejniczak, M. Koziolkiewicz, Z.J. Leśnikowski, *Antisense Nucl. Acid Drug Dev.*, 2002, **12**, 79.
- [25] Z.J. Leśnikowski, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, **23**, 4489.
- [26] B. Štibr, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 225.
- [27] R.N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, Inc, New York 1970.
- [28] E. Pruchnik, *Chemia metaloorganiczna. Pierwiastki przejściowe*. PWN, Warszawa 1991.
- [29] B. Grüner, Z. Plzak, *J. Chromatogr. A*, 1997, **789**, 497.
- [30] R.N. Grimes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, **42**, 1198.
- [31] R.E. Williams, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 177.
- [32] J. Casanova, *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum*, John Wiley and Sons, Inc, New York 1998.
- [33] S. Heřmanek, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 325.
- [34] W. Siebert, C.J. Maier, A. Maier, P. Greiwe, M.J. Bayer, M. Hofmann, H. Pritzkow, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**, 1277.
- [35] T. Dodge, M.A. Curtis, J.M. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10573.
- [36] K.E. Stockman, E.A. Boring, M. Sabat, M.G. Finn, R.N. Grimes, *Organometallics*, 2000, **19**, 2200.
- [37] N.S. Hosmane, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**, 1219.
- [38] H. Yan, A. M. Beatty, T.P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 16367.
- [39] V.I. Bregadze, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 209.
- [40] W. Mizerski, *Tablice Chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1993.
- [41] T.L. Heying, J.W. Ager, S.L. Clark, D.J. Mangold, H.L. Goldstein, M. Hillman, R.J. Polak, J.W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1089.
- [42] M.M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M.S. Cohen, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1111.
- [43] L.I. Zakharkin, V.I. Stanko, V.A. Brattsev, Y.A. Chapovskii, Y.T. Struchov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1963, **2**, 2069.
- [44] L.I. Zakharkin, V.I. Stanko, V.A. Brattsev, Y.A. Chapovskii, O.Y. Okhlobystin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1963, **12**, 2238.
- [45] D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, J.E. Paustian, H.F. Smith, S. Karlan, C. Vogel, M.M. Fein, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1120.
- [46] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 231.
- [47] S. Papetti, T.L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2295.
- [48] H.D. Kaesz, R. Bau, H.A. Beall, W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4218.
- [49] B.F.G. Johnson, Y.V. Roberst, E. Parisini, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **211**, 17.
- [50] L.I. Zakharkin, V.S. Kirillova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 1975, **11**, 2596.

- [51] H. Tomita, H. Luu, T. Onak, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 812.
- [52] L.I. Zakharkin, V.N. Kalinin, V.V. Gedymin, *J. Organomet. Chem.*, 1969, **16**, 371.
- [53] R.A. Kasar, G.M. Knudsen, S.B. Kahl, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2936.
- [54] M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garrett, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 862.
- [55] J.J. Schaeck, S. B. Kahl, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 204.
- [56] S. Sjöberg, *Advances in Neutron Capture Therapy*, Vol. II, *Chemistry and Biology, Proceeding of the Seventh International Symposium on Neutron Capture Therapy of Cancer*, J. Larsson, R. Crawford, R. Weinreich, Ed., Elsevier, Amsterdam 1997, 3–21.
- [57] E.C. Reynhardt, *J. Mag. Reson.*, 1986, **69**, 337.
- [58] M.G. Davidson, T.G. Hibbert, J.A.K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade, *Chem. Commun.*, 1996, 2285.
- [59] L.A. Leites, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 279.
- [60] H. Nakamura, K. Aoyagi, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 780.
- [61] R.N. Grimes, *J. Chem. Educ.*, 2004, **81**, 657.
- [62] P. Kaszyński, J. Huang, G.S. Jenkins, K.A. Bairamov, D. Lipiak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **260**, 315.
- [63] P. Kaszyński, A.G. Douglass, *J. Organometal. Chem.*, 1999, **581**, 28.
- [64] J. Plešek, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 269.
- [65] D.K. McLemore, D.A. Dixon, S.H. Strauss, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **294**, 193.
- [66] M.F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3421.
- [67] B. Larsson, J. Crawford, R. Weinreich, Ed., *Advances in Neutron Capture Therapy*, Vol. II, *Chemistry and Biology, Proc. Seventh International Symposium on Neutron Capture Therapy of Cancer*, Elsevier, Amsterdam 1997.
- [68] J.F. Valliant, K.J. Guenther, A.S. King, P. Morel, P. Schaffer, O.O. Sogbein, K.A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **232**, 173.
- [69] S. Sjöberg, J. Carlsson, H. Ghaneolhosseini, L. Gedda, T. Hartman, J. Malmquist, C. Naeslund, P. Olsson, W. Tjarks, *J. Neurooncol.*, 1997, **33**, 41.
- [70] M.F. Hawthorne, M.W. Lee, *J. Neurooncol.* 2003, **62**, 33.
- [71] L. Maurer, F. Berchier, A.J. Serino, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, 1990, **5**, 838
- [72] L.F. Tietze, U. Bothe, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 1179.
- [73] L.F. Tietze, U. Bothe, U. Griesbach, M. Nakaichi, T. Hasegawa, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *Bioorg. Med. Chem.*, 2001, **9**, 1747.
- [74] L.F. Tietze, U. Bothe, I. Schuberth, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 836.
- [75] L.F. Tietze, U. Bothe, U. Griesbach, M. Nakaichi, T. Hasegawa, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *ChemBioChem.*, 2001, **2**, 326.
- [76] T.F. Dougherty, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, 1984, **2**, 83.
- [77] R.K. Pandey, F.-Y. Shiau, C.J. Medforth, T.J. Dougherty, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 789.
- [78] M.F. Isaac, S.B. Kahl, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **680**, 232.
- [79] T. Hartman, J. Carlsson, *Radiother. Oncol.*, 1992, **31**, 61.
- [80] L. Gedda, H. Ghaneolhosseini, P. Nilsson, K. Nyholm, J. Pettersson, S. Sjöberg, J. Carlsson, *Anti-Cancer Drug. Des.*, 2000, **15**, 277.
- [81] A.K.M. Anisuzzaman, F. Alam, A.S. Soloway, *Polyhedron*, 1990, **9**, 891.
- [82] W. Tjarks, A.K.M. Anisuzzaman, L. Liu, A.H. Soloway, R.F. Barth, D.J. Perkins, D.M. Adams, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 1628.
- [83] Y. Yamamoto, T. Seko, H. Nakamura, H. Nemoto, H. Hojo, N. Mukai, Y. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 157.

- [84] R.F. Schinazi, N. Goudgaon, J. Soria, D. C. Liotta, *5th International Symposium on Neutron Capture Therapy*, Columbus, OH, Sept. 13–17, 1992, 11.
- [85] Y. Yamamoto, H. Nemoto, H. Nakamura, S. Iwamoto, w G. W. Kabalka, Ed., *Current Topics in The Chemistry of Boron*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1994, 149.
- [86] K. Imamura, Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 3103.
- [87] Y. El-Kattan, N.M. Goudagon, G. Fulcrand, D.C. Liotta, R.F. Schinazi, w G.W. Kabalka, Ed., *Current Topics in The Chemistry of Boron*, The Royal Society, Cambridge 1994, 181.
- [88] F.G. Rong, A.H. Soloway, S. Ikeda, D.H. Ives, *Nucleos. Nucleot.*, 1995, **14**, 1873.
- [89] G. Palmisano, M. Santagostino, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 2533.
- [90] F.G. Rong, A.H. Soloway, *IMEBORON VIII*, Knoxville, TN, July, 11–15, 1993, 116.
- [91] F.G. Rong, A.H. Soloway, *Nucleos. Nucleot.*, 1994, **13**, 2021.
- [92] G.W. Kabalka, N.K. Reddy, C. Narayana, *IMEBORON VIII*, Knoxville, TN, July, 11–15, 1993, 144.
- [93] Y. Yamamoto, T. Seko, H. Nakamura, *Heteroatom Chem.*, 1992, **3**, 239.
- [94] K. Imamura, Y. Yamamoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1996, **6**, 1855.
- [95] J.C.G. Graciet, J. Shi, R.F. Schinazi, *Nucleos. Nucleot.*, 1998, **17**, 711.
- [96] N.M. Goudgaon, Y.A. El-Kattan, X.Y. Xia, J. McAtee, J. Soria, S.J. Wey, D.C. Liotta, R.F. Schinazi, *Nucleos. Nucleot.*, 1997, **16**, 2133.
- [97] A.B. Olejniczak, A. Semenuk, M. Kwiatkowski, Z. J. Leśnikowski, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **680**, 124.
- [98] Z.J. Leśnikowski, R.F. Schinazi, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6531.
- [99] Z.J. Leśnikowski, G. Fulcrand, R.M. Lloyd Jr., A. Juodawlkis, R.F. Schinazi, *Biochemistry*, 1996, **35**, 5741.
- [100] R.A. Watson-Clark, M.L. Banquerino, K. Shelly, M.F. Hawthorne, E. Brahn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1998, **95**, 2531
- [101] J.F. Valliant, P. Schaffer, J.F. Britten, A. Davidson, A.G. Jones, J.C. Yanch, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1355.
- [102] G.W. Kabalka, G.T. Smith, J.P. Dyke, W.S. Reid, C.P.D. Longford, T.G. Roberts, N.K. Reddy, E. Buonocore, K.F. Hubner, *J. Nucl. Med.*, 1997, **38**, 1762.
- [103] Y. Imahori, S. Ueda, Y. Ohmori, K. Sakae, T. Kusuki, T. Kobayashi, M. Takagaki, K. Ono, T. Ido, R. Fujii, *Clin. Cancer Res.*, 1998, **4**, 1825.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 lipca 2004

WIELOPIERWIĄSTKOWA ANALIZA MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH TECHNIKĄ ICP-TOFMS

MULTIELEMENTAL ANALYSIS OF PACKAGING MATERIALS BY ICP-TOFMS TECHNIQUE

Elżbieta Skrzydlewska^{1,2}, Maria Balcerzak¹

¹ *Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

² *Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań,
ul. Konstancińska 11, 02-942, Warszawa*

Abstract

Wprowadzenie

1. Regulacje prawne dotyczące zawartości toksycznych pierwiastków w materiałach opakowaniowych
2. Materiały do produkcji opakowań
 - 2.1. Papier i tektura
 - 2.2. Tworzywa sztuczne
3. Źródła metali i metaloidów w materiałach opakowaniowych
 - 3.1. Substraty pierwotne
 - 3.2. Surowiec wtórny
 - 3.3. Substraty do produkcji farb drukarskich
4. Analiza materiałów opakowaniowych techniką ICP-TOFMS
 - 4.1. Metody rozkładu materiałów opakowaniowych
 - 4.2. Detekcja pierwiastków techniką ICP-TOFMS

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Elżbieta Skrzydlewska jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Pracę z plazmowymi technikami sprzężonymi z atomową emisyjną spektrometrią (ICP-AES) i spektrometrią mas (ICP-MS) rozpoczęła podczas wykonywania pracy magisterskiej obronionej w 2000 r. W latach 2001–2004 mgr Skrzydlewska odbyła Studia Doktoranckie w Wydziale Chemicznym PW zakończone obroną pracy doktorskiej pt: „Zastosowanie techniki indukcyjnie sprzężonej plazmy ze spektrometrią mas i analizatorem czasu przelotu jonów (ICP-TOFMS) do oznaczania śladów metali ciężkich i metaloidów w mate-

riałach opakowaniowych o różnych matrycach”. Praca ta została wykonana z wykorzystaniem spektrometru ICP-TOFMS „LECO Renaissance”, USA, będącego w posiadaniu Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Opakowań w Warszawie, gdzie obecnie jest zatrudniona.



Dr hab. Maria Balcerzak jest profesorem w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Specjalność: analityka metali szlachetnych i analiza materiałów środowiskowych. Stosowane techniki badawcze: spektrofotometria UV-VIS i techniki plazmowe (ICP-MS).

ABSTRACT

In 1994 new legislation (Directive 94/62/EC [12]), limiting the level of the most toxic heavy metals (Cr(VI), Cd, Hg and Pb) in packaging materials to 100 mg kg⁻¹ (as a total amount) was introduced in the European Union. The Directive has become the basis for corresponding legislation acts in the EU member and candidate countries, including Poland [13–16]. These events have focused the attention of the scientists to the necessity of development of methods suitable for the examination of enormous amounts and a variety of packaging materials for trace amounts of elements (ng g⁻¹, µg g⁻¹) that can occur in such materials.

Papers, paperboards and plastics make the basis of packaging materials used. Traces of toxic substances in such materials can origin from contaminants occurring in various substrates (e.g. wood pulp, polymers), from numerous additives (e.g. catalysts, thermal stabilizers, adhesives, lubricants, antioxidants, pigments, printing inks) used in the production process as well as from process water and process equipment. A discussion of packaging materials produced as well as sources of toxic elements is presented in the paper in detail.

Analytical methods for the determination of traces of various elements (chromium, cadmium, lead, mercury, arsenic, antimony, molybdenum, barium, copper and zinc) in packaging materials developed by the authors have been described. Digestion procedures used for the transformation of the analytes from materials of various matrices (polymer (polyethylene, polypropylene, polystyrene, poly(ethylene terephthalate)), paper and paperboard) into solution are presented in Table 1. The application of modern analytical technique, inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry (ICP-TOFMS), to the detection of the elements has been described. The ICP-TOFMS technique offers detection limits (DLs) suitable for the determination of a range of elements that can occur in packaging materials. The technique offers multi-element capability, selectivity, possibility of simultaneous isotope determinations, extremely high data-acquisition speed (quasi-simultaneous measurement of all masses extracted from the plasma ion source), high ion transmission and high sample throughput [34, 35]. Data for the isotopes used for the detection of the analytes as well as the detection and quantification limits achieved by the authors are given in Table 2. Results for the level of the elements determined in four groups of packaging materials examined, I and II: of polymer matrices intended for food- and non-food-packagings, respectively, and III and IV: of paper and paperboard matrices (for food- and non-food-packagings, respectively) have been given in Table 3. Mass spectra of some materials chosen from particular examined groups are presented in Fig. 2.

WPROWADZENIE

Materiały opakowaniowe i produkowane z nich opakowania stanowią ogromną liczbę wytwarzanych przez społeczeństwa produktów stosowanych w życiu codziennym do zabezpieczania i przechowywania różnorodnych wyrobów. Wzrastająca kultura życia wspierana rozwojem technologii sprawia, że opakowaniom, podobnie jak wielu innym wyrobom, stawiane są coraz to większe wymagania odnośnie przydatności, w tym głównie trwałości i atrakcyjności. Wiąże się to z koniecznością produkowania materiałów opakowaniowych wykazujących nie tylko odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, ale także bogatych w różnorodne nadruki nierzadko wzbogacane atrakcyjną kolorystyką. Konsekwencją tego jest coraz bardziej złożony skład chemiczny materiałów, z których wytwarzane są różnorodne gotowe opakowania.

W rozumieniu ustawy o opakowaniach i odpadach opakowaniowych „Opakowaniami są wprowadzone do obrotu wyroby wykonane z jakichkolwiek materiałów, przeznaczone do przechowywania, przewozu, dostarczenia lub prezentacji wszelkich produktów, od surowców do towarów przeznaczonych. Opakowania obejmują opakowania jednostkowe, zbiorcze i transportowe” [1].

Od opakowania, poza jego podstawowymi funkcjami, oczekuje się także by było „bezpieczne” dla jego użytkownika. W aspekcie chemicznym opakowanie nie może być źródłem jakichkolwiek substancji, które w czasie użytkowania mogłyby wywierać niekorzystny wpływ zdrowotny. Parametr ten nabiera szczególnego znaczenia w przypadku opakowań produktów żywnościowych, leków i kosmetyków, z których nawet śladowe ilości toksycznych substancji mogą migrować do zabezpieczanych wyrobów. Prowadzone przez naukowców badania zjawiska migracji szkodliwych substancji chemicznych z opakowań do modelowych mediów wskazują na zasadność tego typu obaw [2–11]. Ogromna ilość i różnorodność używanych opakowań stanowi również istotny problem z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. Uwalniane w procesach utylizacji opakowań zawarte w nich substancje chemiczne przedostają się do środowiska naturalnego, w którym dodatkowo mogą podlegać różnorodnym procesom transformacji i bioakumulacji, prowadzącym do zwiększania stopnia toksyczności dla organizmów żywych.

Rosnąca świadomość zagrożeń ekologicznych, będących konsekwencją masowej produkcji coraz bardziej złożonych pod względem chemicznym materiałów opakowaniowych, spowodowała konieczność wprowadzenia prawnych regulacji dotyczących rodzaju materiałów, które mogą być stosowane do wyrobu opakowań, a także kontroli analitycznej dopuszczanych do obiegu konkretnych opakowań. W niniejszym artykule przedstawiono wprowadzone w ostatniej dekadzie w Europie regulacje dotyczące zawartości potencjalnie toksycznych pierwiastków w materiałach opakowaniowych. Omówiono szczegółowo rodzaje stosowanych materiałów opakowaniowych, w tym źródła ich zanieczyszczeń metalami ciężkimi i metaloidami, oraz dotychczasowe wyniki badań różnorodnych, jeśli chodzi o rodzaj matryc i przeznaczenie użytkowe, polskich materiałów opakowaniowych prowa-

dzonych z użyciem nowoczesnej techniki analitycznej – indukcyjnie sprzężonej plazmy ze spektrometrią mas (ICP-MS).

1. REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE ZAWARTOŚCI TOKSYCZNYCH PIERWIĄSTKÓW W MATERIAŁACH OPAKOWANIOWYCH

W 1994 roku Unia Europejska wprowadziła dyrektywę (94/62/EC), która ograniczyła dopuszczalną zawartość najbardziej toksycznych metali (chromu(VI), kadmu, rtęci i ołowiu), w materiałach opakowaniowych na poziomie nie przekraczającym sumarycznej zawartości 100 mg kg^{-1} [12]. Chrom jest pierwiastkiem, który wykazuje znaczną toksyczność jeśli występuje na VI stopniu utlenienia. Związane jest to z dużą łatwością przenikania Cr(VI) przez błony komórkowe. Po zredukowaniu do niższych stopni utlenienia chrom wiąże się z białkami, w tym z DNA, zakłócając prawidłowe ich funkcjonowanie. Ekspozycja na związki Cr(VI) może wywoływać alergie, choroby skóry i nowotwory. Kadm i jego związki wykazują duży stopień toksyczności, mają właściwości kancerogenne. Kadm jest łatwo wchłaniany przez organizmy żywe, podlega silnej bioakumulacji (okres biologicznego półtrwania wynosi 10–30 lat w zależności od przyswojonej postaci i indywidualnych cech organizmu). Toksyczne działanie kadmu polega na zaburzeniu czynności nerek, metabolizmu wapnia, wywoływaniu choroby nadciśnieniowej i zmian nowotworowych. Kadm jest inhibitorem fosfataz i enzymów zawierających grupy sulfhydrylowe, powoduje zaburzenia w metabolizmie białek oraz zakłóca przemianę witaminy B₁. Rtęć jest toksyczna w każdej postaci, szczególnie zaś w postaci alkilowych pochodnych (metylo- i dimetylortęci) łatwo przenikających przez bariery biologiczne i podlegających silnej bioakumulacji. Działanie toksyczne rtęci wiąże się z powinowactwem do grup sulfhydrylowych, karboksylowych i aminowych oraz aminokwasów i polega na blokowaniu biologicznych funkcji tych związków. Rtęć powoduje nieodwracalne zmiany w mózgu, wątrobie i nerkach. Łatwo przenika przez łożysko mogąc powodować uszkodzenie płodu. Ołów stanowi duże zagrożenie dla organizmów żywych. Wprowadzony do organizmu przechodzi prawie w całości do krwi i wiąże się z białkami osocza. Częściowo podlega odkładaniu w kościach i tkankach miękkich. Unieruchomione w kościach, bioakumulowane związki ołowiu mogą zostać uwolnione do krwi pod wpływem zaburzeń metabolizmu, a także psychicznych stresów. Toksyczne działanie ołowiu przejawia się w uszkodzeniach układu nerwowego i krwionośnego. Najbardziej narażona na działanie ołowiu jest wątroba, nerki, szpik kostny i mózg. Ilość ołowiu przyswajana przez organizmy jest funkcją jego zawartości w środowisku i czasu oddziaływania. Dzieci wykazują większe skłonności do akumulowania ołowiu w porównaniu z organizmami starszymi.

Dyrektywa 94/62/EC zobowiązała wszystkie kraje Unii, a w późniejszym okresie także kraje kandydujące, do przestrzegania zawartych w niej przepisów poprzez wprowadzenie wymaganych odpowiednich aktów prawnych w poszczególnych kra-

jach. W Polsce wprowadzono większość przepisów zawartych w w/w Dyrektywie (Ustawa z dnia 1.07.2001 o opakowaniach i odpadach opakowaniowych [1], Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30.12.2002 [13] i 8.04.2003 [14] oraz Ustawa o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej [15, 16]). Akty prawne [1, 13, 14] limitujące zawartość Cr(VI), Cd, Pb i Hg dotyczą wszystkich rodzajów opakowań i materiałów opakowaniowych za wyjątkiem palet i skrzyń wykonanych z tworzyw sztucznych (spełniających określone wymagania) oraz szkła kryształowego [13].

Dyrektywa EC zawierała także apel do naukowców o zwielokrotnienie wysiłków w celu opracowania metod umożliwiających szybką i rzetelną kontrolę analityczną ogromnej ilości różnorodnych dopuszczanych do obiegu materiałów opakowaniowych na zawartość śladowych i ultraśladowych ($\mu\text{g g}^{-1}$ i ng (pg) g^{-1}) ilości pierwiastków i innych toksycznych substancji. Niski poziom zawartości oznaczanych pierwiastków oraz złożony chemiczny skład badanych materiałów (różnorodność stosowanych matryc, wielowarstwowość, obecność różnorodnych dodatków (np. katalizatorów, stabilizatorów, klejów) używanych w procesie produkcji, kolorystyka i bogactwo nadruków) powodują, że analityka tego typu materiałów nie jest łatwym zagadnieniem, o czym świadczy stosunkowo niewielka, w porównaniu do badań innych materiałów środowiskowych, liczba dotychczasowych publikacji naukowych.

W odpowiedzi na wprowadzane regulacje prawne, w Centralnym Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Opakowań (COBRO) w Warszawie we współpracy z Katedrą Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, podjęte zostały badania związane z opracowaniem metod pozwalających oznaczać interesujące poziomy stężenie analitów w materiałach opakowaniowych różnorodnych pod względem matrycowym (papiery, tektury, tworzywa sztuczne), rodzaju stosowanych w czasie produkcji dodatków oraz przeznaczenia użytkowego. W niniejszym artykule podsumowano uzyskane dotychczas wyniki badań.

2. MATERIAŁY DO PRODUKCJI OPAKOWAŃ

Opakowania wytwarzane są z masy papierniczej, tworzyw sztucznych, laminatów, szkła, metali, drewna i innych surowców np. tkanin. Wymieniona kolejność materiałów zgodna jest z ilością produkowanych z nich opakowań. Papier, tektura, drewno i tkaniny pochodzą z zasobów naturalnych odnawialnych, natomiast pozostałe ze źródeł nieodnawialnych.

Największy udział w rynku opakowań zarówno w Polsce, jak i w Europie i w świecie, mają opakowania z papieru i tektury (PAP). W przeważającej mierze są to pudełka wykonane z kartonu, tektury litej oraz tektury falistej. Materiały te na ogół długo pozostają w obiegu rynkowym i pod względem ekologicznym uznawane są za przyjazne środowisku. Od połowy lat 50. XX wieku obserwuje się inten-

sywny rozwój produkcji oraz zużycia tworzyw sztucznych. Najbardziej popularne na rynku stały się poliolefiny ze względu na ich dużą odporność chemiczną, względnie niski koszt wytwarzania oraz to, że związki te są oparte wyłącznie na węglu i wodorze a więc produkty ich spalania czy pirolizy są „czyste” ekologicznie. Około 40% wszystkich produkowanych poliolefin jest wykorzystywane do produkcji materiałów opakowaniowych. W przemyśle opakowaniowym wykorzystuje się również polistyren (PS), poli(chlorek winylu) (PCW, PVC), poli(tereftalan etylenu) (PET) oraz poliamidy (PA). Tworzywa sztuczne pełnią dominującą rolę w zakresie opakowań do żywności ze względu na swoją lekkość, zróżnicowane właściwości fizyko-mechaniczne oraz dużą wytrzymałość i trwałość. Produkuje się z nich głównie pudełka, torby, opakowania termoformowalne oraz butelki.

Opakowania wykonuje się z pojedynczych rodzajów materiałów np. z polietylen; z materiałów mieszanych, które mogą być oddzielone od siebie ręcznie np. pudełko papierowe owinięte folią polipropylenową oraz z materiałów wielowarstwowych (laminaty, ang. *laminates*), których nie da się ręcznie oddzielić od siebie np. opakowania na soki (papier/polietylen/aluminium/polietylen).

W materiałach przewidzianych do wyrobu konkretnych opakowań, oprócz głównych składników, jakimi są polimery, znajdują się na ogół dodatkowe składniki takie jak: wypełniacze (włókna mineralne, węglowe, proszki metaliczne, sproszkowane tlenki i sole, grafit, sadza, krzemionka, mika itp.); fotostabilizatory, stabilizatory termiczne, antyutleniacze, środki zmniejszające palność, plastyfikatory, barwidła itd. Bogactwo materiałów stosowanych do produkcji opakowań, dodatki w nich zawarte poprawiające odporność chemiczną i fizyczną opakowania, bogate nadruki czyli elementy stanowiące o dużej atrakcyjności zewnętrznej opakowania, stają się wartością niepożądaną w momencie gdy opakowanie staje się odpadem. W tym aspekcie opakowania ze szkła, wyrobów papierniczych i drewna mają dużą przewagę nad opakowaniami wytwarzanymi z innych surowców. Pod kątem przydatności materiałów opakowaniowych do odzysku najlepiej wypada szkło. Zużyte opakowania szklane są praktycznie w 100% przydatne jako surowiec wtórny. Od połowy lat 90. obserwuje się wzrost wykorzystania tego surowca. W niewielkim stopniu, w porównaniu do innych surowców, do produkcji opakowań wykorzystuje się metale. Są to głównie blachy stalowe wykorzystywane do pakowania konserw oraz aluminiowe puszki do napojów. Koszt wytworzenia blachy aluminiowej jest wysoki i energochłonny. Aluminium jest jednak odporne na działanie wielu czynników spożywczych i generalnie przyjmuje się, że nie wywiera ujemnego wpływu na organizm ludzki chociaż w wielu przypadkach opinie na ten temat są kontrowersyjne [17].

2.1. PAPIER I TEKTURA

Papier wynaleziony został w Chinach ok. I–II wieku. W Europie pierwsze papiernie pojawiły się ok. IX wieku (Hiszpania). Początkowo do produkcji papieru wykorzystywano zużyte tkaniny (szmaty), obecnie głównym surowcem jest drewno. Coraz częściej, ze względów ekologicznych i ekonomicznych, do produkcji papieru wykorzystuje się makulaturę.

Mianem produktów papierniczych określamy łącznie wytwory i przetwory papiernicze. Wytwory papiernicze są to tworzywa włókniste otrzymane w postaci arkuszy lub wstęgi z odpowiednio przygotowanych, uformowanych, odwodnionych, wysuszonych włókien roślinnych z ewentualnym dodatkiem wypełniaczy, środków zaklejających, barwników oraz innych chemicznych środków pomocniczych. Natomiast przetwory papiernicze to produkty uzyskane z wytworów papierniczych [18, 19].

W zależności od gramatury wytwory papiernicze dzielimy na: papier – wytwór o gramaturze do 250 gm^{-2} oraz tekturę – wytwór o gramaturze powyżej 250 gm^{-2} [18]. Dodatkowo, poza normami przyjął się następujący podział: bibułki (ok. $12\text{--}30 \text{ gm}^{-2}$), papier (ok. $30\text{--}160 \text{ gm}^{-2}$), karton (ok. $160\text{--}315 \text{ gm}^{-2}$), tektura (powyżej 315 gm^{-2}) oraz bibuły (ok. $65\text{--}250 \text{ gm}^{-2}$) jako materiały o dużej chłonności. Papier i tektura produkowane są z mas włóknistych dzielących się na:

- masy długowłókniste (uzyskiwane ze zużytych tkanin) przeznaczone do produkcji papierów luksusowych z przeznaczeniem do wyrobu np. banknotów, map, bibuł filtracyjnych i papierosowych,
- masy makulaturowe (uzyskiwane z makulatury) przeznaczone do wyrobu papierów niższych klas stosowanych do produkcji np. gazet, zeszytów, papierów pakowych,
- masy uzyskane z drewna. Najczęściej wykorzystuje się masy celulozowe siarczanowe. Z wytworów z masy papierniczej siarczanowej niebielonej produkuje się worki, papier pakowy oraz papier pergaminowy, natomiast z masy papierniczej siarczanowej bielonej produkuje się papiery do pisania.

2.2. TWORZYWA SZTUCZNE

W przemyśle opakowaniowym wykorzystuje się przede wszystkim polietylen (PE) i polipropylen (PP), w mniejszym stopniu polistyren, poliamidy, poli(tereftalan etylenu) oraz poli(chlorek winylu).

Polietylen

Polietylen jest tworzywem o doskonałych właściwościach dielektrycznych, znacznej elastyczności, dobrych właściwościach mechanicznych oraz dużej odpor-

ności chemicznej. Jest odporny na działanie rozcieńczonych kwasów, wodnych roztworów zasad, szeregu rozpuszczalników, alkoholi i wody [20]. Tłuszcze i oleje powodują jego pęcznienie. Tworzywo to nie jest natomiast odporne na działanie silnych kwasów utleniających, ketonów, węglowodorów aromatycznych lub chlorowanych. Właściwości i zastosowania PE zależą w dużym stopniu od jego odmiany.

Polietylen o małej gęstości ($0,910\text{--}0,935\text{ g cm}^{-3}$) (ang. *low density polyethylene*, LDPE) jest bardziej elastyczny lecz mniej odporny na podwyższoną temperaturę, działanie czynników chemicznych, odkształcanie i zrywanie niż polietylen dużej gęstości ($0,936\text{--}0,960\text{ g cm}^{-3}$) (ang. *high density polyethylene*, HDPE). Polietylen o małej gęstości stosowany jest m.in. do produkcji folii opakowaniowych. Cechuje się dobrą przezroczystością, odpornością na niskie temperatury oraz małą przepuszczalnością pary wodnej. Często łączony jest z materiałami takimi jak papier czy folia aluminiowa, ponieważ sam łatwo przepuszcza substancje zapachowe, tlen i tłuszcze. Z polietylenu wysokiej gęstości wytwarza się płyty, rury, elementy sprzętu gospodarstwa domowego (talerze, miski, wiadra), zabawki, butelki, różnego rodzaju pojemniki. Posiada on lepsze właściwości mechaniczne i chemiczne niż LDPE, natomiast jest mało przezroczysty i kruchy w niskich temperaturach. Na rynku dostępny jest również polietylen o ultramałej gęstości (ang. *ultra-low density polyethylene*, ULDPE) oraz liniowy polietylen małej gęstości (ang. *linear low density polyethylene*, LLDPE), charakteryzujące się dobrą wytrzymałością i giętkością. Wykorzystuje się je m.in. do wyrobu wytrzymałych folii opakowaniowych (np. woreczki do zamrażania). Inne zastosowania polietylenu opisano w pozycjach literaturowych [21–23].

Do produkcji opakowań wykorzystuje się również kopolimery polietylenu m.in. z alkoholem winylowym (ang. *polyethylene/vinyl alcohol*, EVOH, E/VAL). Tworzywo to charakteryzuje się nieprzepuszczalnością gazów, środków zapachowych i rozpuszczalników, dzięki czemu można je wykorzystywać do produkcji opakowań żywności, które zwykle pakuje się w opakowania szklane i metalowe.

Polipropylen

Polipropylen charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną. Wykazuje także dużą odporność na korozję naprężeniową. Charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, w tym znacznie wyższą od HDPE temperaturą topnienia, aczkolwiek w porównaniu z polietylenem jest mniej wytrzymały na uderzenie w niskiej temperaturze oraz wykazuje mniejszą odporność na utlenianie. Polipropylen jest odporny na działanie kwasów (z wyjątkiem stężonych kwasów utleniających), roztworów soli, alkoholi, wody, w temperaturze pokojowej również na działanie olejów i tłuszczu. Tworzywo to nie jest odporne na działanie węglowodorów aromatycznych i chlorowanych, rozpuszcza się w gorącym ksylenie [20].

W przemyśle opakowaniowym polipropylen wykorzystuje się głównie do produkcji folii przeznaczonych do pakowania środków spożywczych oraz folii termo-

kurczliwych. Folie z PP produkuje się w dwóch wersjach jako folie orientowane (ang. *both (double) oriented polypropylene*, OPP, BOPP) oraz nieorientowane. Folia nieorientowana ma właściwości zbliżone do LDPE i jest często stosowana jako jego zamiennik. Charakteryzuje się znacznie lepszą przezroczystością niż LDPE. Folie z PP nieorientowanego są często wykorzystywane w postaci laminatów z PE do produkcji toreb na sypkie detergenty (np. proszki), a w połączeniu z OPP jako torby do pakowania np. makaronów czy cukierków. Folia orientowana charakteryzuje się małą przepuszczalnością tłuszczu, pary wodnej i gazów. Jest odporna na działanie wysokiej temperatury. Folia orientowana często występuje w postaci laminatu z folią metalizowaną co dodatkowo poprawia jej właściwości fizykomechaniczne. Orientowany polipropylen prawie całkowicie zastąpił celofan. Szerszy opis rodzajów i zastosowań polipropylenu przedstawiono w pracy [24].

Polistyren

Polistyren jest odporny na działanie wielu czynników chemicznych. Nie rozpuszcza się w węglowodorach aromatycznych, niższych alkoholach, eterze, fenolu, kwasie octowym i wodzie. Nie jest natomiast odporny na działanie węglowodorów aromatycznych i chlorowanych, estrów, ketonów, dwusiarczku węgla i pirydyny [20]. Do zalet PS można zaliczyć przezroczystość, twardość, łatwość przetwarzania i barwienia. Polistyren charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami elektro-, akustyczno- i termoizolacyjnymi. Wadą jest kruchość i mała odporność na działanie podwyższonej temperatury oraz intensywnego światła słonecznego. Właściwości mechaniczne tego tworzywa zależą od jego masy molowej oraz temperatury; im bliżej punktu mięknięcia tym właściwości mechaniczne są gorsze.

Nazwa handlowa „polistyren” odnosi się nie tylko do chemicznie czystego polistyrenu ale również innych produktów jego polimeryzacji, do których należą m.in. kopolimery styrenu z innymi związkami, np. kopolimer styren/akrylonitryl (ang. *styrene/acrylonitril*, SAN), kopolimer styren/bezwodnik maleinowy (ang. *styrene/maleic anhydride*, SMA), blokowy kopolimer styren/butadien (ang. *styrene/butadiene/styrene*, SBS), kopolimer akrylonitryl/butadien/styren (ang. *acrylonitril/butadiene/styrene*, ABS), pianki polistyrenowe i inne [23, 25]. W przemyśle opakowaniowym PS i SAN wykorzystywane są głównie do produkcji kubków jednorazowych, pojemników (pudełek) oraz, ze względu na dużą przezroczystość, do produkcji butelek na detergenty. Kopolimer SMA stosowany jest do produkcji opakowań przeznaczonych do bezpośredniego kontaktu z żywnością. Kopolimer ten wykorzystuje się np. jako opakowania potraw gorących, pieczywa, olejów, produktów mlecznych czy octu. Kopolimer SBS stosuje się do produkcji opakowań w postaci dmuchanych lub lanych folii przeznaczonych na ściśle przylegające opakowania środków spożywczych i leków. Kopolimer ABS ze względu na dużą twardość, odporność chemiczną i termiczną wykorzystuje się m.in. do produkcji kubków wielokrotnego użytku, talerzy oraz pojemników na kremy.

Poliamidy

Ze znanych ponad 40 rodzajów poliamidów alifatycznych w przemyśle opakowaniowym znaczenie ma poliamid 6 (PA6). Poliamid 6 znany jest pod nazwą „polikaprolaktam”. Włókno otrzymane z polikaprolaktamu jest podobne do jedwabiu naturalnego, przewyższa go jednak wytrzymałością mechaniczną oraz dobrą odkształcalnością. Jest odporny na działanie wielu rozpuszczalników, smarów i paliw. Folie z polikaprolaktamu charakteryzują się dużą przezroczystością, wytrzymałością mechaniczną oraz odpornością na działanie olejów i tłuszczu. W przemyśle opakowaniowym poliamid 6 wykorzystywany jest głównie do produkcji osłonek na wędliny. Aby zmniejszyć przepuszczalność par i gazów stosuje się różne techniki obróbki, np. naparowywanie nierozpuszczalnej warstwy lub łączenie z inną warstwą o lepszych właściwościach barierowych np. folią aluminiową.

Poli(tereftalan etylenu)

Przemysł opakowaniowy jest podstawowym użytkownikiem PET. Tworzywo to jest rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Jego rozpuszczalność zależy od stopnia polimeryzacji i krystaliczności. W wodzie i w roztworach wodnych PET pęcznieje słabo aczkolwiek ilość wchłanianej wody znacząco wzrasta ze wzrostem temperatury. Jest odporny na działanie kwasów (z wyjątkiem utleniających) i rozcieńczonych alkaliów. Stężone alkalia w wysokiej temperaturze powodują rozpad poli(tereftalanu etylenu) [23]. Poli(tereftalanu etylenu) wykazuje odporność chemiczną, odporność termiczną, wysoką barierowość w stosunku do gazów i pary wodnej oraz przezroczystość.

W przemyśle opakowaniowym PET wykorzystuje się do produkcji butelek, opakowań kostek zapachowych i artykułów spożywczych pakowanych w atmosferze modyfikowanej. Poli(tereftalan etylenu) jest często stosowany w postaci laminatów z PE, PP i Al, np. jako opakowania kawy czy polewy kakaowej. Szeroki opis rodzajów i zastosowań PET oraz laminatów z jego udziałem przedstawiono w pracy [26].

Poli(chlorek winylu)

Poli(chlorek winylu) znajduje ograniczone zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Ze względu na dobrą termoformowalność jest wykorzystywany do produkcji butelek, głównie do pakowania olejów jadalnych.

Właściwości PCW zależą od metod i warunków jego otrzymywania. Poli(chlorek winylu) bez dodatków plastyfikatorów jest sztywny i twardy, przez co trudno się go formuje. Polimer ten charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną. Obecność atomów chloru powoduje, że PCW należy do tworzyw niepalnych.

W podwyższonej temperaturze rozkłada się z wydzieleniem chlorowodoru. Z tego powodu dodaje się do niego różnego typu stabilizatory termiczne, które wiążąc chlorowódor spełniają równocześnie rolę antyutleniaczy i filtrów promieniowania UV. Inne środki pomocnicze stosowane podczas produkcji to: zmiękczacze, smary, wypełniacze, barwniki i pigmenty. Poli(chlorek winylu) jest odporny na działanie wody, kwasów i zasad, olejów mineralnych, węglowodorów alifatycznych, tlenu i ozonu. Tworzywo pęcznieje lub rozpuszcza się w estrach, ketonach, chlorowcopochodnych organicznych, pirydynie, dwusiarczku węgla i cykloheksanonie [20].

3. ŹRÓDŁA METALI I METALOIDÓW W MATERIAŁACH OPAKOWANIOWYCH

Podstawowymi źródłami metali i metaloidów w materiałach opakowaniowych są: 1 – substraty stosowane podczas produkcji (masa papiernicza, tworzywa sztuczne), 2 – surowiec wtórny oraz 3 – farby stosowane do nadruków.

3.1. SUBSTRATY PIERWOTNE

Źródłami metali i metaloidów w materiale opakowaniowym nie zawierających surowca wtórnego mogą być:

a) w papierach [27]:

- związki metali i metaloidów zaabsorbowane przez surowce roślinne,
- substancje stosowane podczas roztwarzania substratów (uzyskiwania masy włóknistej) metodą siarczanową (siarczan(VI)): $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; siarczynową (siarczan(IV)): $(\text{X})\text{-HSO}_3 + (\text{X})\text{-SO}_2$, gdzie: X – Na, Ca, Mg lub NH_4 ,
- koagulanty: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , glinian sodu, fosforoglinian sodu,
- wypełniacze (oraz ich zanieczyszczenia): krzemianowe (kaolin, talk), siarczanowe (gips, biel barowa, biel perłowa), węglanowe (węglan wapnia (wapienie), węglan baru), tlenkowe (tlenek cynku, tlenek tytanu),
- barwidła do barwienia w masie: pigmenty (przykłady podano w dalszej części artykułu przy omawianiu farb drukowych),
- substancje powlekające: kaolinit – $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, CaCO_3 , TiO_2 , BaSO_4 , Al.

b) w tworzywach sztucznych [23]:

- wypełniacze: TiO_2 , talk – $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , mika – $\text{KAl}_2(\text{Al-Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$,
 - katalizatory: Al, Ti, V (PE, PP); Al, Ti, Sn, V (PS); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS); $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{COO-(X)}$, gdzie: X – Co, Zn, rzadziej Mn, Ca, Mg, Ba oraz PbO (PET),
 - substancje pomocnicze: stabilizatory (np. Pb, Ca-Zn, Ba-Zn, Sn, Cd); plastyfikatory (przede wszystkim Ca-Zn); wypełniacze (głównie CaCO_3); smary.
- W 2000 roku Komisja Wspólnoty Europejskiej wydała tzw. „Zielony Dokument”

[28], w którym sugerowano zaprzestania stosowania stabilizatorów kadmowych do produkcji tworzyw sztucznych. Rozważana była także kwestia wycofania z użycia stabilizatorów na bazie ołowiu. Dokument ten nie wnosił jednak żadnych konkretnych postanowień, a nie stosowanie stabilizatorów Cd i Pb w krajach UE nie było równoznaczne z zawieszeniem ich eksportu do innych krajów. Wiele krajów zaniechało jednak stosowania tego rodzaju stabilizatorów zastępując je stabilizatorami Ca-Zn i Ba-Zn.

c) w szkłe:

– PbO przy produkcji szkła kryształowego.

d) w drewnie:

– związki metali i metaloidów zaabsorbowane przez surowce roślinne.

3.2. SUROWIEC WTÓRNY

W 2000 roku Komitet Techniczny Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego przedstawił raport na temat źródeł pochodzenia metali ciężkich oraz innych szkodliwych substancji w opakowaniach [29]. Zwrócono w nim uwagę na to, że istotnym źródłem toksycznych substancji mogą być surowce wtórne używane do produkcji nowych materiałów opakowaniowych. Źródła tego nie należy lekceważyć, ponieważ od 2001 roku systemy odzyskiwania i recyklingu w poszczególnych krajach członkowskich UE powinny zapewniać od 50% do 65% odzysk odpadów opakowaniowych, w tym odzysk przez recykling powinien wynosić od 25% do 45%. Minimalny poziom recyklingu każdego materiału opakowaniowego został określony na 15% [30]. Poziomy recyklingu wyznaczone na lata 2002–2007 w Polsce dla poszczególnych rodzajów opakowań określa odpowiednie rozporządzenie rządowe [31].

Recykling (wtórne przetwarzanie) jest jedną z metod odzyskiwania surowców stosowanych do produkcji opakowań. Jest to proces technologiczny polegający na przetworzeniu materiałów opakowaniowych (lub wyselekcjonowanych materiałów pochodzących z odpadów) prowadzący do wytworzenia nowych opakowań lub innych wyrobów [30].

Odpady z papieru i tektury stanowią największą grupę odpadów opakowaniowych. Wykorzystuje się je do produkcji np. ręczników higienicznych, papierów toaletowych i gazetowych, kopert, wyłoczek czy wypełnień do różnego rodzaju pudeł.

Opakowania metalowe trafiają do hut w celu przetopienia stając się źródłem czystego Fe, Al i Sn. Ponowne wykorzystanie metalowych materiałów mieszanych, np. pokrytych ochronnymi powłokami galwanicznymi, jest ograniczone. Są wykorzystywane głównie do produkcji gorszych gatunków stali.

Szkło (głównie butelki i słoiki) są w dużej mierze wykorzystywane do wytwarzania nowych opakowań. Dodatek stłuczki może nawet dochodzić do 50% masy nowego opakowania. Warunkiem ponownego wykorzystania stłuczki szklanej do

produkcji opakowań jest jej właściwe uzdatnienie oraz dokładna segregacja na kolory. Produkowanie nowych szklanych opakowań z udziałem stłuczki jest bardziej uzasadnione ekonomicznie niż przystosowywanie zużytych gotowych wyrobów do ponownego użytku.

W przypadku opakowań z tworzyw sztucznych, recyklingowi poddaje się w głównej mierze opakowania wytworzone tylko z jednego gatunku polimeru, rzadziej odpady będące mieszaniną tworzyw (laminaty). Odzyskany PE i PP wykorzystuje się do produkcji artykułów technicznych takich jak kanistry, folie, wiadra, skrzynki, doniczki. Poli(tereftalan etylenu) stosowany jest głównie do produkcji opakowań detergentów (do 100% surowca wtórnego) oraz rzadziej do opakowań mających kontakt z żywnością (o ile surowiec wtórny stanowi warstwę środkową). Recykling materiałów z PS jest ograniczony ze względu na niewielką różnicę w cenie surowca pierwotnego i wtórnego. Ponadto w postaci spienionej jest on trudny do przetworzenia.

Przetwórstwo większości opakowań z laminatów z przewagą tworzyw sztucznych jest nieekonomiczne. Zużyte laminaty wykorzystuje się do produkcji np. wkładki amortyzacyjnych. Laminaty po produktach płynnych (np. soki, mleko), w skład których wchodzi tektura (ok. 75%), polietylen (ok. 20%) i aluminium (ok. 5%), wykorzystuje się jako źródło masy celulozowej do produkcji worków, toreb, wewnętrznej warstwy tektury falistej, ręczników, kształtek do pakowania jaj (Niemcy, Finlandia, Szwecja). Pozostający polietylen i aluminium wykorzystywane są do wyrobu brykietów opałowych [30].

Opakowania drewniane można wykorzystać do produkcji płyt wiórowych lub poddać kompostowaniu.

3.3. SUBSTRATY DO PRODUKCJI FARB DRUKARSKICH

Farby drukowe, zwane także farbami drukarskimi lub graficznymi, są materiałami powłokotwórczymi, ciekłymi lub mazistymi, będącymi zawiesinami lub roztworami substancji barwiących w odpowiednich spoiwach [32]. Jako substancje barwiące wykorzystuje się barwniki, pigmenty i laki. Spoiwa, czyli środki wiążące, mają za zadanie utwalić pigmenty lub laki na podłożu. Są to najczęściej pokosty olejowe lub żywice z dodatkami sykatyw (suszek), obciążalników i zmiękczaczy. Dodatkowo do farb drukowych wprowadza się dodatki typu: błyszczące, podbarwiające i pasty. Pigmenty, laki oraz substancje pomocnicze stanowią główne źródło metali i metaloidów w farbach drukowych.

Pigmenty są to organiczne lub nieorganiczne substancje barwiące pochodzenia naturalnego lub syntetyczne. Są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych, olejach schnących i żywicach. Obecnie do produkcji farb drukowych wykorzystuje się tylko pigmenty syntetyczne. Poniżej podano przykłady stosowanych pigmentów nieorganicznych [32]:

- zieleń chromowa – Cr_2O_3 (zielona barwa);
- żółcienie żelazowe – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ze śladowymi domieszkami innych metali np. Cu (barwy od żółtej do czerwonej), błękit żelazowy – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (intensywnie błękitna barwa);

- błękit milori – $\text{K}_3\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stosowany głównie w połączeniu z farbami o barwie zielonej. Takie mieszaniny nazywa się zieleniami nieorganicznymi. Błękit milori jest stosowany również jako podbarwiacz farb czarnych;

- błękit molibdenowy – $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (intensywnie niebieska barwa);

- błękit wolframowy – $\text{W}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (intensywnie niebieska barwa);

- błękit Thenarda – $\text{Co}(\text{AlO}_2)_3$ (niebieska barwa);

- biel tytanowa – TiO_2 (biała barwa). Jest to najlepiej kryjąca biała farba. Wysokogatunkowe biele tytanowe zawierają 94–99% TiO_2 ; resztę stanowią Al_2O_3 , SiO_2 i ZnO ;

- biel litoponowa (litopon) – $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ (barwa biała lub lekko żółtawa w przypadku domieszek Fe). Pod względem siły krycia jest drugą co do jakości białą farbą;

- biel cynkowa – ZnO (barwa biała lub lekko żółtawa w przypadku domieszek Fe). Często stosowana w połączeniu z bielą tytanową;

- sadza – C (czarna barwa). Większość rodzajów sadzy nie ma głębokiej czerni, dlatego do podbarwiania używa się tzw. podbarwiaczy, którymi mogą być pigmenty i barwniki o barwach granatowych, zielonych czy fioletowych;

- czerń magnetyczna – $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (czarna barwa). Farby z jej dodatkiem mają silne właściwości magnetyczne. Nadruki nimi wykonane nadają się do automatycznego odczytu;

- „brąz” (nazwa handlowa) złoty – stop Cu z 10–30% Zn. Występuje w kolorach: czerwonym, złotym i zielonym (obecność podbarwiaczy);

- „brąz” srebrny (Al – kolor srebrny). Z dodatkiem podbarwiaczy przyjmuje kolor złoty. Takie farby są stosowane zamiast brązu złotego, ale odznaczają się gorszą siłą krycia;

- pigmenty perłowe – powstają przez powlekanie miki tlenkami tytanu i żelaza; zapewniają szeroką gamę odcieni i intensywności.

Laki są to nierozpuszczalne substancje barwiące otrzymywane z barwników rozpuszczalnych w wodzie przez ich wytrącenie w postaci trudno rozpuszczalnej trwale osadzonej na podłożu [32]. Proces wytrącania nazywa się lakowaniem. Do produkcji farb drukowych stosuje się barwniki kwasowe lakowane solami Ba, Ca, Sr, Al, Sn oraz zasadowe lakowane np. kwasem fosfomolibdenowym czy fosfowolframowym.

Źródłem metali i metaloidów w substancjach pomocniczych są [32]:

- podbarwiacze – są to pigmenty, barwniki i laki o barwie zielonej, niebieskiej lub fioletowej dodawane do farb czarnych;

- środki konserwujące – są to substancje dodawane do farb wodnych lub wodorozcieńczalnych w celu zahamowania rozwoju drobnoustrojów. Rolę taką spełnia m.in. CuSO_4 ;

– wypełniacze (obciążalniki) – są to najczęściej pigmenty o barwie białej (TiO_2 , ZnO) oraz $\text{Al}(\text{OH})_3$ (zwany bielą przezroczystą) i BaSO_4 lub mieszanina $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{BaSO}_4$ (zwana bielą poprawową);

– substancje dodatkowe – są to substancje wykorzystywane podczas druku zapobiegające m.in. rozmazywaniu się farby na wydruku lub przyspieszające jej schnięcie. Wykorzystuje się do tego celu np. krede, kaolin, kwarc, talk oraz suszki w postaci soli Mn, Co, Zn, rzadziej soli Fe, Pb, Zr, Ca.

W wyniku porozumienia Związku Producentów Farb Graficznych należącego do CEPE w 1989 roku [33] zaprzestano w Europie produkcji pigmentów i innych związków chemicznych stosowanych do produkcji farb drukowych opartych na związkach As, Cd, Cr(VI), Hg, Pb, Sb, Se. Wycofano z użytku m.in.: biel ołowianą ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), żółcień kadmową (CdS), żółcień cynkową ($\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{ZnO}$), żółcień chromową ($\text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$ i $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$), żółcień strontową (SrCrO_4), czerwień molibdenową ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$) oraz zieleń Scheelego ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$). Niektóre związki kadmu są nadal wykorzystywane w druku sitowym i do barwienia szkła dekorowanego.

4. ANALIZA MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH TECHNIKĄ ICP-TOFMS

W 2001 roku w Centralnym Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Opakowań w Warszawie podjęte zostały badania nad opracowaniem metod oznaczania śladowych i ultraśladowych ilości metali ciężkich i metaloidów w różnorodnych produkowanych w Polsce materiałach opakowaniowych uwzględniając zarówno rodzaj badanych materiałów (rodzaj matrycy), jak i ich przeznaczenie użytkowe. Badania prowadzone są z użyciem nowoczesnej (wprowadzonej w 1993 roku) instrumentalnej techniki analitycznej – indukcyjnie sprzężonej plazmy ze spektrometrią mas (z analizatorem czasu przelotu jonów) (ang. *inductively coupled plasma–time of flight–mass spectrometry*, ICP-TOFMS). Technika ta umożliwia osiągnięcie niskich (rzędu ng g^{-1} , pg g^{-1}) granic wykrywalności analitów. Wysoka selektywność (rozdzielczość rzędu 0,3 Da) oznaczeń stanowi zasadniczą zaletę w stosunku do innych technik analitycznych, w tym także szeroko rozpowszechnionej techniki ICP-MS z kwadrupolowymi filtrami mas. Technika umożliwia bezpośrednią detekcję pierwiastków w roztworach uzyskanych po rozkładzie różnorodnych materiałów. Autorki artykułu przedstawiły możliwości analityczne techniki ICP-TOFMS, dostępną aparaturę i dotychczasowe zastosowania w opublikowanych niedawno artykułach przeglądowych [34, 35].

W prowadzonych pracach przebadano dotychczas szereg produkowanych w kraju materiałów opakowaniowych wykonanych z papieru, tektury, polietylenu, polipropylenu, polistyrenu oraz poli(tereftalanu etylenu). W badanych materiałach oznaczano zawartość chromu, kadmu, ołowiu, rtęci, arsenu, antymonu, molibdenu, baru, miedzi i cynku. W obydwu grupach materiałów, na bazie tworzyw sztucznych

i papieru, wyodrębniano materiały wykorzystywane jako opakowania produktów żywnościowych i innych. Poniżej podano charakterystykę wybranych badanych materiałów.

I. Materiały opakowaniowe z tworzyw sztucznych przeznaczone do kontaktu z żywnością:

1. Materiały z polietylenu małej gęstości:
 - 1a. materiał przezroczysty – przeznaczenie: folia do pakowania mleka w proszku,
 - 1b. materiał matowy biało-czarny – przeznaczenie: folia do pakowania mleka i płynnych produktów mlecznych.
2. Materiały z polistyrenu:
 - 2a. materiał przezroczysty – przeznaczenie: kubek do napojów,
 - 2b. materiał matowy biały – przeznaczenie: kubek do napojów.
3. Materiały z polipropylenu:
 - 3a. materiał przezroczysty – przeznaczenie: folia do pakowania produktów spożywczych,
 - 3b. materiał matowy biały – przeznaczenie: folia do pakowania produktów spożywczych.
4. Materiały z poli(tereftalanu etylenu):
 4. materiał przezroczysty – przeznaczenie: butelka do napojów.
5. Materiały mieszane (laminaty):
 - 5a. Laminat LDPE/Al/PET/LDPE – przeznaczenie: opakowanie na herbatę granulowaną,
 - 5b. Laminat OPP/OPP – przeznaczenie: folia do opakowań na soki.

II. Materiały opakowaniowe z tworzyw sztucznych nieprzeznaczone do kontaktu z żywnością:

1. Materiały z polietylenu małej gęstości:
 - 1a. materiał przezroczysty – przeznaczenie: opakowanie z folii termokurczliwej,
 - 1b. materiał wielobarwny – przeznaczenie: torba sklepowa.
2. Materiał mieszany z polietylenu i polipropylenu:
 2. materiał czarny – przeznaczenie: granulaty wykonany z toreb foliowych.
3. Materiał z polietylenu wysokiej gęstości:
 - 3a. materiał zielony – przeznaczenie: przemiał ze skrzynek transportowych krajowych,
 - 3b. materiał zielony – przeznaczenie: przemiał ze skrzynek transportowych z importu

III. Materiały opakowaniowe z papieru i tektury przeznaczone do kontaktu z żywnością:

1. Materiały z papieru (gramatura do 250 gm^{-2}):
 - 1a. papier siarczanowy niebielony, bez nadruku, gramatura 70 gm^{-2} – przeznaczenie: papier pakowy,
 - 1b. papier siarczanowy bielony, z nadrukiem, gramatura 80 gm^{-2} – przeznaczenie: torba na cukier,
 - 1c. papier siarczanowy bielony, z nadrukiem, gramatura 80 gm^{-2} – przeznaczenie: torba na kaszę,
 - 1d. karton bielony, jednostronnie kaszerowany, z nadrukiem, gramatura 240 gm^{-2} – przeznaczenie: opakowanie na czekoladki.
2. Materiały z tektury (gramatura od 250 gm^{-2}):
 - 2a. tektura powlekana tworzywem sztucznym, jednostronnie zadrukowana, gramatura 320 gm^{-2} – przeznaczenie: opakowanie na mleko,
 - 2b. tektura niebielona, jednostronnie kaszerowana, z nadrukiem, gramatura 340 gm^{-2} , przeznaczenie: opakowanie zbiorcze na chałwę.

IV. Materiały opakowaniowe z papieru i tektury nie przeznaczone do kontaktu z żywnością:

1. Materiały z tektury (gramatura od 250 gm^{-2}):
 - 1a. tektura niebielona, jednostronnie kaszerowana, z nadrukiem, gramatura 250 gm^{-2} , przeznaczenie: opakowanie na klej,
 - 1b. tektura bielona, jednostronnie kaszerowana, z nadrukiem, gramatura 300 gm^{-2} , przeznaczenie: opakowanie na farbę do włosów.

4.1. METODY ROZKŁADU MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH

Badane materiały opakowaniowe przeprowadzano do roztworu poprzez mineralizację w wysokociśnieniowym układzie mikrofalowym „ETHOS PLUS” firmy Milestone (Włochy). W mikrofalowej technice mineralizacji w układzie zamkniętym istotnym parametrem jest ilość roztwarzanej próbki, wpływająca bezpośrednio na ciśnienie panujące wewnątrz naczynia podczas rozkładu. Możliwość nadmiernego wzrostu ciśnienia powoduje ograniczenia w ilości badanej próbki. Ze względu na wytrzymałość naczyń ograniczony jest również zakres stosowanych temperatur. Znaczenie ma także rodzaj użytych kwasów ze względu na możliwość zachodzenia silnie egzotermicznych reakcji z badaną próbką.

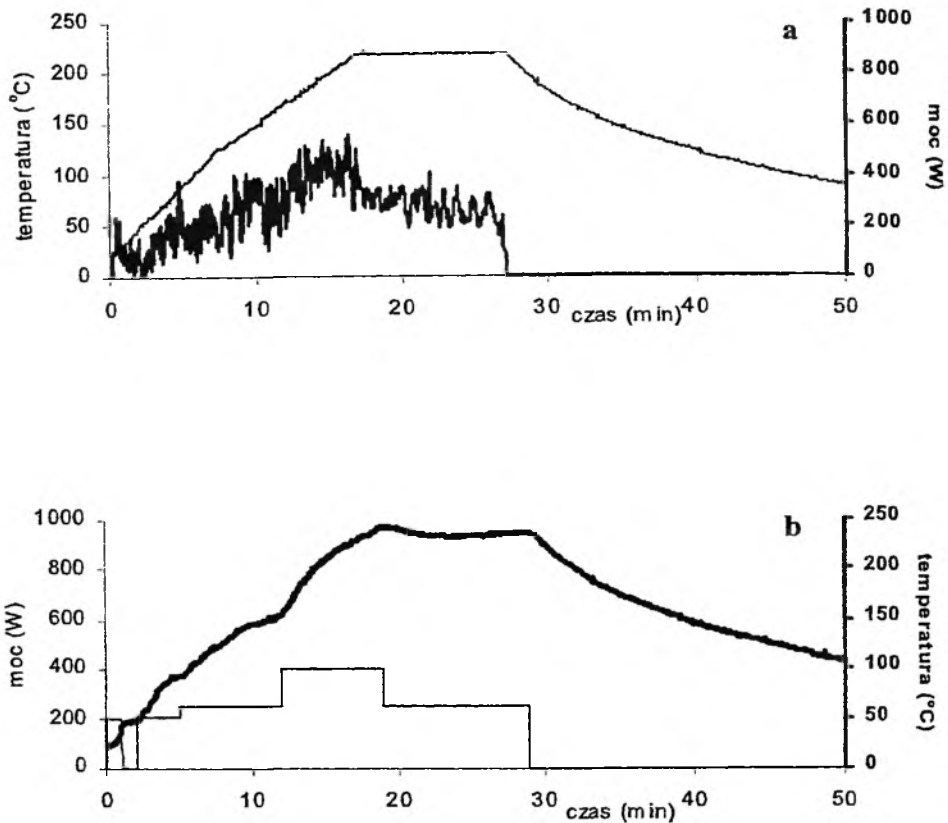
W ramach prowadzonych badań przetestowano wpływ różnych kwasów i ich mieszanin oraz warunków prowadzenia mineralizacji na stopień rozkładu próbek z różnych tworzyw sztucznych i materiałów papierniczych. W każdym przypadku wyznaczano optymalną wielkość odważek w zależności od rodzaju badanego materiału i stosowanych warunków mineralizacji.

Duża liczba tworzyw ulega częściowemu rozkładowi w obecności stężonego kwasu siarkowego i w podwyższonej temperaturze. Kwas siarkowy charakteryzuje się jednak wysoką temperaturą wrzenia (330°C), przewyższającą temperaturę krytyczną (300°C) dla naczyń wykonanych z teflonu stosowanych w zamkniętych mineralizatorach mikrofalowych. W prowadzonych pracach, w przypadku rozkładu z udziałem H_2SO_4 , obserwowano często gwałtowne, niekontrolowane wzrosty temperatury wewnątrz naczyń do mineralizacji co niekiedy kończyło się ich uszkodzeniem. Z tego powodu nie stosowano do rozkładu samego H_2SO_4 lecz jego mieszaninę ze stężonym kwasem azotowym. Konieczność zastosowania takiej mieszaniny występuje np. w przypadku mineralizacji materiałów zawierających Cr_2O_3 , który rozpuszcza się w obecności gorącego stęż. H_2SO_4 . W przypadku materiałów papierniczych zastosowanie mieszaniny H_2SO_4 i HNO_3 oraz podwyższonej temperatury (ok. 200°C) zwykle kończyło się eksplozją wewnątrz naczynia i jego uszkodzeniem. Najlepsze rezultaty uzyskiwano wykorzystując do mineralizacji badanych materiałów stęż. HNO_3 lub mieszaninę stęż. HNO_3 i stęż. H_2O_2 . Tworzywa sztuczne mineralizowano z użyciem mieszaniny 65% HNO_3 i 30% H_2O_2 (4:1). Optymalny stosunek $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ w przypadku mineralizacji materiałów papierniczych wynosił 6:1. Objętość dodawanych odczynników powinna być dobrana do wielkości odważki (wskazane jest całkowite przykrycie badanej odważki materiału fazą ciekłą).

Stwierdzono, że do uzyskania całkowitej mineralizacji tworzyw sztucznych takich jak PE, PP, PA wymagana jest temperatura min. 210°C . Im wyższa temperatura rozkładu tym lepiej, ponieważ w roztworze pozostaje mniej węgla organicznego. Jednak nadmierny wzrost temperatury pociąga za sobą konieczność zmniejszenia masy mineralizowanej próbki co jest niekorzystne w przypadku problemów z ujednorodnieniem badanego materiału.

Badania wykazały, że w przypadku tworzyw sztucznych, jeśli temperatura podczas mineralizacji nie przekracza 220°C , można stosować odważki w zakresie 0,20–0,25 g. Podwyższenie temperatury do 235°C sprawia, że aby zapewnić szczelność naczyń podczas całego procesu mineralizacji, wielkość odważki powinna znaleźć się do $\leq 0,20$ g, natomiast dla temperatury ok. 245°C do ok. 0,10 g. Za optymalne w prowadzonych badaniach uznano odważki tworzyw sztucznych ok. 0,14–0,25 g, zaś wyrobów papierniczych ok. 0,30–0,35 g. Badane materiały odważano na wadze analitycznej „Sartorius” (z dokładnością 0,001 g) bezpośrednio do naczyń mikrofalowych.

Programy mikrofalowe do rozkładu badanych materiałów mogą być tworzone przez użytkownika w układzie czas–temperatura (Rys. 1a) lub czas–moc (Rys. 1b).



Rysunek 1. Przykład wysokociśnieniowego mikrofalowego programu do rozkładu próbek w układzie (a) czas–temperatura i (b) czas–moc

Układ czas–temperatura ma tę zaletę, że pozwala uzyskać określoną temperaturę wewnątrz naczyń i utrzymywać ją przez wybrany czas oraz to, że temperatura nie zależy od liczby naczyń znajdujących się w piecu mikrofalowym. W prowadzonych pracach obserwowano jednak, że mineralizacja w tym układzie często kończyła się niepowodzeniem związanym z rozszczelnieniem naczyń. Gdy program mikrofalowy tworzony jest w układzie czas–moc użytkownik ustala czas trwania poszczególnych etapów oraz moc, jaka ma być w danym etapie wykorzystywana. Temperatura panująca wewnątrz naczyń jest parametrem wypadkowym. Wadą tej kombinacji parametrów jest to, że temperatura wewnątrz naczyń zależy od liczby naczyń znajdujących się w piecu mikrofalowym. W przypadku rozkładu badanych materiałów obserwowano, że praca w układzie czas–moc rzadziej kończyła się rozszczelnieniem naczyń podczas mineralizacji. Opracowane programy mineralizacji z uwzględnieniem wielkości odważek badanych materiałów i stosowanych odczynników przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela I. Programy mikrofalowe do mineralizacji różnych materiałów opakowaniowych

Laminaty (0,20–0,25 g, 4 ml 65% HNO ₃ + 1 ml 30% H ₂ O ₂)							
etap	1	2	3	4	5		
(I), 5a							
czas (min)	10	10	20	30			
temp. (°C)	140	200	200	chłodzenie			
(I), 5b							
czas (min)	5	10	5	30	30		
temp. (°C)	120	200	220	220	chłodzenie		
Tworzywa sztuczne (PE, PP, PS, PET, 0,14 g, 4 ml 65% HNO ₃ + 1 ml 30% H ₂ O ₂)							
etap	1	2	3	4	5	6	7
czas (min)	1	1	1	7	7	10	30
moc (W)	200	0	200	250	400 (PET, PS) 365 (PE, PP)	250	chłodzenie
HDPE zawierający Cr ₂ O ₃ (II, 3a i 3b) (0,17 g, 1 ml H ₂ SO ₄ + 4 ml 65% HNO ₃ + 1 ml 30% H ₂ O ₂)							
etap	1	2	3	4			
czas (min)	6	10	20	30			
temp. (°C)	120	220	220	chłodzenie			
Papiery i tektury (program I, 0,35 g, 6 ml 65% HNO ₃ + 1 ml 30% H ₂ O ₂)							
etap	1	2	3	4			
czas (min)	15	10	15	30			
temp. (°C)	<100	<180	180	chłodzenie			
Papiery i tektury (program II, 0,30 g, 6 ml 65% HNO ₃ + 1 ml 30% H ₂ O ₂)							
etap	1	2	3	4	5	6	7
czas (min)	1	1	5	5	5	5	30
moc (W)	250	0	230	300	400	250	chłodzenie

Po mineralizacji naczynia pozostawiano zamknięte do czasu aż temperatura w ich wnętrzu spadła do $<35^{\circ}\text{C}$. Następnie naczynia ostrożnie otwierano i pozostawiano do czasu gdy roztwory z brązowo-zielonkawych stały się bezbarwne lub lekko żółtawe (ulatanie się tlenków azotu). Uzyskane roztwory przenoszono ilościowo do odpowiednio przygotowanych (wstępnie oczyszczonych i suchych) polietylenowych butelek, w razie konieczności najpierw przesączało. Roztwory dopełniano do $50,00 \pm 0,01$ g wodą dejonizowaną i po odpowiednim rozcieńczeniu zapewniającym optymalne stężenie kwasu w próbce podawanej do aparatu przeprowadzano pomiar sygnałów wybranych izotopów techniką ICP-TOFMS.

4.2. DETEKCCJA PIERWIASTKÓW TECHNIKĄ ICP-TOFMS

W technice ICP-TOFMS podstawę oznaczeń stanowią sygnały wybranych izotopów oznaczanych pierwiastków. Na wybór danego izotopu ma wpływ jego rozpowszechnienie oraz prawdopodobieństwo wystąpienia interferencji spektralnych w warunkach prowadzenia pomiaru. Wymagane jest wstępne zoptymalizowanie warunków prowadzenia pomiarów w celu uzyskania stabilnych sygnałów liniowo zależnych od stężenia oznaczanego pierwiastka. Jakość uzyskiwanych wyników powinna być sprawdzona poprzez wykonanie analizy właściwego materiału odniesienia, lub w przypadku jego braku, poprzez przynajmniej badanie stopnia odzysku poszczególnych analitów.

Tabela 2. Izotopy Cr, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg i Pb wybrane do detekcji; granice wykrywalności i oznaczalności

pierwiastek	izotop	występowanie (%)	granice wykrywalności (DLs, ng g^{-1})	granice oznaczalności (QLs, mg kg^{-1})	
				tworzywa sztuczne	papiery i tektury
Cr	52	83,79	0,005	0,021	0,015
Cu	63	69,17	0,21	0,90	0,63
Zn	66	27,9	0,51	2,19	1,53
As	75	100	0,32	1,37	0,96
Mo	98	24,13	0,09	0,39	0,27
Cd	114	28,73	0,10	0,43	0,08
Sb	121	57,36	0,07	0,30	0,21
Ba	138	71,70	0,02	0,09	0,06
Hg	202	29,86	0,22	0,94	0,66
Pb	208	52,40	0,03	0,13	0,09

Szczegółowy opis prowadzenia pomiarów stanowiących podstawę oznaczeń wybranych metali i metaloidów w badanych materiałach opakowaniowych można znaleźć w publikacjach źródłowych poświęconych opracowaniu metod analizy materiałów na bazie papieru i tektury [36], laminatów [37] przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz papieru i różnych tworzyw sztucznych przeznaczonych do wyrobu opakowań innych niż dla żywności [38]. W niniejszej pracy dokonano zestawienia otrzymanych wyników dla poszczególnych wymienionych wcześniej grup badanych materiałów. Zawartość poszczególnych oznaczanych pierwiastków wyznaczano w oparciu o sygnały izotopów wymienionych w Tabeli 2. W Tabeli 2 przedstawiono także granice detekcji (ang. *detection limits*, DLs) i oznaczalności (ang. *quantification limits*, QLs) poszczególnych pierwiastków, jakie uzyskano w warunkach prowadzenia pomiarów techniką ICP-TOFMS (krzywe kalibracji w zakresie 0,5–500 ng g⁻¹ każdego z analitów (dla Hg do 1,0–20,0 ng g⁻¹), pomiary w obecności standardu wewnętrznego (Rh lub Y – 40–50 ng g⁻¹)).

W Tabeli 3 zamieszczono otrzymane wyniki zawartości oznaczanych pierwiastków w badanych materiałach opakowaniowych. W materiałach tych nie stwierdzono (poza dwoma wyjątkami) zwiększonej zawartości najbardziej toksycznych pierwiastków, przekraczającej wielkości przewidziane w Dyrektywie 94/62/EC. Zawartość większości pozostałych oznaczanych pierwiastków była poniżej granicy oznaczalności stosowanej techniką. Zwiększoną zawartość Zn stwierdzono w próbkach PS (grupa I, nr 2a i 2b) oraz Sb w próbce z PET (grupa I, nr 4) prawdopodobnie spowodowaną stosowaniem do produkcji powyższych tworzyw katalizatorów, odpowiednio Zn-Ba lub Zn-Ca oraz Sb₂O₃.

Tabela 3. Zawartość (mg kg⁻¹) Cr, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg i Pb w wybranych materiałach opakowaniowych

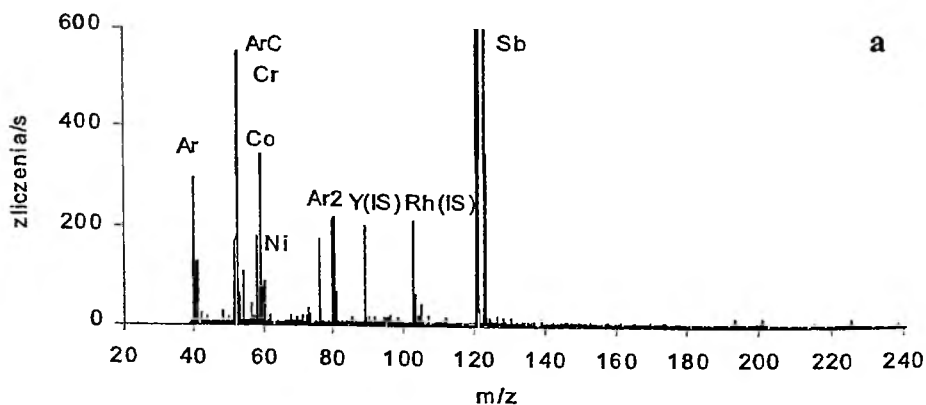
Pierwiastek	Badana grupa materiałów*			
	I	II	III	IV
Cr	<0,02–0,46	0,22–219	0,25–0,64	0,22–14
Cu	<0,90	1,25–112		3,41–12,4
Zn	<2,19–48,0	<2,19–449		3,32–11,2
As	<1,37	<1,37		<0,96
Mo	<0,39	<0,39–2,06		0,27–0,45
Cd	<0,43	<0,43–113	<0,08–0,12	<0,30
Sb	<0,30–321	<0,30–44,1		<0,21
Ba	<0,09–1,27	<0,09–57,4		5,91–29,2
Hg	<0,94	<0,94		<0,66
Pb	<0,13–1,29	<0,13–1222	0,28–0,99	1,31–1,93

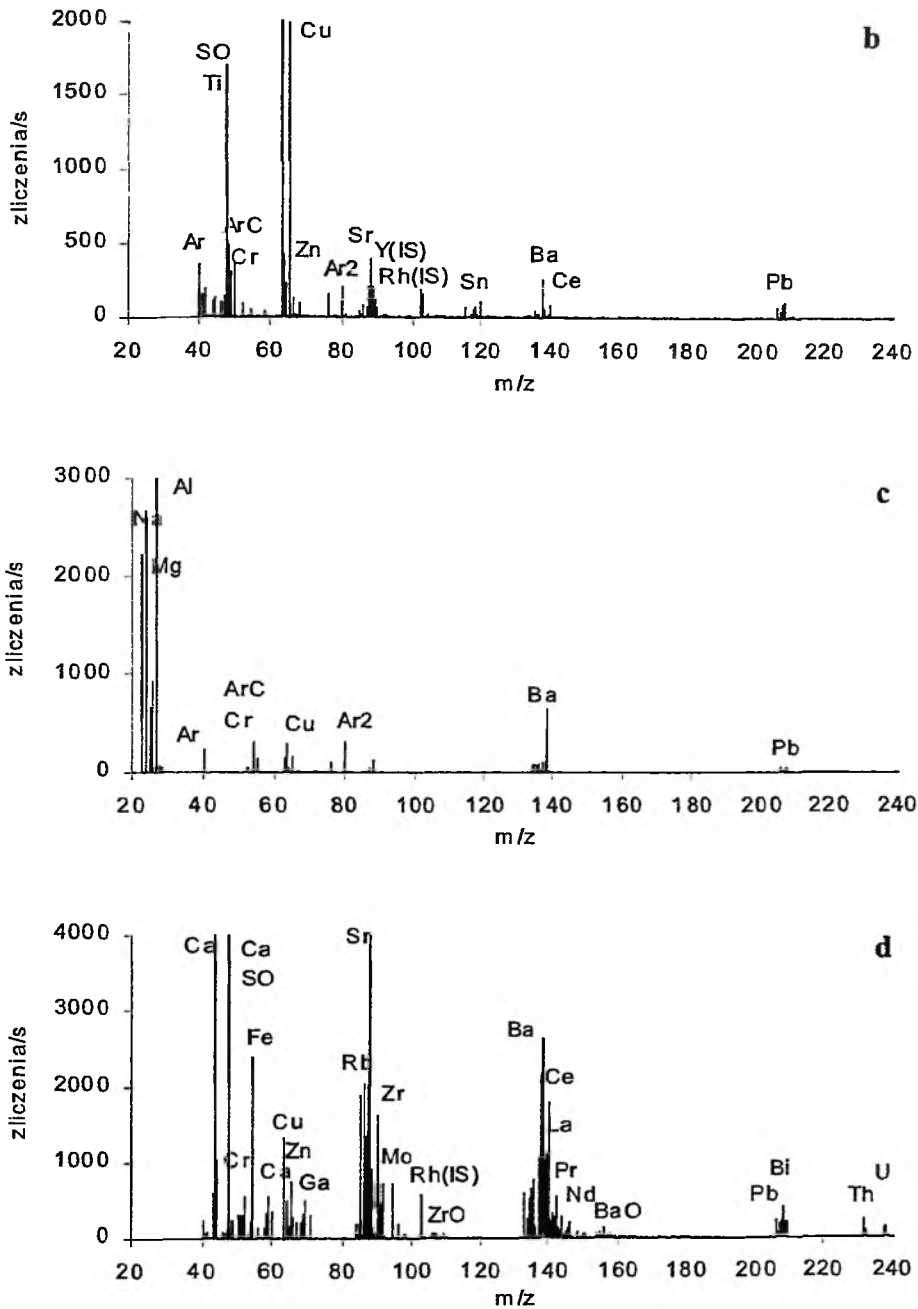
* charakterystykę poszczególnych grup badanych materiałów podano w rozdziale 4

Zawartość analitów w materiałach z tworzyw sztucznych nieprzewidywanych do kontaktu z żywnością może być różna, w zależności od tego czy do produkcji materiału użyto surowca wtórnego, jakie było jego pochodzenie i jaki był jego udział w całym surowcu wykorzystanym do produkcji. W części badanych materiałów stwierdzono znaczną zawartość miedzi. Jej obecność może być związana m.in. ze stosowaniem do nadruków barwników o różnych odcieniach czerwieni i złota. Wysoka zawartość Zn w próbce granulatu wykonanego z PE-PP (grupa II, nr 2) może być spowodowana użyciem do jego produkcji zużytych toreb foliowych. W tym przypadku do produkcji regranulatu mogły być wykorzystane w dużej ilości torby nieprzezroczyste w kolorze białym, do uzyskania którego stosuje się m.in. biel cynkową (ZnO). Największą zawartość Cr, Cd, Sb, Ba i Pb stwierdzono w próbce wykonanej z HDPE (gr. II, nr 3a). Materiał ten uzyskano z przemiału plastikowych skrzynek transportowych. Tak wysoka zawartość wspomnianych pierwiastków może być związana z użyciem do ich produkcji dużej ilości surowca wtórnego, w wyniku czego może dochodzić do kumulacji pierwiastków w takim surowcu lub/i może wskazywać na zastosowanie do produkcji surowca wtórnego uzyskanego z materiałów wyprodukowanych przed 1998 rokiem (data ta dotyczy krajów zrzeszonych w UE), kiedy to wycofano ze stosowania barwniki oparte m.in. na bazie Cr(VI), Pb, Cd czy Sb.

Materiały o matrycy papierniczej charakteryzują się dużą zawartością Na, Mg, Ca, których związki wykorzystuje się podczas produkcji papieru. Matryce takich materiałów są również bardziej złożone niż analogicznych opakowań polimerowych. W próbkach przebadanych materiałów z tektury, które nie były przeznaczone do kontaktu z żywnością, stwierdzono obecność pierwiastków ziem rzadkich. Pierwiastki te towarzyszą złożom Zr, mogą również stanowić zanieczyszczenie kaolinu, który jest powszechnie stosowanym wypełniaczem.

Na rysunku 2 przedstawiono widma masowe dla jednego wybranego materiału z każdej badanej grupy (I–IV).





Rysunek 2. Widma masowe wybranych materiałów opakowaniowych z tworzyw sztucznych (a) butelka z PET (gr. I, nr 4) i (b) torba pakowa z LDPE (gr. II, nr 1b); z papieru (c) torba na cukier (gr. III, nr 1b) i opakowanie na klej (gr. IV, nr 1a)

PODSUMOWANIE

Obecność pierwiastków toksycznych (metali ciężkich i metaloidów) w materiałach opakowaniowych stanowi źródło zanieczyszczeń środowiska naturalnego i może stwarzać zagrożenia dla organizmów żywych. Istnieje bowiem potencjalna możliwość przenikania metali do zabezpieczanych produktów bezpośrednio z opakowań jednostkowych, jak i w wielokrotnionej ilości do wód, gleb i powietrza z różnorodnych odpadów. Obowiązujące w krajach Unii Europejskiej przepisy określają dopuszczalny poziom zawartości (w sumie) chromu(VI), kadmu, ołowiu i rtęci (metali ciężkich o największym stopniu toksyczności) w materiałach opakowaniowych na 100 mg kg^{-1} , (Dyrektywa 94/62/EC). Dostosowanie polskich wyrobów do wymogów obowiązujących w Unii związane jest z koniecznością prowadzenia kontroli analitycznej ogromnej liczby różnorodnych materiałów na zawartość śladowych i ultraśladowych ilości toksycznych pierwiastków.

Wprowadzenie w 1994 roku w krajach Unii Europejskiej Dyrektywy 94/62/EC dało początek zwiększonemu zainteresowaniu analityków opracowaniem metod badań pierwiastkowego składu ogromnej liczby zróżnicowanych pod względem chemicznym materiałów opakowaniowych. Niski poziom zawartości oznaczanych pierwiastków (ng g^{-1} i $\mu\text{g g}^{-1}$) oraz złożony chemiczny skład badanych materiałów (różnorodność matryc (papiery, tektury, tworzywa sztuczne), wielowarstwowość, obecność różnorodnych dodatków (np. katalizatorów, stabilizatorów, klejów) używanych w procesie produkcji, kolorystyka i bogactwo nadruków) powodują, że analiza tego typu materiałów należy do trudnych zagadnień i nie była dotychczas wdzięcznym obiektem badań. Potwierdza to stosunkowo niewielka liczba opublikowanych prac podejmujących tę tematykę badawczą. Uzyskanie rzetelnych wyników analitycznych warunkuje przede wszystkim dysponowanie technikami analitycznymi zapewniającymi możliwość detekcji analitów na wymaganych poziomach stężeń (na ogół pg g^{-1} i ng g^{-1} w badanych roztworach) w stosunkowo skomplikowanych matrycach opakowaniowych.

Technika indukcyjnie sprzężonej plazmy ze spektrometrią mas (ICP-MS) spełnia oczekiwania stawiane analityce złożonych materiałów na zawartość śladowych i ultraśladowych ilości pierwiastków. Technikę tę, w wersji z detektorem TOFMS, w Polsce zastosowano po raz pierwszy do badań pierwiastkowego składu szerokiej gamy, jeśli chodzi o rodzaj matryc, materiałów opakowaniowych prowadzonych w Centralnym Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Opakowań w Warszawie. Opracowano metody rozkładu materiałów o różnych matrycach (papier, tektury i różne tworzywa sztuczne (PE, PP, PS, PET)) zapewniające ilościowe przeprowadzanie analitów do roztworu oraz optymalne warunki detekcji.

Otrzymane wyniki dotychczas badanych polskich materiałów opakowaniowych potwierdzają ich dobrą jakość jeśli chodzi o zawartość pierwiastków regulowaną odpowiednimi aktami prawnymi. Ogromna jednak ilość używanych opakowań, ich różnorodność i coraz bardziej skomplikowany skład chemiczny stymulowany rozwojem technologii i jednoczesnym zapotrzebowaniem na opakowania o zwiększo-

nej atrakcyjności, wymagają prowadzenia dalszych badań w celu opracowywania metod kontroli analitycznej powszechnie używanych w codziennym życiu materiałów. Korzystne wydaje się zaangażowanie innych technik analitycznych oferujących odpowiednią czułość i selektywność.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Dz.U. nr 63, poz. 638, 2001, Ustawa z dnia 11.05.2001 o opakowaniach i odpadach opakowaniowych.
- [2] T.H. Begley, M.L. Gay, H.C. Hollifield, *Food Addit. Contam.*, 1995, **12**, 671.
- [3] G. Lawson, C.T. Barkby, C. Lawson, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1996, **354**, 483.
- [4] D. Thompson, S.J. Parry, R. Benzing, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, **213**, 349.
- [5] L. Castle, C.P. Offen, M.J. Baxter, J. Gilbert, *Food Addit. Contam.*, 1997, **14**, 35.
- [6] D. Thompson, S.J. Parry, R. Benzing, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, **217**, 147.
- [7] O.W. Lau, S.K. Wong, *J. Chromatogr. A*, 2000, **882**, 255.
- [8] L. Wolska, M. Rawa-Adkonis, J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekologiczna*, 2001, **8**, 447.
- [9] K. Grob, *Food Addit. Contam.*, 2002, **19** (Suppl.), 185.
- [10] C. Simoneau, L. Rossi, *Food Addit. Contam.*, 2002, **19** (Suppl.), 201.
- [11] J. Simal-Gandara, A.P. Damant, L. Castle, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2002, **32**, 47.
- [12] European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20.12.1994 on packaging and packaging waste.
- [13] Dz.U. nr 241, poz. 2095 (2002), Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30.12.2002 w sprawie zawartości Pb, Cd, Hg i Cr(VI) w opakowaniach.
- [14] Dz.U. nr 66, poz. 619 (2003), Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8.04.2003 w sprawie sposobu ustalenia sumy zawartości Pb, Cd, Hg i Cr(VI) w opakowaniach.
- [15] Dz.U. nr 63, poz. 639 (2001), Ustawa z dnia 11.05.2001 o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej.
- [16] Dz.U. nr 7, poz. 78 (2003), Ustawa z dnia 19.12.2002 o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw.
- [17] H.G. Seiler, A. Sigel, H. Sigel (eds.), *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*, M. Dekker Inc., New York 1994.
- [18] PN-87/P-50007, Wytwory papiernicze – Podział.
- [19] PN-92/P-50000, Papier, tektura, masa włóknista i określenia związane – Terminologia.
- [20] W. Szlezzyngier, *Tworzywa sztuczne*, tom I, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [21] I. Gruin, J. Ryszkowska, B. Markiewicz, *Materiały polimerowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
- [22] B. Czerniawski, *Tworzywa*, 2002, **3**, 52.
- [23] Z. Florjańczyk, S. Penczek (praca zbiorowa), *Chemia polimerów*, tom II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- [24] B. Czerniawski, *Tworzywa*, 2002, **4**, 41.
- [25] J. Pieliowski, A. Puszyński, *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1998.
- [26] M. Bohdan, *Opakowanie*, 2003, **6**, 42.
- [27] E. Szwarcsztajn, *Technologia papieru*, cz. I, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1963.

- [28] Komisja Wspólnoty Europejskiej, Zielony Dokument - Kwestie środowiska dotyczące PVC, Bruksela, 26.07.2000
- [29] CEN Report: TC 261 WI 267-2:2000, Packaging – Requirements for measuring and verifying the four heavy metals and other substances present in packaging and their release into the environment.
- [30] H. Żakowska, *Odpady opakowaniowe*, COBRO, Warszawa 2003.
- [31] Dz.U. nr 116, poz. 719, Rozporządzenie Rady Ministrów z 30.06.2001 w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych.
- [32] S. Jakucewicz, *Farby drukowe*, M. Huber Polska, Wrocław 2001.
- [33] Komunikat opublikowany przez niemiecki oddział Europejskiego Związku Farb Graficznych, *Komunikat dla użytkowników farb graficznych: lista surowców wykluczonych z produkcji farb graficznych i odpowiednich produktów*, 1997, Związek Producentów Farb Graficznych, Frankfurt n/Menem.
- [34] M. Balcerzak, *Anal. Sci. (Japan)*, 2003, **19**, 979.
- [35] E. Skrzydlewska, M. Balcerzak, *Wiad. Chem.*, 2003, **57**, 907.
- [36] E. Skrzydlewska, M. Balcerzak, F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **479**, 191.
- [37] E. Skrzydlewska, M. Balcerzak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2003, **48**, 909.
- [38] E. Skrzydlewska, M. Balcerzak, *Talanta*, 2004, **62**, 937.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 marca 2004

**ZASTOSOWANIE EKSTRAKCJI
I TECHNIK MEMBRANOWYCH DO ROZDZIAŁU
STEREOIZOMERÓW AMINOKWASÓW
I ICH POCHODNYCH**

**APPLICATION OF EXTRACTION
AND MEMBRANE TECHNIQUES FOR SEPARATION
OF STEREOISOMERS OF AMINO ACIDS
AND THEIR DERIVATIVES**

Paweł Dzygiel, Piotr P. Wieczorek

*Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski,
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Enancjoselektywność, nadmiar enancjomeryczny
2. Ekstrakcja
 - 2.1. Ekstrakcja równowagowa
 - 2.2. Ekstrakcja w układach typu woda-woda
 - 2.3. Ekstrakcja do fazy stałej
3. Rozdział enancjomerów z zastosowaniem membran
 - 3.1. Chiralne membrany polimerowe
 - 3.2. Membrany z odcisniętym śladem cząsteczki
 - 3.3. Achiralne membrany z chiralnym czynnikiem dyskryminującym
 - 3.4. Ciekłe membrany w separacji stereoizomerów
4. Zastosowanie ekstrakcji i układów membranowych do preparatywnego otrzymania enancjomerów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Paweł Dzygiel urodził się w 1970 roku w Opolu. W latach 1989–1995 studiował chemię, specjalność agrobiochemia na Uniwersytecie Opolskim. Tematem pracy magisterskiej był transport aminokwasów aromatycznych przez ciekłe membrany unieruchomione. Od roku 1995 do 2003 był zatrudniony w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego na stanowisku asystenta. Praca doktorska obroniona w 2003 r. dotyczyła różnych aspektów stereoselektywnego transportu aminokwasów i ich pochodnych przez membrany ciekłe. W latach 1995–2001 kilkakrotnie przebywał (od 3 do 9 miesięcy) w Departamen-

cie Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Lund (Szwecja), w zespole prof. Jana Ake Jönssona jako stypendysta Swedish Institute i programu Erasmus. Od października 2003 r. jest pracownikiem Zakładu Chemii Ekologicznej Uniwersytetu Opolskiego na stanowisku adiunkta.

Zainteresowania naukowe: transport związków organicznych przez membrany ciekłe, rozdział i oznaczanie czystości optycznej stereoizomerów, wydzielanie, zateżanie i oznaczanie kseniobiotyków i produktów ich degradacji.



Dr hab. inż. Piotr Paweł Wieczorek urodził się w 1953 roku w Czarnowasach k/Opola. Studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Pracę magisterską obronił w 1978 r. W latach 1978–1981 odbył studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W roku 1980 przebywał na pięciomiesięcznym stażu w Instytucie Chemii Makromolekularnej Czeskosłowackiej Akademii Nauk w Pradze. Pracę doktorską obronił w 1982 roku. Od 1981 r. pracownik Instytutu Chemii WSP w Opolu, później Uniwersytetu Opolskiego. W roku 1994 uzyskał sześciomiesięczne stypendium

Swedish Natural Science Research Council, a na rok akademicki 1996/1997 stypendium ze Swedish Institute na prowadzenie badań w Katedrze Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Lund. Stypendysta DAAD na Uniwersytecie Technicznym w Monachium (1995 r.). Habilitował się w zakresie chemii na Politechnice Wrocławskiej w 2001 r. Od 1999 r. z-ca dyrektora Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Od 1 stycznia 2003 r. zatrudniony na stanowisku profesora UO. Współautor jednego podręcznika, jednej monografii, czterech skryptów dwóch artykułów przeglądowych i ponad sześćdziesięciu oryginalnych prac naukowych.

Zainteresowania naukowe: transport związków organicznych przez membrany ciekłe, metody separacji związków organicznych, rozdział i oznaczanie czystości optycznej stereoizomerów, biodegradacja kseniobiotyków, substancje allelopatycznie aktywne.

ABSTRACT

Derivatives of amino acids are known from their great biological relevance, for example can be used as pharmaceuticals, crop protection substances or food additives. In significant number of cases such substances show their biological potency only as single enantiomer. Therefore, one of the most important conditions during their production is to ensure their high optical purity. Generally, two routes to accomplish this goal are considered to be most effective. The first one is to synthesize enantiomers with the support of chiral catalyst introduced into the reaction mixture. The second approach involves the preparation of racemic mixture and in final step to separate it into single enantiomers. Considering the separation the most popular methods are enantiomers crystallization in the form of diastereoisomeric salts and chromatographic separation of racemates with application of chiral stationary phases. However, despite of their very extensive use, those methods possess several drawbacks and limitations. Among them, the most inconvenient are large use of solvents and expensive, chiral substances acting as agents responsible for the enantioseparation. Additionally, in case of chromatography some problems with non-linearity of the chromatographic process can take place. Therefore, the study on alternative ways of achieving the efficient separation of enantiomers is carried out in many laboratories. In this review, the very promising methods of the stereoisomers separation namely extraction and membrane techniques are presented and discussed. In case of extraction the examples of classical liquid-liquid extraction as well as aqueous-aqueous extraction and solid phase extraction application for amino acids enantiomers and their derivatives separation are described. The special attention is paid on the use of membrane techniques. The brief overview of applications of different membrane processes for the same purpose including the use of chiral polymer membranes, molecularly imprinted membranes, achiral membranes with chiral agents (solution free or immobilized) and liquid membranes is also presented. Finally, the examples of preparative scale processes, in which extraction and membrane techniques were used, are also discussed to show their applicability for the production of amino acids and their derivatives with high amounts and optical purity.

WPROWADZENIE

Wiele substancji aktywnych biologicznie stosowanych jako leki to pochodne aminokwasów, związków o podstawowym znaczeniu dla funkcjonowania organizmów żywych. Niejednokrotnie również pochodne tej klasy związków wykorzystywane są jako środki ochrony roślin czy dodatki do żywności. W większości przypadków wykazują one aktywność biologiczną jedynie gdy są optycznie czynne, tj. dostępne jako jeden z enancjomerów. Powoduje to, że jednym z najważniejszych kryteriów podczas produkcji takich związków jest ich czystość optyczna [1]. Zatem poszukiwanie nowych metod pozwalających na otrzymywanie, izolację i określanie czystości optycznej enancjomerów, w tym pochodnych aminokwasów, jest istotnym i ciekawym problemem badawczym. Badania takie są tym ważniejsze, że przecież coraz więcej związków chiralnych jest projektowanych i syntezowanych, a następnie używanych do szeroko pojętych testów o znaczeniu biologicznym.

Ogólnie rzecz biorąc stosowane są dwie koncepcje otrzymywania związków optycznie czynnych. Pierwsza z nich to synteza pojedynczych enancjomerów z innych związków, czystych optycznie, lub z zastosowaniem chiralnych katalizatorów. Ten drugi sposób jest bardzo skuteczny, o ile dysponuje się odpowiednio selektywnym katalizatorem, co pokazują badania laureatów nagrody Nobla (William S. Knowles, Ryoji Noyori i K. Barry Sharpless) z roku 2001 [2, 3]. Obecnie już ok. 10% związków optycznie czynnych jest w ten sposób uzyskiwanych w skali przemysłowej. Druga koncepcja polega na syntezie związków w postaci mieszaniny racemicznej, co wydaje się być w chwili obecnej zadaniem w miarę nieskomplikowanym, a następnie jej rozdzielenie. Najczęściej stosuje się do tego celu klasyczne metody rozdziału, a przede wszystkim krystalizację diastereoizomerycznych soli lub pochodnych (ok. 65% otrzymywanych obecnie enancjomerów). Innym z możliwych sposobów rozdziału jest użycie technik separacyjnych, a przede wszystkim chromatografii cieczowej z wykorzystaniem chiralnych faz stacjonarnych [4]. Zastosowanie w przeważającej liczbie przypadków krystalizacji i chromatografii do rozdziału enancjomerów posiada pewne uzasadnienie w chronologii badań nad możliwościami separacji związków chemicznych, a także w powszechności stosowania obu tych technik. Z drugiej jednak strony, otrzymywanie enancjomerów tymi metodami posiada pewne ograniczenia. Zaliczyć do nich można w pierwszej kolejności znaczące zużycie czynnika dyskryminującego chiralnie oraz, w przypadku krystalizacji, stosowanych rozpuszczalników. Dodatkowo w chromatografii mogą występować trudności związane z nieliniowością procesu chromatograficznego, wynikające z przeładowania złoża, a dodatkowym ograniczeniem tej techniki jest także długi czas prowadzonego procesu. W rezultacie prowadzi to często do sytuacji, w której koszty separacji są bardzo wysokie. Dlatego też w celu zmniejszenia kosztów separacji poszukiwane są inne sposoby pozyskiwania na drodze rozdziału substancji aktywnych optycznie. Takimi alternatywnymi sposobami, w których dominującą rolę odgrywają procesy rozdziału, i które w ostatnich latach przyciągnęły uwagę naukowców, są ekstrakcja oraz techniki membranowe.

1. ENANCJOSELEKTYWNOŚĆ, NADMIAR ENANCJOMERYCZNY

Rozdział enancjomerów może następować jedynie wtedy, gdy mieszanina enancjomerów poddana jest działaniu czynnika dyskryminującego chiralnie, czyli chiralnego selektora. Obecność takiej chiralnej substancji powoduje, że powstaje para diastereoizomerycznych kompleksów różniących się właściwościami. Powstanie tych kompleksów jest koniecznym, ale niewystarczającym warunkiem dla zaobserwowania rozdziału. Tworzenie takich kompleksów może być przedstawione schematycznie następującymi równaniami [4]:



W tym przypadku E_R i E_S oznaczają odpowiednio enancjomer R i S , natomiast C oznacza dowolny czynnik dyskryminujący. Reakcje te charakteryzują się odpowiednio stałymi tworzenia się kompleksu: $K_R = [E_R C]/[E_R][C]$ dla enancjomeru R , oraz $K_S = [E_S C]/[E_S][C]$ dla enancjomeru S . W przypadku gdy $K_R \neq K_S$, kompleksy te posiadają inną wartość wolnej energii tworzenia wyrażoną poprzez różnicę wolnej energii Gibbsa ($\Delta\Delta G$). Miarą wielkości rozdziału jest enancjoselektywność (α), która jest związana z wartością $\Delta\Delta G$ kompleksów poprzez wyrażenie:

$$\ln\alpha = \ln(K_R/K_S) = -(\Delta\Delta G/RT)$$

Oznacza to, że wielkość rozdziału jest tym większa im większa jest wartość $\Delta\Delta G$. Z przedstawionego równania wynika, że jeśli mają miejsce jakiegokolwiek oddziaływania o charakterze dyskryminującym, to musi występować różnica wolnej energii i aby można było zaobserwować rozdział, różnica ta musi być wystarczająco wysoka. W przypadku ekstrakcji enancjoselektywność (dyskryminacja chiralna) wyrażana jest jako stosunek stężeń enancjomerów w jednej z faz przed i po zakończeniu procesu ekstrakcji. Natomiast dla technik membranowych współczynnik α wyznaczany jest jako stosunek wielkości strumienia przepływu poszczególnych enancjomerów. Inną, ilościową miarą wydajności rozdziału jest wartość nadmiaru enancjomerycznego (ee), który jest zdefiniowany jako nadmiar dominującego izomeru w mieszaninie. Zazwyczaj wyrażony jest on w procentach ($ee\%$) i może być obliczony ze wzoru:

$$ee\% = ([E_R] - [E_S]/[E_R] + [E_S]) \times 100$$

gdzie $[E_R]$ oznacza stężenie enancjomeru dominującego (w tym przypadku R), a $[E_S]$ stężenie drugiego enancjomeru (tutaj S) obecnego w mniejszej ilości w mieszaninie. W przypadku, gdy wyjściowa mieszanina była racematem, nadmiar enancjomeryczny można bezpośrednio obliczyć korzystając z wartości α . Zależność ta wyrażona jest wzorem:

$$ee\% = (\alpha - 1/\alpha + 1) \times 100$$

2. EKSTRAKCJA

Ekstrakcja, czyli zastosowanie zjawiska podziału substancji pomiędzy dwie fazy, jest znaną od dawna metodą wydzielenia pożądanej substancji z mieszanin. Jednakże, dopiero od jakiegoś czasu znalazła również zastosowanie do izolacji związków optycznie aktywnych [4–6]. Do rozdzielania enancjomerów aminokwasów i ich pochodnych w przypadku ekstrakcji typu ciecz–ciecz (ang. *liquid–liquid extraction*, LLE) stosuje się ekstrakcję równowagową, ekstrakcję frakcyjną oraz ekstrakcję membranową. Dotyczy to przede wszystkim układów, w których jedną fazą jest roztwór wodny, natomiast drugą rozpuszczalnik organiczny. Możliwe jest również zastosowanie układów, w których rozdział związku następuje pomiędzy dwa roztwory wodne, różniące się znacznie właściwościami. W tym przypadku opisywane w literaturze przykłady dotyczą głównie procesów równowagowych. Ponadto, jednym z rodzajów ekstrakcji stosowanym do rozdzielania enancjomerów jest ekstrakcja typu ciecz–faza stała.

2.1. EKSTRAKCJA RÓWNOWAGOWA

W Tabeli 1 zestawiono przykłady separacji związków optycznie czynnych w procesach równowagowych ekstrakcji typu ciecz–ciecz, w których jedną fazą jest roztwór wodny, natomiast drugą rozpuszczalnik organiczny.

Jak można zauważyć z Tabeli 1 różnorodność struktur stosowanych ekstraktantów jest duża, i w większości przypadków związki te mają podobne struktury do związków używanych w krystalizacji preferencyjnej. Z przedstawionych przykładów wynika, że enancjoselektywność ekstrakcji równowagowej nie jest zbyt wysoka, i w większości przypadków zawiera się w granicach 1,5 do 5,0.

Tabela 1. Przykłady enancjoselektywnej ekstrakcji równowagowej typu ciecz–ciecz

Związek	Selektor/rozpuszczalnik	Enancjoselektywność	Piśm.
kwas migdałowy	optycznie aktywne rozpuszczalniki	1,055	[7]
aminokwasy	<i>N-n</i> -alkilo-L-Pro-Cu(II)/ <i>n</i> -alkohol	1,5–1,9	[8]
aminokwasy	kompleksy β -diketonowe lub kamforanowe lantanowców/CH ₂ Cl ₂	2–10	[9, 10]
aminokwasy	pochodne chininy	2–10	[11]
aminokwasy	chiralne etery koronowe/CHCl ₃	2–12	[12]
aminoalkohole	dialkylowe estry kwasu L-winowego/alkohol	1,6–2,9	[13]
benzylaminy	dialkylowe estry kwasu L-winowego/alkohol	1–1,7	[13]
kwasy organiczne	chlorowodorek (-)- <i>N</i> -(<i>n</i> -oktadecylo)- α -metylobenzylaminy/CHCl ₃	1,1–1,3	[14]
aminy	1,2,4-triazolowe podandy i makrocycle/CHCl ₃	1,5–5,0	[15]

2.2. EKSTRAKCJA W UKŁADACH TYPU WODA–WODA

Powyższe przykłady dotyczą sytuacji, w których ekstrakcja przebiegała w układzie faza wodna–roztwór organiczny. Możliwe jest także zastosowanie układu dwufazowego typu woda–woda. System taki powstaje w wyniku niekompatybilności pomiędzy roztworami dwóch polimerów (np. glikol polietylenowy i dekstran) lub pomiędzy roztworem polimeru i roztworem soli. Wprowadzenie do jednego z roztworów chiralnego czynnika dyskryminującego, albo dołączenie do jednego z polimerów chiralnego ligandu, pozwala na uzyskanie środowiska zdolnego do enancjoselektywnego podziału mieszaniny racemicznej. Najczęściej stosowanymi dodatkami są białka, węglowodany (cyklodekstryny, celuloza), aminokwasy oraz ich pochodne [4]. Ilustracją takiej ekstrakcji jest zastosowanie roztworów wodnych dekstranu i glikolu polietylenowego do rozdziału mieszaniny racemicznej tryptofanu. Po wprowadzeniu do takiego układu albuminy wołowej (ang. *bovine serum albumin*, BSA) jako czynnika dyskryminującego chiralnie, następuje jej dystrybucja pomiędzy dwa roztwory w taki sposób, że 95% albuminy przechodzi do fazy dekstranowej i osiągnięta enancjoselektywność wynosi 3,7 w stosunku do enancjomeru L [16]. Pewną modyfikacją ekstrakcji woda–woda jest ekstrakcja, która może zachodzić w roztworze zawierającym surfaktant o stężeniu wyższym od krytycznego stężenia micelizacji, czyli zawierającego micelle. Znajdujące się w roztworze micelle tworzą odrębną fazę, do której mogą przechodzić związki rozpuszczone w roztworze. Jeśli micelle są utworzone z chiralnego środka powierzchniowo czynnego lub zawierają chiralny kosurfaktant, możliwy jest rozdział mieszaniny racemicznej. Przykładem takiego rozdziału jest układ dwóch surfaktantów tworzących tzw. micelle mieszane (ang. *comicellar surfactant system*), składający się z chiralnego kompleksu glutaminianu L-5-cholesterolu-Cu(II) rozpuszczonego w środowisku achiralnego surfaktantu o nazwie Serdox NNP®. Układ ten wykazywał większe powinowactwo w stosunku do D-feniloalaniny [17].

2.3. EKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ

W ostatnich latach nastąpił bardzo gwałtowny rozwój innej techniki wykorzystującej zjawisko ekstrakcji, a mianowicie ekstrakcji do fazy stałej (ang. *solid phase extraction*, SPE). Podejmowane były również próby zastosowania tej techniki do rozdziału enancjomerów. Wykorzystywane są do tego celu różne złoża o właściwościach chiralnych, takie jak polimery z odcisniętym śladem cząsteczki, czy immunosorbenty. Ciekawą ilustracją tego procesu jest ekstrakcja zasady Trögera (Rysunek 1), za pomocą polimeru z odcisniętym śladem cząsteczki enancjomeru (+) tego związku. Z prezentowanych rezultatów wynika, że ekstrakcja tej formy zasady Trögera do fazy stałej z użyciem polimeru jako czynnika dyskryminującego chiralnie, jest większa niż formy (–), a enancjoselektywność wynosi ok. 2 [18]. Inną fazą stałą, którą stosowano w ekstrakcji SPE do rozdziału enancjomerów jest złoże zawierają-

ce przeciwciała. Przykładem takiej separacji może być enancjoselektywny rozdział pochodnych ibuprofenu, znanego leku przeciwbólowego. W procesie ekstrakcyjnym wykorzystano złożę składające się z żelu zawierającego przeciwciała zdolne do rozpoznawania formy *S*-ibuprofenu. Taką immunoproteinę uzyskano poprzez wprowadzenie do organizmu królika antygeny, którym był koniugat *S*-ibuprofenu i albuminy wołowej. Złożę takie wykazało bardzo wysokie powinowactwo do peptydów modyfikowanych enancjomerem *S*-ibuprofenu, natomiast drugi enancjomer *R* nie był zatrzymywany na złożu [19]. Opisane przykłady zastosowań ekstrakcji do fazy stałej są bardzo interesującą alternatywą dla innych metod rozdziału enancjomerów. Jednakże, ich zastosowanie nie jest jeszcze zbyt rozpowszechnione, przede wszystkim ze względu na ograniczenia w dostępie do odpowiednich złożów oraz problemów związanych z ich stabilnością.



Rysunek 1. Zasada Trögera

3. ROZDZIAŁ ENANCJOMERÓW Z ZASTOSOWANIEM MEMBRAN

Spośród wielu technik stosowanych do rozdziału pojedynczych substancji, bądź grupy związków chemicznych z różnorodnych mieszanin, bardzo intensywnie rozwijają się techniki membranowe. Separacja z zastosowaniem membran, w porównaniu z innymi sposobami wydzielenia charakteryzuje się tym, że można uzyskać bardzo dużą wydajność przy jednoczesnym niskim koszcie, a także łagodnych warunkach prowadzenia procesu [20].

Do rozdziału enancjomerów stosowano różnorodne układy membranowe, w których zarówno materiał membranowy był chiralny, jak również takie, gdzie do układu z achiralną membraną wprowadzano oddzielny czynnik dyskryminujący chiralnie. Może to być układ, w którym stosuje się membrany wykonane z chiralnych polimerów lub membrany, do których wprowadzono chiralny związek spolimerizowany plazmowo. Kolejny sposób to wykorzystanie achiralnych membran stałych, z jednoczesnym zastosowaniem chiralnego czynnika dyskryminującego, obecnego w jednej z rozdzielanych faz. Do rozdziału enancjomerów wykorzystuje się również membrany ciekłe, stosując albo chiralną ciecz organiczną, albo chiralne prze-

nośniki wprowadzone do achiralnej fazy ciekłej. Membrany stosowane są również w procesach, w których związek optycznie aktywny uzyskiwany jest w wyniku reakcji chemicznej. W tym przypadku, membrana użyta jest do odseparowania produktów takiej reakcji, bądź też jest stosowana jako nośnik dla chiralnego katalizatora (tzw. membrany katalityczne), jednak w przypadku tych dwóch układów rozdział nie polega na stereoselektywnym wiązaniu/kompleksowaniu, jak w pozostałych technikach membranowych, ale na asymetrycznej reakcji chemicznej. W związku z tym, nie będą tutaj one opisywane, a zainteresowani mogą znaleźć informacje na ten temat w literaturze [4, 21].

3.1. CHIRALNE MEMBRANY POLIMEROWE

Membrany wykonane z chiralnych polimerów, poza zapewnieniem chiralności poprzez obecność odpowiedniego polimeru, powinny charakteryzować się przede wszystkim dużą ilością jednolicie rozłożonych w polimerze miejsc wiążących. Mechanizm transportu w takiej membranie polega na prostym przepływie roztworu racemicznego przez membranę. Enancjomer silniej oddziaływujący z polimerem, powinien być zatrzymywany w membranie. Podobieństwo tego mechanizmu do chromatografii powinowactwa pozwoliło nazwać takie membrany membranami powinowactwa (ang. *affinity membranes*). Jednym z przykładów zastosowania membran chiralnych są amfifilowe membrany otrzymane z pochodnych kwasu poli(L-glutaminowego), posiadające łańcuch boczny zbudowany z długiego hydrofilowego fragmentu oligooksoetylenowego. Taka budowa polimeru zapewniała utworzenie α -helikalnego poli(aminokwasowego) układu, zapewniającego chiralność membrany. Membranę taką zastosowano do rozdziału enancjomerów tryptofanu (Trp) i tyrozyny (Tyr), a uzyskana enancjoselektywność była dosyć wysoka i wynosiła 8,40 [22]. Kolejną ilustracją zastosowania chiralnych membran polimerowych do rozdziału enancjomerów aminokwasów jest membrana, otrzymana z β -pinenu, wbudowanego poprzez atom krzemu, w łańcuch poli(dimetylo)propylosiloksanowy. Materiał taki o nazwie (+)-poli(1-[dimetylo(10-pinalilo)]silo)-1-propen zastosowany został do rozdziału enancjomerów Trp, w wyniku czego otrzymano izomer L-Trp z 86% nadmiarem enancjomerycznym [23]. Innym materiałem, który wykorzystano do uzyskania chiralnej membrany, był polimer składający się z fosfoazenowego sześcioczołowego pierścienia, do którego przyłączone były łańcuchy poli(γ -benzylo-L-glutaminianu). Struktura takiego łańcucha powoduje, że przyjmuje on konformację α -helisy, co w rezultacie doprowadza do samoorganizacji cząsteczek polimeru w wiązki α -helis. W związku z tym, że tak otrzymany polimer nie był substancją stałą, został on unieruchomiony w membranie teflonowej. W wyniku przeprowadzonych badań transportu enancjomerów: Phe, Trp i Tyr, otrzymano nadmiar enancjomeryczny dla Phe i Tyr odpowiednio 60% i 30%, natomiast, co ciekawe, nie zaobserwowano żadnego rozdziału enancjomerów tryptofanu [24].

Jednym z typów membran stosowanych do rozdzielania enancjomerów są membrany, w których integralną część stanowi chiralny związek spolimeryzowany plazmowo w obecności porowatej membrany celulozowej. Taki sposób preparacji membrany ma za zadanie zapewnienie jej dużej trwałości, przy jednoczesnym znacznym transporcie masy w porównaniu z membranami nieporowatymi. Membrany tego typu zastosowano do stereoselektywnego rozdzielania aminokwasów aromatycznych. Transport tych substancji odbywał się przez membranę z octanu celulozy, w której porach umieszczone zostały plazmowo spolimeryzowane terpeny, takie jak: (+) mentol ((1*S*,2*R*,5*S*) 2-izopropyl-5-metylocykloheksanol), *S*-citronellol, *R*-limonen, i *S*-borneol. Największą enancjoselektywność uzyskano dla membrany z (–) mentolem; w przypadku Trp wynosiła ona 9,5 [25, 26].

3.2. MEMBRANY Z ODCIŚNIĘTYM ŚLADEM CZĄSTECZKI

Kolejnymi membranami, przy zastosowaniu których podjęte zostały próby rozdzielania stereoisomerów, to membrany uzyskane z polimeru z odcisniętym śladem cząsteczki. Przykładami takich membran, użytych do separacji enancjomerów aminokwasów, są membrany uzyskane przez modyfikację żywicy polistyrenowej za pomocą tripeptydów, np. H-Asp(OcHex)-Ile-Asp(OcHex)-Glu(OBzl), gdzie (cHex – grupa cykloheksylova, Bzl – grupa benzylova). W tak uzyskanych polimerach odcisnięto ślad Boc-L-Trp i zastosowano je jako membrany do rozdzielania racematów aminokwasów. Okazało się, że membrany tego typu wykazują preferencję w stosunku do form L różnych aminokwasów (np. Trp, Glu, Arg), jednakże enancjoselektywność procesu była niewielka ($\alpha = 1-2$) i była zależna od zastosowanego tripeptydu, pochodnej aminokwasu służącej jako substancja odciskająca ślad, i rodzaju transportowanego aminokwasu [27–29].

3.3. ACHIRALNE MEMBRANY Z CHIRALNYM CZYNNIKIEM DYSKRYMINUJĄCYM

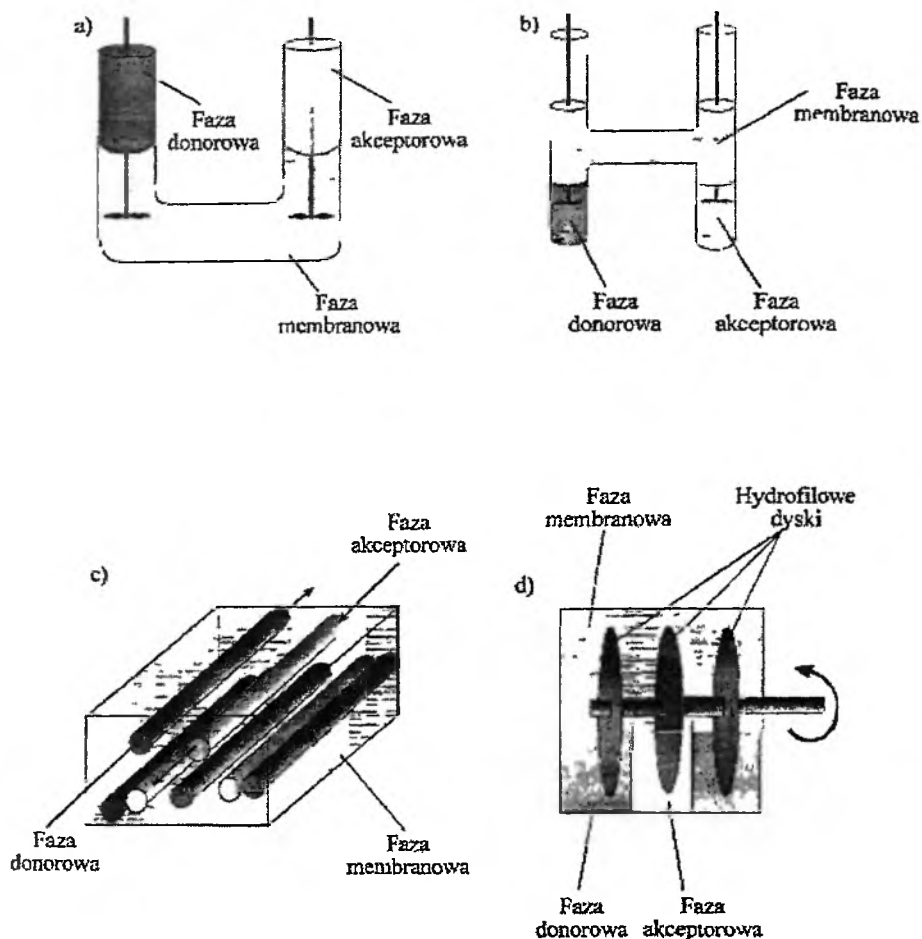
Innym z zastosowań membran do rozdzielania enancjoselektywnego jest wykorzystanie achiralnej membrany stałej, z jednoczesnym zastosowaniem chiralnego czynnika dyskryminującego. Jedną z możliwości jest związanie w membranie selektora zdolnego do preferencyjnego wiązania enancjomeru. Można również użyć membranę achiralną, która rozdziela dwie fazy, natomiast niezwiązany czynnik chiralny znajduje się w jednej z faz [30]. W takiej sytuacji parametry membrany muszą być dobrane w taki sposób, aby chiralny selektor nie był transportowany przez membranę, natomiast transport rozdzielanej substancji przebiegał bez ograniczeń. Enancjomery mieszaniny racemicznej wprowadzone do fazy zawierającej chiralny selektor są wiązane przez niego w różnym stopniu. Następnie wymuszony zostaje przepływ związków przez membranę (najczęściej w procesie ultrafiltracji). Enan-

cyjomer wiążący się silniej z selektorem jest transportowany w mniejszym stopniu, co oznacza, że faza odbierająca jest wzbogacana w drugi, słabiej wiązany stereoizomer. Tego typu układy separacyjne zostały zastosowane w procesie ultrafiltracyjnym do rozdziału racemicznych mieszanin: leucyny, fenyloalaniny i tryptofanu. Jako czynnik dyskryminujący zastosowano albuminę wołową (BSA), unieruchomioną w polisulfonowej membranie stałej oraz BSA znajdującą się w formie niezwiązanej w fazie źródłowej. Przedstawione wyniki porównania tych dwóch typów układów separacyjnych wskazują, że osiągnięta selektywność jest na poziomie ok. 1,25 dla wszystkich trzech aminokwasów (preferowana forma L), gdy BSA jest wiązana w membranie. Natomiast dla układu z wolnym białkiem różnice w selektywności enancjomerów są mniejsze i wynoszą 1,1 dla obu aminokwasów aromatycznych. Co ciekawe, dla leucyny obserwuje się wzbogacenie w formę D. Różnice te są przypisywane innej konformacji BSA związanej w membranie niż tej znajdującej się w roztworze [31]. Inna możliwość separacji enancjomerów aminokwasów, tym razem za pomocą małocząsteczkowego czynnika dyskryminującego, chiralnie immobilizowanego w porowatej membranie, przedstawia Masawaki i wsp. [32]. W tym przypadku chiralnym selektorem była L-fenyloalanina związana w porach polisulfonowej membrany ultrafiltracyjnej. Badano transport mieszaniny racemicznej przez taką membranę i okazało się, że enancjoselektywność procesu, w zależności od ciśnienia transmembranowego, wynosiła od 1,25 do 4,10. Ciekawym przykładem zastosowania procesu filtracji do separacji enancjomerów aminokwasów może być możliwość ich rozdziału za pomocą chiralnych miceli. Do tego celu wykorzystano mieszane micelle, utworzone z niejonowego surfaktantu i hydrofobowych, cholesterolowych i *n*-dodecyłowych pochodnych glutaminy. Po wprowadzeniu do układu jonów miedzi(II), na powierzchni miceli tworzą się kompleksy, w których ligandami są polarne fragmenty glutaminowe chiralnego surfaktantu oraz jeden lub drugi enancjomer aminokwasu. Dyskryminacja chiralna spowodowana jest w tym przypadku różnicami w sile oddziaływań poszczególnych enancjomerów jako ligandów takich kompleksów. Okazało się, że uzyskany nadmiar enancjomeryczny jest zależny od struktury łańcucha bocznego aminokwasu i jego hydrofobowości, a także od struktury chiralnego środka powierzchniowo czynnego i zawiera się w granicach od kilku do kilkudziesięciu procent (najlepszy dla *o*-metylotyrozyny wynosił ok. 40%). Silniej wiązany enancjomerem był enancjomer D, co oznacza, że w fazie odbierającej w nadmiarze obecna była forma L aminokwasu [33].

3.4. CIEKŁE MEMBRANY W SEPARACJI STEREOIZOMERÓW

Kolejnymi membranami, za pomocą których podjęto próby stereoselektywne- go rozdziału związków organicznych, są membrany ciekłe. Membrany tego rodzaju, jak wskazuje nazwa, utworzone są z fazy ciekłej (najczęściej organicznej), która rozdziela inne dwie fazy, również ciekłe (wodne). Podstawowym warunkiem utworzenia tego typu układu membranowego jest brak możliwości mieszania się faz,

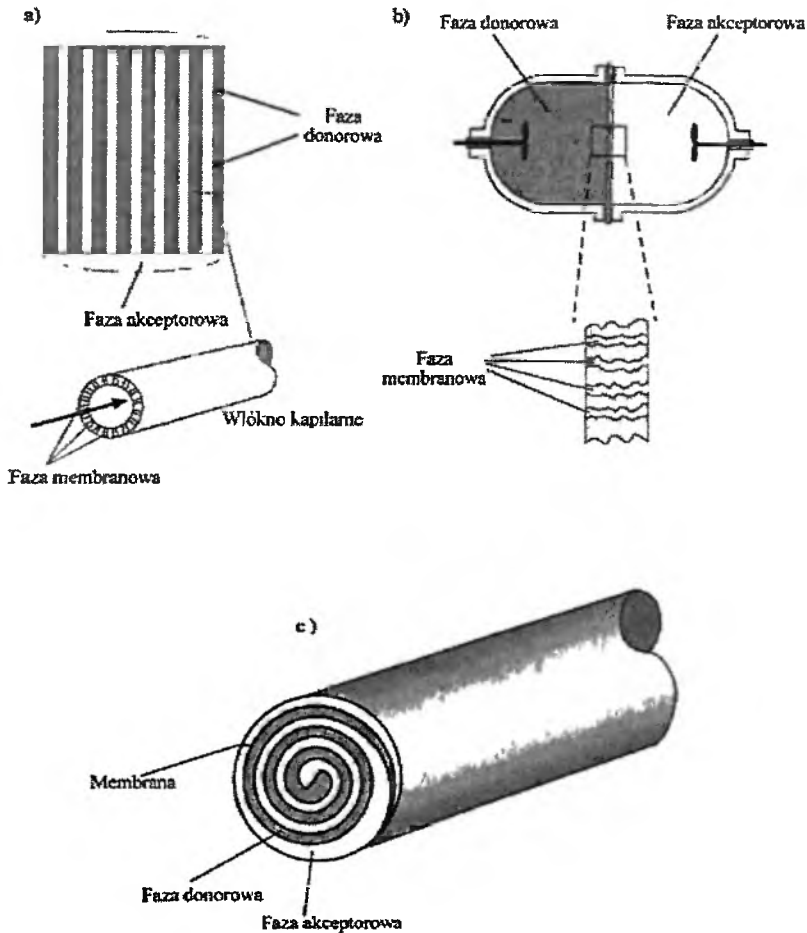
podobnie jak w przypadku ekstrakcji. W praktyce stosowane są trzy rodzaje membran ciekłych (Rysunek 2).



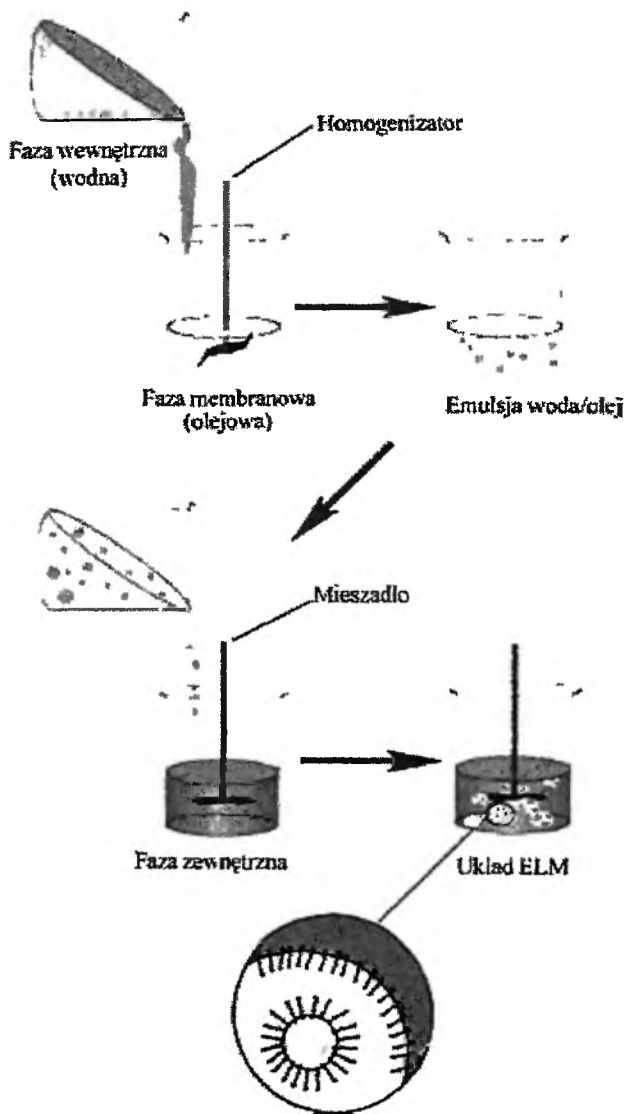
Rysunek 2. Ciekłe membrany grubowarstwowe

Najprostszy z nich to ciekłe membrany grubowarstwowe (BLM) czyli po prostu umieszczone w U-rurce lub podobnym naczyniu trzy fazy. Rozmieszczone są one w taki sposób, że faza membranowa znajduje się w zgięciu naczynia, natomiast fazy wodne w ramionach. Drugim rodzajem membran ciekłych są ciekłe membrany unieruchomione (SLM), w których faza organiczna jest umieszczona w porach porowatej membrany polimerowej (np. ultrafiltracyjnej) (Rysunek 3). Trzeci rodzaj to ciekłe membrany emulsyjne (ELM), które są uzyskiwane poprzez rozproszenie emulsji typu woda/olej w kolejnej fazie wodnej, co prowadzi do utworzenia układu trójfazowego woda/olej/woda stabilizowanego przez dodatek surfaktantu (Rysu-

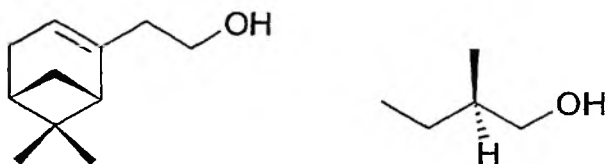
nek 4) [34, 35]. Wszystkie wymienione membrany ciekłe zostały użyte do separacji enancjomerów aminokwasów i ich pochodnych. W przypadku membran ciekłych uzyskanie warunków, w których możliwy byłby enancjoselektywny transport tych związków, może być realizowany na dwa sposoby. Pierwszy z nich to zastosowanie chiralnego rozpuszczalnika, który stanowiłby fazę membranową (Rysunek 5). Drugą możliwością jest użycie chiralnych przenośników wprowadzonych do achiralnej fazy membranowej (Rysunek 6). W takiej sytuacji transport związku może być realizowany za pomocą takich mechanizmów transportu, jak dyfuzja prosta (chiralna faza organiczna) i ułatwiona, transport przenośnikowy na zasadzie współtransportu (synport) i przeciwtransportu (antyport) [35]. Zwiększa to dodatkowo ilość opcji w projektowaniu tego typu procesów separacji enancjomerów. W Tabeli 2 przedstawiono przykłady transportu enancjomerów aminokwasów i ich pochodnych, uwzględniono również rodzaj membrany jaki został zastosowany do realizacji tego celu.



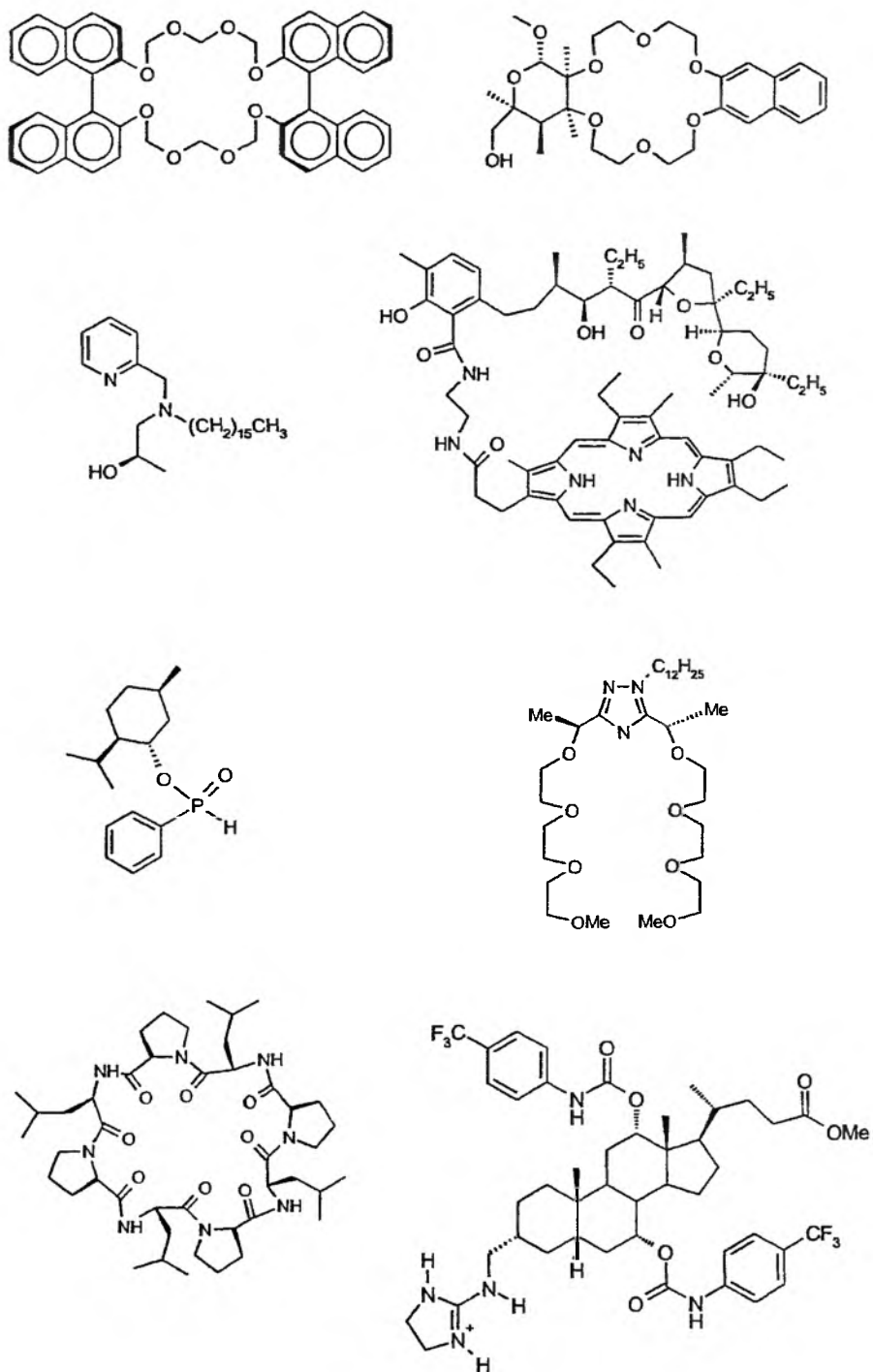
Rysunek 3. Przykłady konfiguracji ciekłych membran unieruchomionych



Rysunek 4. Sposób preparacji ciekłych membran emulsyjnych



Rysunek 5. Substancje zastosowane jako chiralna faza membranowa w membranach ciekłych



Rysunek 6. Przykłady przenośników zastosowanych do stereoselektywnego transportu w ciekłych membranach

Tabela 2. Przykłady enancjoselektywnego transportu aminokwasów i ich pochodnych przez ciekłe membrany

Związek	Czynnik dyskryminujący	Enancjoselektywność	Typ membrany	Piśm.
aminokwasy	nopol, (2 <i>S</i>)-(–)-metylobutan-1-ol	do 1,27	SLM	[36]
aminokwasy	chiralne etery koronowe	do 9,5	BLM, SLM	[12, 37–40]
Trp, Phe	chiralne bipirazole		BLM	[41]
aminokwasy	chiralne kompleksy ligandów diaminowych z Cu(II)	do 2,30	SLM	[42, 43]
Phe	kompleks Cu(II) z <i>N</i> -decylo-(<i>L</i>)-hydroksyproliną	2,40	ELM	[44]
Phe, Trp, Tyr	koniugat szafiryny i lasalocydu		BLM	[45]
β -Phe	fosforan dipentylo-1-(<i>N</i> - <i>L</i> -boronyloamino)-1-metylowy	1,30	SLM	[46]
aminokwasy aromatyczne i ich alkilowe estry	chiralne estry alkoholi terpenowych i kwasów fosforowego i fosfinowego	1,02–1,43	SLM	[47, 48]
fenyloglicyna	cynchonidyna	1,50	BLM	[49]
α -benzyloaminy	tetranafylowy eter koronowy	Do 1,90	BLM	[50]
α -benzyloaminy, PheOMe	makrocykliczne 1,2,4-triazole	od 1,30 do 5,50	BLM, SLM	[15, 51]
Z-aminokwasy aromatyczne, Z-dipeptydy	dipeptydowe pochodne eteru lariatowego	do 1,5	BLM	[52]
Bz-Ala, Bz-Phe	koniugaty oligopeptydów i eteru koronowego	od 1,06 do 1,42	BLM	[53]
<i>N</i> -acetyloPhe	sterydowa pochodna guanidyny	13	BLM	[54]
estry aminokwasów	makrocykliczne pseudopetydy	od 1,03 do 2,10	BLM	[55]
dipeptydy, fosfonodipeptydy	niechiralny eter koronowy	od 1,10 do 2,10	SLM	[56, 57]

Z – grupa benzoksykarbonylowa, Bz – grupa benzoilowa, lub benzyloksykarbonylowa

Jak przedstawiono w Tabeli 2 różnorodność chiralnych substancji, które zostały użyte jak czynnik powodujący dyskryminację chiralną jest duża. Stopień skomplikowania struktury jest również bogaty, od cząsteczek o stosunkowo prostej budowie, poprzez kompleksy metali, związki makrocykliczne, aż do rozbudowanych cząsteczek, będących koniugatami różnych elementów strukturalnych (Rysunek 6). Można zatem także zauważyć, iż projektując odpowiednie przenośniki brano pod uwagę prawie wszystkie możliwości niekowalencyjnego, stereoselektywnego wiązania transportowanego związku z chiralnym przenośnikiem. Spotkać zatem można oddziaływania typu jonowego, wiązania wodorowe, wiązania koordynacyjne metal-ligand, oddziaływania steryczne lub hydrofobowe i współdziałanie tych oddziaływań dla przenośników o rozbudowanej strukturze. Wiadomo również, że aminokwasy i ich pochodne występują w roztworach wodnych w formie jonowej. W związ-

ku z tym budowa przenośnika musi być zaprojektowana w taki sposób, który dałby możliwość wiązania obecnej w fazie źródłowej formy aminokwasu. W rezultacie, wymusza to mechanizm transportu, który zapewniłby przenoszenie jonów. Dlatego też w większości przypadków transport przebiegał poprzez zjawisko współtransportu (np. eteru koronowego) i przeciwtransportu (np. chiralne estry kwasów fosforowych). Jak można również zauważyć z Tabeli 2, podobnie jak w przypadku ekstrakcji równowagowej, prezentowane przenośniki charakteryzują się umiarkowaną enancjoselektywnością rzędu kilku jednostek.

4. ZASTOSOWANIE EKSTRAKCJI I UKŁADÓW MEMBRANOWYCH DO PREPARATYWNEGO OTRZYMYWANIA ENANCJOMERÓW

Głównym celem zastosowania separacji chiralnej jest całkowite rozdzielenie enancjomerów. W związku z tym, poszukiwane są takie metody, które zapewnią uzyskanie w znaczących ilościach substancji charakteryzujących się co najmniej 99% nadmiarem enancjomerycznym pożądanego enancjomeru. W przedstawionych przykładach separacji enancjomerów aminokwasów i ich pochodnych za pomocą ekstrakcji bądź procesów membranowych, uzyskana enancjoselektywność nie daje możliwości osiągnięcia tak postawionych celów. Jest to spowodowane tym, że w tych przypadkach następuje tylko jeden proces podziału. Możliwe jest jednak zwiększenie wydajności separacji enancjomerów za pomocą tych metod. Najczęściej podejmowano próby połączenia jednostkowego procesu rozdziału w szereg powtarzających się takich samych procesów, czyli proces wieloetapowy.

Przykładem zwiększenia wydajności enancjoseparacji poprzez zastosowanie procesu wieloetapowego może być frakcyjna ekstrakcja cieczowa z użyciem chiralnego, hydrofobowego kompleksu: *N-n*-dodecylo-*L*-hydroksyprolina-Cu(II) rozpuszczonego w *n*-butanolu, do rozdzielenia racemicznej waliny. Oszacowana enancjoselektywność pojedynczego procesu (ekstrakcji równowagowej) wynosi 2,86, natomiast całkowity rozdział enancjomerów tego aminokwasu uzyskano po 24 procesach przeprowadzonych w sposób ciągły [58].

Innym sposobem dla preparatywnego otrzymywania substancji czystych optycznie z zastosowaniem ekstrakcji może być ekstrakcja membranowa. Użycie membran w ekstrakcji pozwala przede wszystkim na odseparowanie faz w celu uniknięcia problemów z tworzeniem się emulsji i mieszaniem się faz, osiągnięcie wysokiego stosunku powierzchni do objętości i uzyskanie możliwości przepływu faz, co zapewnia zwiększenie wymiany masy pomiędzy fazami. Przykładem enancjoselektywnego rozdziału, osiągniętego z udziałem ekstrakcji membranowej, może być separacja racematu izoleucyny z zastosowaniem *N-n*-dodecylo-*L*-hydroksyproliny skompleksowanej z jonem miedzi(II) jako chiralnego selektora rozpuszczonego w *n*-oktanolu. W tym przypadku do rozdziału faz użyto membran z cienkich włókien (ang. *hollow fiber*) umieszczonych w module separacyjnym (pertraktorze). Sto-

sując taką konfigurację uzyskano całkowity rozdział aminokwasu na enancjomery [59].

Do tego samego celu zastosowano również proces ultrafiltracji z użyciem chiralnych miceli, w których kosurfaktantem był wspomniany już glutaminian L-5-cholesterolu, w obecności jonów miedzi(II). W opisywanym przypadku zaobserwowano enancjoselektywność separacji enancjomerów fenyloalaniny w zakresie od 1,50 do 4,00 dla procesu jednostkowego. Przeprowadzenie separacji z tymi samymi składnikami, ale w kaskadowym procesie przeciwprądowym, pozwoliło na uzyskanie 99% nadmiaru enancjomerycznego [60].

Do otrzymywania czystych optycznie stereoizomerów zastosowano również ciekłe membrany, między innymi do rozdziału *N*-3,5-dinitrobenzylowej pochodnej leucyny w skali preparatywnej. Chiralność układu uzyskano poprzez wprowadzenie do heksanowej fazy membranowej (*S*)-*N*-(1-naftylo)leucyny lub jej estrów z kwasami tłuszczowymi. Proces realizowano w pertraktorze składającym się z dwóch modułów, w których znajdowały się wiązki włókien typu *hollow fiber*. Moduły te były połączone ze sobą w taki sposób, aby możliwa była ciągła wymiana fazy organicznej pomiędzy nimi. W pierwszym segmencie, przez który pompowana jest faza źródłowa, następował enancjoselektywny transport pochodnej na zasadzie stereoselektywnej reakcji kompleksowania do fazy membranowej, przemieszczającej się w cienkich włóknach. Faza ta była przenoszona do drugiego segmentu, gdzie również był wymuszony jej obieg w drugim układzie cienkich włókien. Tam też następowała reekstrakcja *N*-(3,5-dinitrobenzyl)leucyny do fazy odbierającej. Uzyskany w ten sposób nadmiar enancjomeryczny jednego z stereoizomerów wynosił 95% [61].

PODSUMOWANIE

Z przedstawionych powyżej przykładów można wnioskować, że enancjoselektywność ekstrakcji i transportu membranowego w przeważającej ilości przypadków nie jest tak duża jak w chromatografii. Spowodowane jest to tym, że w chromatografii zachodzi jednocześnie wiele jednostkowych procesów podziału, a w procesach ekstrakcji oraz membranowych tylko jeden. Jednakże połączenie kilku – kilkudziesięciu takich procesów (np. w ekstrakcji frakcyjnej czy w pertraktorach membranowych) pozwala na znaczący rozdział enancjomerów i uzyskanie związków o wysokiej czystości optycznej. Okazuje się również, porównując koszty tych procesów z chromatografią, że możliwe jest znaczące obniżenie nakładów finansowych, co ma istotne znaczenie dla procesów separacji prowadzonych na skalę przemysłową. Jak można ponadto zauważyć, stosowanie ekstrakcji i separacji membranowej daje możliwość przeprowadzenia badań pozwalających na niekosztowną charakterystykę właściwości dyskryminujących nowych, chiralnych receptorów. W rezultacie można uzyskać informację na temat mechanizmów oddziaływań enancjoselektywnych, a także wpływu różnych parametrów fizykochemicznych na stereoselektywność tych interakcji.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] N.M. Maier, P. Franco, W. Lindner, J. Chromatogr. A, 2001, **906**, 3.
- [2] W.S. Knowles, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, **41**, 1998.
- [3] R. Noyori, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, **41**, 2008.
- [4] A.B. de Haan, B. Simandi, [w:] *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances*, Y. Marcus, A.K. SenGupta (red.), Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [5] M.F. Kemmere, J.T.F. Keurentjes, [w:] *Chiral Separation Techniques: A Practical Approach*, G. Subramanian (red.), Wiley-VCH, 2001.
- [6] J.T.F. Keurentjes, F.J.M. Voermans, [w:] *Chirality and Industry II*, A.N. Collins, G.N. Sheldrake, J. Crosby (red.), John Wiley & Sons Ltd., 1997.
- [7] L.B. Dashkevich, Tr. Leningrad, Khim.-Farm. Inst., 1959, **6**, 29.
- [8] T. Takeuchi, R. Horikawa, T. Tanimura, Anal. Chem., 1982, **56**, 1152.
- [9] H. Tsukube, S. Shinoda, J. Uenishi, M. Shiode, O. Yonemitsu, Chem. Lett., 1996, 969.
- [10] H. Tsukube, J. Uenishi, T. Kanatani, H. Itoh, M. Shiode, T. Iwachido, O. Yonemitsu, Inorg. Chem., 1998, **37**, 1585.
- [11] K.H. Kellner, A. Blasch, H. Chmiel, M. Lämmerhofer, W. Lindner, Chirality, 1997, **9**, 263.
- [12] M. Pietraszkiewicz, M. Koźbiał, O. Pietraszkiewicz, J. Membr. Sci., 1998, **138**, 109.
- [13] V. Prelog, Z. Stojanac, K. Kovacevic, Helv. Chim. Acta, 1982, **65**, 377.
- [14] S.J. Romano, K.H. Wells, H.L. Rothbart, W. Rieman, Talanta, 1969, **16**, 581.
- [15] M.V. Martínez-Díaz, J. de Mendoza, T. Torres, Tetrahedron Lett., 1994, **35**, 7669.
- [16] B. Ekberg, B. Sellergren, P.-A. Albertsson, J. Chromatogr., 1985, **333**, 211.
- [17] A.L. Creagh, B.B.E. Hasenack, A. van der Padt, E.J.R. Sudholter, K. van't Riet, Biotechnol. Bioeng., 1994, **44**, 690.
- [18] K. Adbo, I.A. Nicholls, Anal. Chim. Acta, 2001, **435**, 115.
- [19] S. Ikegawa, N.M.R. Isriyanthi, M. Nagata, K. Yahata, H. Ito, N. Mano, J. Goto, Anal. Biochem., 2001, **296**, 63.
- [20] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [21] J. Ceynowa, Chem. Anal. (Warsaw), 1998, **43**, 917.
- [22] T. Aoki, S. Tomizawa, E. Oikawa, J. Membr. Sci., 1995, **99**, 117.
- [23] T. Aoki, K. Shinohara, E. Oikawa, Macromol. Chem., Rapid Comm., 1992, **13**, 565.
- [24] K. Inoue, A. Miyahira, T. Itaya, J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 6191.
- [25] S. Tone, T. Masawaki, K. Eguchi, J. Membr. Sci., 1996, **118**, 31.
- [26] S. Tone, T. Masawaki, T. Hamada, J. Membr. Sci., 1995, **103**, 57.
- [27] M. Yoshikawa, I. Jun-ichiro, T. Kitao, S. Koya, S. Sakamoto, J. Membr. Sci., 1995, **108**, 171.
- [28] M. Yoshikawa, T. Fujisawa, I. Jun-ichiro, T. Kitao, S. Sakamoto, Anal. Chim. Acta, 1998, **365**, 59.
- [29] M. Yoshikawa, I. Hun-ichiro, T. Kitao, S. Skamoto, Macromolecules, 1996, **29**, 8179.
- [30] J. Randon, F. Garnier, J. L. Rocca, B. Maisterrena, J. Membr. Sci., 2000, **175**, 111.
- [31] A. Higuchi, M. Hara, T. Horiuchi, T. Nakagawa, J. Membr. Sci., 1994, **93**, 157.
- [32] T. Maswaki, M. Sasai, S. Tone, J. Chem. Eng. Jpn., 1992, **25**, 33.
- [33] T.J.M. De Bruin, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, L.M. Rodenburg, H.A.G. Niederländer, A. Koudijs, P.E.M. Overdevest, A. van der Padt, E.J.R. Sudhölter, Chirality, 2000, **12**, 627.
- [34] P. Dzygiel, P. Wiczorek, Chem. Pap., 2003, **56**, 24.
- [35] R. Wódzki, [w:] *Membrany i membranowe techniki rozdzielcze*, A. Nareńska (red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 1997.
- [36] M. Bryjak, J. Kozłowski, P. Wiczorek, P. Kafarski, J. Membr. Sci., 1993, **85**, 221.
- [37] T. Yamaguchi, K. Nishimura, T. Shinbo, M. Sugira, Chem. Lett., 1985, 1549.
- [38] T. Yamaguchi, K. Nishimura, T. Shinbo, M. Sugiura, Bioelectrochem. Bioenerg., 1988, **20**, 109.

- [39] T. Yamaguchi, K. Nishimura, T. Shinbo, M. Sugira, *Maku (Membrane)*, 1985, **10**, 178.
- [40] T. Shinbo, T. Yamaguchi, H. Yanagishita, K. Sakaki, D. Kitamoto, M. Sugira, *J. Membr. Sci.*, 1993, **84**, 241.
- [41] S. Boudouche, M. Jacquet, M.A. Lobo-Recio, C. Marzin, G. Tarrago, *J. Incl. Phenom. Molecul. Recognition Chem.*, 1993, **16**, 81.
- [42] P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 217.
- [43] P. Scrimin, U. Tonellato, N. Zanta, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 4967.
- [44] P.J. Pickering, *J. Membr. Sci.*, 1997, **127**, 115.
- [45] J.L. Sessler, A. Andrievsky, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 159.
- [46] I.S. Antipin, I.I. Stoikov, A.R. Garifzyanov, A.I. Konovalov, *Doklady Chem.*, 1996, **347**, 90.
- [47] P. Dzygiel, P. Wieczorek, J.A. Jönsson, M. Milewska, P. Kafarski, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 9923.
- [48] P. Dzygiel, P. Wieczorek, P. Kafarski, *J. Sep. Sci.*, 2003, **26**, 1050.
- [49] D. Stella, J.A. Calzado, A.M. Girelli, S. Canepari, R. Bucci, C. Palet, M. Valiente, *J. Sep. Sci.*, 2002, **25**, 229.
- [50] M. Newcomb, J.L. Toner, R.C. Helgeson, D.J. Vram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4941.
- [51] L. Echegoyen, M.V. Martinez-Diaz, J. de Mendoza, T. Torres, M.J. Vicente-Arana, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 9545.
- [52] M. Žinić, L. Frkanec, V. Skarić, J. Trafton, G.W. Gokel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1726.
- [53] N. Voyer, B. Guerin, *Chem. Commun.*, 1997, 2329.
- [54] B. Beatriz, A.G. Blackburn, P. Breccia, A.P. Davis, J. de Mendoza, J.M. Padron-Carrillo, P. Prados, J. Riedner, J.G. d. Vries, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2931.
- [55] H. Miyake, T. Yamashita, Y. Kojima, H. Tsukube, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 7669.
- [56] P. Wieczorek, A. Kocorek, M. Bryjak, P. Kafarski, B. Lejczak, *J. Membr. Sci.*, 1993, **78**, 83.
- [57] P. Kafarski, W. Skrzypiński, M. Bryjak, P. Pluciński, P. Wieczorek, [w:] *Peptide Chemistry 1987*, T. Shiba, S. Sakakibara (red.), Protein Research Foundation, 1998.
- [58] T. Takeuchi, R. Horikawa, T. Tanimura, *Sep. Sci. Technol.*, 1990, **25**, 941.
- [59] H.B. Ding, P.W. Carr, E.L. Cussler, *AIChE J.*, 1992, **38**, 1493.
- [60] P.E.M. Overvest, J.T.F. Keurentjes, A. Van der Padt, K. Van't Riet, [w:] *Surfactant-Based Separations: Science and Technology*, J.F. Scamehorn, J.H. Harwell (red.), American Chemical Society, 1999.
- [61] W.H. Pirkle, E.M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4113.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 czerwca 2004

**ZASTOSOWANIE REAKCJI KOMPLEKSOWANIA
METALI PORFIRYNAMI
W ANALIZIE CHEMICZNEJ**

**APPLICATION OF COMPLEXATION REACTION OF
METAL IONS WITH PORPHYRINS
IN ANALYTICAL CHEMISTRY**

Krzysztof Kilian, Krystyna Pyrżyńska

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Tworzenie metaloporfiryn
2. Kinetyka tworzenia kompleksów metaloporfirynowych
3. Porfiryny i metaloporfiryny w analizie chemicznej
 - 3.1. Spektrofotometria UV-VIS
 - 3.2. Elektroforeza kapilarna
 - 3.3. Chromatografia cieczowa
 - 3.4. Metody elektrochemiczne
 - 3.5. Sorbenty modyfikowane porfirynami

Piśmiennictwo cytowane



Dr Krzysztof Kilian ukończył w 1998 roku, na Uniwersytecie Warszawskim, Międzywydziałowe Studia Ochrony Środowiska o specjalności chemia analityczna. W 2004 roku uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Zainteresowania naukowe to metody rozdzielania i zateżania w analizie chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem metod ekstrakcji do fazy stałej.



Dr hab. Krystyna Pyrzyńska zatrudniona jest na stanowisku profesora nadzwyczajnego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Analizy Przepływowej i Chromatografii. Specjalność – metody zateżania i rozdzielania, zastosowanie stałych sorbentów, analiza specjacyjna.

ABSTRACT

The porphyrin molecules contain four pyrrole rings linked *via* methane bridges. They are tetradentate ligand, in which the space available for the coordinated metal ion has a maximum diameter of approximately 3.7 Å. Porphyrins and their complexes with metal ions play important role in several biological as well as catalytic systems. They are involved in dioxygen transport and storage, photosynthesis or electron transfer.

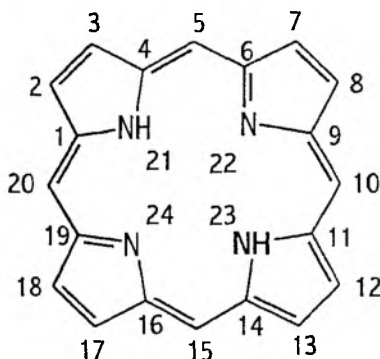
Due to strong complexing properties and catalytic behaviour, porphyrins and metaloporphyrins have found numerous applications in analytical chemistry. Several porphyrins become useful as the high sensitive chromogenic reagents. The stable complexes between transition metals and porphyrin ligands enable coordinating interaction with additional ligands above and below the molecule plane, so these compounds are used as components of membranes of ion selective electrodes in potentiometry and voltammetry. Several porphyrins find applications as optical sensors and biosensors. Due to the mixed mechanism of interaction between porphyrin macrocycle and various solutes, porphyrins find interesting applications as stationary phases in HPLC for separation of aromatic carboxylates, sulfonates, polycyclic aromatic hydrocarbons, fullerenes as well as amino acids and peptides. In capillary electrophoresis these compounds found application as the derivatizing agents. Porphyrins could be also used as a modifier in solid phase extraction technique or the selective ligands for enrichment of some transition metals.

SKRÓTY I AKRONIMY STOSOWANE W PRACY

CPI	koproporfiryna I
ProP	protoporfiryna IX
T CPP	tetrakis-(4-karboksyfenylo-)porfiryna
TTMAPP	tetrakis-(4- <i>N</i> -trimetyloanilino-)porfiryna
TMHPP	tetrakis-(3-metoksy-4-hydroksyfenylo-)porfiryna
TMPyP(2)	tetrakis-(<i>N</i> -metylo-2-pirydynio-)porfiryna
TPP	tetrakis-fenyloporfiryna
TPP(<i>m</i> -oPh) ₄	tetrakis-(<i>m</i> -fenoksyfenylo-)porfiryna
TSPP	tetrakis-(4-sulfofenylo-)porfiryna

WSTĘP

W ostatnich latach nastąpił znaczny wzrost zainteresowania zastosowaniami substancji pochodzenia naturalnego w analizie chemicznej. Dzieje się to za sprawą, z jednej strony, wysokiej selektywności względem związków, z którymi oddziałują one w naturze, z drugiej zaś, uzyskiwaniem informacji o zjawiskach zachodzących w organizmach żywych. Porfiryny są grupą związków chemicznych, posiadających w swej strukturze układ zbudowany z czterech pierścieni pirolowych, połączonych w pozycjach 2 i 5 mostkami metinowymi (Rys. 1). Układ porfinowy ma właściwości makrocykliczne i posiada 18 zdelokalizowanych elektronów π . Dowodem na aromatyczny charakter, poza spełnieniem reguły aromatyczności Hückla dla $n = 4$, są pomiary ciepła spalania [1]. Pośrednio właściwości aromatyczne są potwierdzone podatnością porfiryn na reakcje podstawienia elektrofilowego w pierścieniu, wysoką odpornością na działanie stężonych kwasów oraz utrudnioną fragmentacją układu porfiryнового przez źródła jonów stosowane w spektrometrii mas [2–3].



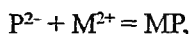
Rysunek 1. Numeracja podstawników wg systemu zaproponowanego przez Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC)

Porfiryny oraz zbliżone budową związki tetrapirolowe stanowią grupę związków, uczestniczących w najistotniejszych procesach biologicznych. W procesach transportu ditlenu wykorzystywana jest zdolność hemoglobiny, zawierającej w swym składzie protoporfirynę IX skompleksowaną jodem żelaza(II), do przyłączania i transportowania cząsteczek tlenu. Poza kluczową rolę hemu w procesach oddychania, istotna dla funkcjonowania żywego organizmu jest poprawna biosynteza układu porfinowego. Nieprawidłowości w syntezie, spowodowane genetycznymi dysfunkcjami enzymów katalizujących, powodują występowanie grupy schorzeń określanych jako porfiria i polegających na zmniejszonej efektywności syntezy hemu oraz gromadzeniu się w organizmie produktów pośrednich etapów syntezy. Ilościowa i jakościowa analiza porfiryń i ich metabolitów jest istotnym elementem procesu diagnostyki i leczenia tego schorzenia.

Z perspektywy zastosowań analitycznych, cząsteczka porfiryny jest idealnie dostosowana do tworzenia trwałych kompleksów z metalami, poprzez utworzenie czterech wiązań jon metalu – azot pirolowy. Reakcja kompleksowania jonów metali porfirydami, ze względu na dobre właściwości spektrofotometryczne metaloporfiryń, jest stosowana do bezpośredniego oznaczania jonów metali oraz do derywatywacji przed- i pokolumnowej w chromatografii cieczowej. Metaloporfiryny charakteryzują się również zdolnością do selektywnej koordynacji aksjalnej – unieruchomione na fazach stacjonarnych znalazły zastosowanie w rozdzielaniu aminokwasów i peptydów metodami chromatografii cieczowej i elektroforezy kapilarnej.

1. TWORZENIE METALOPORFIRYN

Reakcja powstawania metaloporfiryń jest jedną z najbardziej istotnych reakcji biochemicznych, zachodzących w przyrodzie. Schematycznie przebieg reakcji kompleksowania jonów metali z porfirydami można zapisać równaniem :



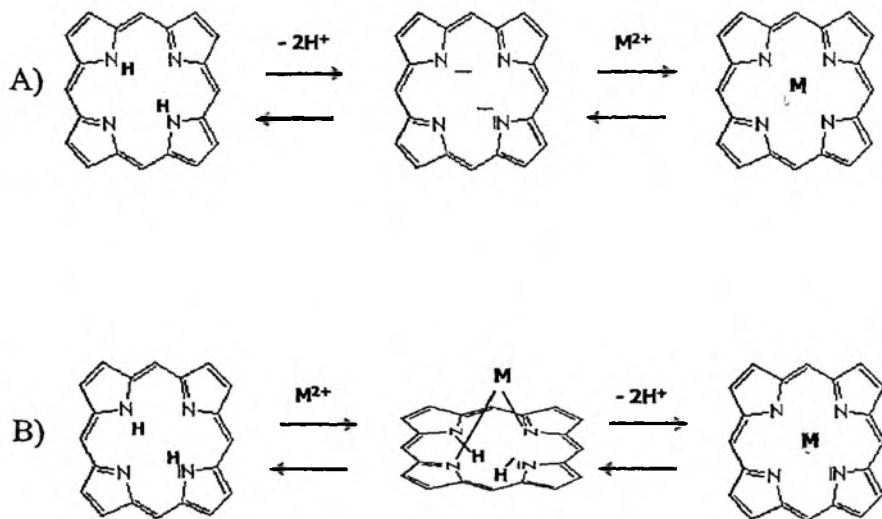
gdzie P^{2-} oznacza zdysocjowany układ porfinowy, a M^{2+} jon metalu dwuwartościowego.

Najczęściej w literaturze opisywane są kompleksy metaloporfirynowe o stechiometrii $M:P = 1:1$ [4–6]. Od reguły tej podano jednak wiele odstępstw; np. jednowartościowe jony litu, sodu i potasu tworzą kompleksy o stechiometrii 2:1 [7–9], a wiele metali występuje zarówno w stechiometrii 1:1 jak i 2:1 np. kadm [10] czy ołów [11–12], a nawet w stechiometrii 1:1, 2:1 i 3:2 jak jony $Hg(II)$ [13–15].

Specyficzna, pierścieniowa budowa układu porfinowego powoduje, że reakcje z jonami metali przebiegają w sposób odmienny od reakcji kompleksowania przez ligandy o budowie łańcuchowej. Kluczową różnicą jest występowanie wnęki koordynacyjnej w układzie porfinowym o średnicy ok. 0,35 nm, utworzonej przez pirolowe atomy azotu [16]. Występowanie wolnych par elektronowych na dwóch ato-

mach azotu oraz możliwość oddysocjowania dwóch atomów wodoru sprawiają, że układ porfinowy może być traktowany jako dwuujemny ligand czterodonorowy, w którym ładunek jest zdelokalizowany między równocennymi atomami azotu. Uwarunkowania geometryczne powodują, że w zależności od średnicy, jony metalu mogą idealnie „wpasowywać się” w lukę koordynacyjną, tworząc płaską strukturę – zjawisko to zachodzi dla jonów o średnicy około 65 pm lub też tworzyć układy przestrzenne z atomem metalu wyniesionym ponad płaszczyznę układu porfinowego.

W literaturze proponowane są dwa schematy, według których przebiega reakcja kompleksowania. Pierwszy zakłada, że w początkowym etapie zachodzi deprotonowanie układu porfinowego, polegające na oddysocjowaniu dwóch protonów od atomów azotu w pozycjach 21, 23 (Rys. 2A). Kolejne etapy polegają na przyłączeniu jonu metalu do układu porfinowego i ustaleniu przestrzennej koordynacji cząsteczki. Mechanizm ten jest powszechnie wykorzystywany w syntezie metaloporfiryn z dodatkiem pirydyny, gdzie zasadowość cząsteczek pirydyny inicjuje deprotonowanie pierścienia porfinowego. Powyższy schemat reakcji jest uzasadniany również przez fakt, że obecność podstawników elektrofilowych, ułatwiających oddysocjowanie protonów z pierścienia porfinowego zwiększa szybkość reakcji metalowania [17].



Rysunek 2. Proponowane mechanizmy reakcji kompleksowania jonów metali porfirydami

W drugim z proponowanych mechanizmów (rys.2B), w pierwszym etapie następuje koordynacyjne wiązanie atomów azotu w pozycjach 22 i 24 z jonem metalu i stworzenie pośredniego heterokompleksu, w którym atom metalu jest ponad, a dwa protony poniżej płaszczyzny pierścienia porfinowego. Natomiast w drugim etapie deprotonowanie powstałego układu z utworzeniem kompleksu metaloporfiri-

rynowego, połączone jest ze zmianą geometrii układu, polegającą na maksymalnym przybliżeniu atomu metalu do płaszczyzny pierścienia.

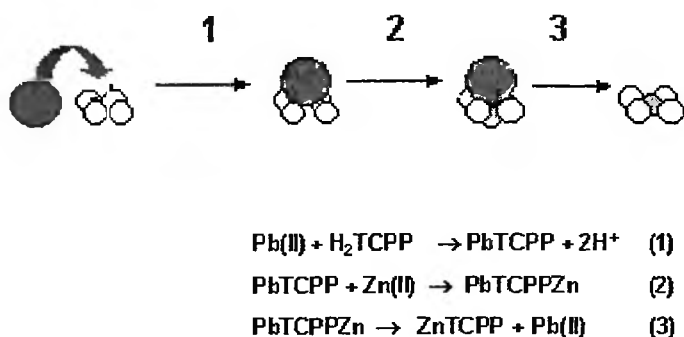
Zaproponowano również uniwersalny mechanizm reakcji metalowania [18] opierający się na drugim z opisywanych schematów. Dzięki zastosowaniu jako środowiska reakcji acetonitrylu, będącego bardzo słabą zasadą Brønsteda, ograniczono znacznie szybkość deprotonowania, oraz zwiększono stabilność pośrednich produktów reakcji dzięki słabszej zdolności solwatacyjnej. W efekcie możliwe było wykazanie – metodami $^1\text{H NMR}$ [19] oraz EXAFS [20], że dwa atomy azotu tworzą wiązanie koordynacyjne z Cu(II) ulokowanym powyżej płaszczyzny układu porfinowego, natomiast dwa protony przy atomach azotu lokują się poniżej tej płaszczyzny. Ostatnim etapem reakcji jest odłączenie dwóch protonów w efekcie reakcji z zasadą Brønsteda obecną w roztworze.

2. KINETYKA TWORZENIA KOMPLEKSÓW METALOPORFIRYNOWYCH

Symetria układu porfinowego i konieczność jego deformacji powoduje, że tworzenie kompleksów metaloporfirynowych jest znacznie wolniejsze w porównaniu z innymi ligandami [21]. Dlatego w zastosowaniach analitycznych podjęto szereg prób, mających na celu zwiększenie szybkości reakcji tworzenia kompleksów metaloporfirynowych. Przedstawiony wcześniej mechanizm reakcji pozwala na określenie sposobów poprawy kinetyki reakcji kompleksowania w oparciu o optymalizację poszczególnych etapów reakcji.

Zwiększenie szybkości deformacji pierścienia porfinowego należy do najczęściej wykorzystywanych sposobów poprawy kinetyki tworzenia metaloporfiryn. W pracach [22–23] wykazano, że dodatek ligandów organicznych o rozbudowanej strukturze *p*-elektronowej, takich jak L-tryptofan, fenyloalanina, tyrozyna i 2,2'-dipirydyna, zwiększa szybkość reakcji 10^2 – 10^3 razy, dzięki oddziaływaniom ze zdecentralizowanymi elektronami układu porfinowego, powodującym deformację pierścienia. Podobny wzrost szybkości reakcji uzyskuje się dzięki zastosowaniu *N*-podstawionych pochodnych porfiryny [21, 23–25]. Wprowadzenie podstawnika do układu porfinowego powoduje trwałą deformację pierścienia, będącą efektem przyjęcia hybrydyzacji sp^3 przez podstawiony atom azotu i wyniesienie podstawnika ponad płaszczyznę pierścienia porfinowego [23, 26]. Jednocześnie pojawienie się dodatkowego podstawnika w układzie porfinowym może powodować występowanie zaważ przestrzennych, skutkujących utrudnionym przyłączaniem jonów o mniejszych średnicach jonowych. Zaobserwowana zależność między kadmem i cynkiem jest tłumaczona utrudnionym lokowaniem się jonu Zn(II) w płaszczyźnie pierścienia w *N*-podstawionym pierścieniu porfinowym, podczas gdy jon Cd(II) , względu na znaczną średnicę jonu znajduje się zawsze poza płaszczyznę pierścienia, gdzie negatywne oddziaływanie podstawnika przy pirolowym atomie azotu jest ograniczone [23].

Najczęściej stosowanym sposobem przyspieszenia reakcji deformacji pierścienia porfinowego jest wykorzystanie właściwości jonów metali o dużym promieniu jonowym do szybkiego tworzenia wysoce reaktywnych kompleksów z porfirynami. Jony takie jak np. Hg(II), Cd(II), Pb(II), lokują się ponad płaszczyznę pierścienia tworząc tzw. kompleks SAT (ang. *sitting-a-top*). Powoduje to trwałą deformację, ułatwiającą reakcję wymiany z jonem metalu o mniejszej średnicy. Efekt kinetyczny wzrasta w szeregu $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb}$ [27] i jest zgodny z szeregiem wzrostu promieni jonowych metali. Obserwowany znaczny wzrost szybkości reakcji między rtęcią a pozostałymi metalami może wynikać z tworzenia kompleksu SAT z $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, który znacznie łatwiej deformuje układ porfinowy [13].



Rysunek 3. Schemat reakcji kompleksowania z wykorzystaniem tworzenia kompleksu SAT

Pewną modyfikacją opisaną powyżej metody jest, charakterystyczne dla Cu(II), utworzenie kompleksu SAT i uzyskanie deformacji pierścienia w reakcji kompleksowania z dodatkiem reduktorów. W obecności kwasu askorbinowego lub hydroksyloaminy następowała redukcja Cu(II) do Cu(I), wiążąca się ze zmianą promienia jonowego z 72 pm dla Cu(II) do 96 pm dla Cu(I), zbliżonego do promienia jonowego Cd(II). W efekcie wytworzenia kompleksu SAT z Cu(I) następuje deformacja identyczna jak w przypadku kompleksów pośrednich z Hg, Cd, Pb i ułatwiony jest atak Cu(II) z drugiej strony pierścienia [28]. W efekcie stała szybkości wzrasta nawet 10^5 razy [21].

Kolejnym sposobem deformacji pierścienia porfinowego jest wprowadzenie podstawników elektrofilowych w pozycje metinowe i β -pirolowe. Mimo, że powoduje to zwiększoną kwasowość w porównaniu do odpowiednich porfiryn planarnych [29–32], jednak skutkuje zwiększoną efektywnością w przyłączaniu jonów metali w efekcie deformacji pierścienia, wywołanej wzajemnym oddziaływaniem podstawników zewnętrznych [33–34].

Metody przyspieszenia reakcji kompleksowania wykorzystują również oddziaływania pomiędzy aminokwasami a jonem metalu i porfiryną. W reakcji Zn(II) z TSPP w obecności aminokwasów zaobserwowano wzrost szybkości reakcji kompleksowania w szeregu: $\text{GLY} < \text{ALA} < \text{VAL} < \text{PHE} < \text{TYR} < \text{TRP}$ [17], zgodnym ze

wzrostem ich hydrofobowości. Pozytywne oddziaływanie alifatycznych aminokwasów szeregu tłumaczy się pojawieniem się aminokwasów w otoczce solwatacyjnej jonu Zn(II) oraz zwiększeniem zdolności do asocjacji z pierścieniem porfinowym. Wpływ najsilniej oddziałujących aminokwasów, posiadających pierścień benzenowy był efektem synergicznym opisanej powyżej solwatacji jonu Zn(II) i oddziaływania deformacyjnego, powodowanego rozbudowaną strukturą *p*-elektronową aminokwasu. Podobne efekty były obserwowane dla reakcji kompleksowania *N*-metylotetrafenyloporfiryny z Zn w postaci ditionianu cynku [24], dla dodatku H₂O podczas kompleksowania Mn z *N*-metylo-tetrafenyloporfiryką w dimetyloformamidzie [35], gdzie zachodziła reakcja wymiany DMF na wodę w sferze koordynacyjnej jonu metalu.

Istotny wpływ na szybkość reakcji kompleksowania mają równowagi kwasowo-zasadowe w roztworze. W rozpuszczalnikach organicznych zaobserwowano wzrost szybkości reakcji ze wzrostem zasadowości środowiska w szeregu metylopirydyna > pirydyna > DMSO > DMF, co wynika z szybszego deprotonowania kompleksu *SAT* [36]. W środowisku wodnym wzrost szybkości reakcji ze wzrostem pH wynika, poza opisywanym powyżej przyspieszeniem reakcji deprotonowania, z faktu, że prawdopodobnie chętniej są przyłączane jony metalu w postaci M(OH)_{*n*}, gdyż ulegają bezpośredniej reakcji z protonowaną porfiryką o mechanizmie zbliżonym do reakcji zobojętniania.

Także równowagi kwasowo-zasadowe samego ligandu wpływają na kinetykę reakcji tworzenia metaloporfiryn. Za reaktywną uznaje się formę dwuprotonowaną, choć, jeśli uda się uzyskać w roztworze formę jednoprotionowaną to zaobserwowano wyższą reaktywność tej formy porfiryki w stosunku do dwuprotonowanych, prawdopodobnie za sprawą słabszych oddziaływań kulombowskich między jodem wodorowym a jodem metalu [33].

3. PORFIRYNY I METALOPORFIRYNY W ANALIZIE CHEMICZNEJ

Porfiryny i metaloporfiryny w analizie chemicznej odgrywają dwie zasadnicze role:

- jako odczynnik analityczny – ze względu na swoje właściwości spektroskopowe i chromoforowe oraz zdolność tworzenia kompleksów z metalami i rozbudowaną koordynacją aksjalną;
- jako analit – ze względu na istotne funkcje biologiczne są przedmiotem zainteresowania analityki klinicznej i środowiskowej.

Jednocześnie, w obu wymienionych rodzajach pomiarów, przy zastosowaniu tej samej metody analitycznej wykorzystywane są identyczne właściwości fizykochemiczne. Dlatego też opis roli porfiryki i metaloporfiryki w analizie chemicznej zostanie podzielony wg stosowanych metod analitycznych, natomiast w ramach opisu metody zostaną wyodrębnione obie funkcje.

3.1. SPEKTROFOTOMETRIA UV-VIS

Charakterystyczną cechą porfiryn i metaloporfiryn jest obecność silnego pasma absorpcji (pasma Soreta) w zakresie długości fal 400–500 nm, o wysokim molowym współczynniku absorpcji ϵ , osiągającym wartości rzędu $1\text{--}6 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$. Właściwość ta pozwala na analizę spektrofotometryczną porfiryn i metaloporfiryn na poziomie stężeń $10^{-8}\text{--}10^{-9} \text{ mol/dm}^3$. Dodatkowo, w widmie absorpcyjnym można wyróżnić tzw. pasmo Q – w zakresie 500–650 nm, gdzie znajdują się cztery pasma absorpcji dla porfiryn lub dwa pasma absorpcji, charakterystyczne dla metaloporfiryn. Intensywność absorpcji w paśmie Q jest niższa, rzędu $10^3\text{--}10^4 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$ i rzadko bywa wykorzystywana do oznaczeń.

Ze względu na wysokie molowe współczynniki absorpcji porfiryny znalazły zastosowanie jako odczynniki chromoforowe w oznaczaniu jonów metali. Jednak z powodu słabej kinetyki reakcji oraz częściowego nakładania się sygnałów porfiryny i metalokompleksów w widmie UV-VIS nie były często stosowane jako odczynnik barwny [37]. Praktycznie we wszystkich przypadkach konieczne było stosowanie dodatkowych czynników, przyspieszających reakcję. W tym celu do roztworu dodawano jony metali o dużym promieniu jonowym, tworzące wysokoreaktywne heterokompleksy SAT, substancje o rozbudowanej strukturze *p*-elektronowej oraz substancje redukujące; często wykorzystywano jednocześnie dwa lub więcej czynników. Przyspieszenie reakcji tworzenia kompleksów metaloporfirynowych przez jony Cd(II) lub Pb(II) w obecności imidazolu zostało wykorzystane do spektrofotometrycznego oznaczenia cynku na poziomie stężeń 10^{-7} mol/dm^3 w solach kadmu [38] oraz ołowiu [39], a także oznaczania kobaltu [40]. Oznaczenie Zn na poziomie pojedynczych ng/cm^3 prowadzone w obecności imidazolu [41], zaś Tabata i Tanaka [42] zastosowali 8-hydroksychinolinę w oznaczaniu Mn(II).

W wielu przypadkach do poprawnego oznaczenia ilościowego konieczne było wyeliminowanie nakładania się sygnałów pochodzących od metalokompleksu i wolnej porfiryny. Dla kompleksów trwałych w niskich pH stosowano silne zakwaszenie próbki, powodujące przesunięcie się maksimum absorpcji dla porfiryny w kierunku fal dłuższych. [43–46]. W przypadku metaloporfiryn dysocjujących w środowisku kwaśnym, możliwości usuwania interferencji ograniczają się do stosowania *N*-podstawionych metaloporfiryn [47], których pasma absorpcji są znacznie przesunięte w stosunku do pasm absorpcji analizowanych metalokompleksów. Podobny efekt uzyskuje się stosując kompleksowanie nadmiaru odczynnika jonami metalu, którego pasmo absorpcji jest możliwie najbardziej odległe od sygnału analitu [21].

Odmianą od opisanych powyżej koncepcję przyspieszania reakcji Zn(II) z TCPP z jednoczesną eliminacją interferencji pochodzących od wolnej porfiryny zaproponowano w pracy [48], dodając porfirynę w postaci kompleksu z jonami ołowiu. Zachodząca reakcja wymiany, będąca najszybszym procesem w ciągu reakcji opisujących zastosowanie kompleksu SAT, pozwoliła na ilościowe wytworzenie kompleksu w czasie poniżej 1 min. a dzięki znacznej różnicy pomiędzy maksimami

absorpcji kompleksów ZnTCCP i PbTCCP nie występowały interferencje pochodzące od odczynnika.

Porfiryny i metaloporfiryny są często wykorzystywane jako chromofory w oznaczeniach innych niż jony metali związków chemicznych. Najczęściej wykorzystywana jest zdolność do przyłączania ligandów aksjalnych, powodująca powstanie efektu batochromowego. Zjawisko to wykorzystano do oznaczania albuminy [49–50], aminokwasów [51], cyjanków [52–53] i jonu azotanowego(V) [54]. Unieruchomione porfiryny znalazły zastosowanie jako substancje umożliwiające optyczną detekcję i oznaczanie stężeń gazów [55–57].

Ciekawą koncepcję, którą można zaliczyć do metod spektrofotometrycznych, zaprezentowali Suslick i Rakow [58,59]. Do konstrukcji „kolorymetrycznego nosa”, wrażliwego na kilkanaście rodzajów gazów i par, zastosowali matrycę, skonstruowaną z metaloporfiryn osadzonych na wypełnieniu oktadecylsilanolowym. Zmiany barwy pod wpływem reakcji z gazami były analizowane za pomocą płaskiego skanera i oprogramowania do analizy obrazów. Matryca, zawierająca 25 różnych metaloporfiryn powalała na ilościowe oznaczenie 16 różnych związków w zakresie ich stężeń $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – mg/dm^3 . Możliwe było rozróżnienie kolejnych analogów alifatycznych, a dla tego samego wzoru ogólnego związku także izomerów podstawienia oraz form łańcuchowych i cyklicznych.

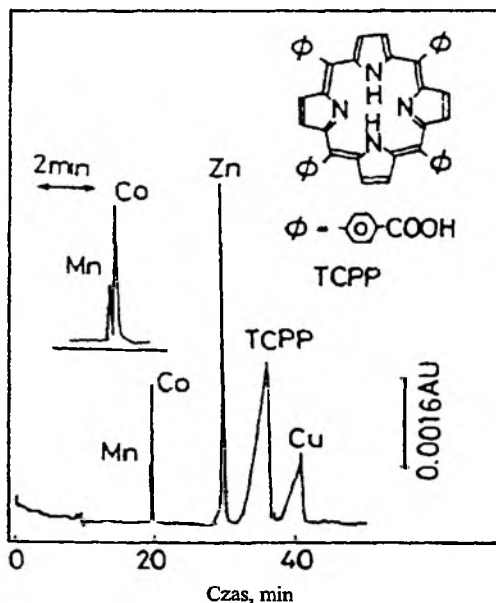
Możliwe jest także pośrednie oznaczanie substancji, które – jak opisano wcześniej – wpływają na szybkość reakcji tworzenia metaloporfiryn, poprzez analizę zmian szybkości tworzenia kompleksów metaloporfirynowych w funkcji stężenia [10, 47, 60, 61] np. Bartocci i wsp.[10] wykorzystali wpływ jonów Cd(II) na reakcję kompleksowania Mn(II) z CPI do oznaczania stężenia kadmu, a do oznaczania ołowiu w wodzie deszczowej wykorzystano zmiany szybkości reakcji kompleksowania Mn(II) z TSPP pod wpływem ołowiu zawartego w próbce [61]. Tabata i Morita [28] zastosowali redukcję kwasem askorbinowym jonu Cu(II) do oznaczania tego reduktora w próbkach krwi, moczu oraz ekstraktach herbaty.

Porfiryny, po wzbudzeniu promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu 400–500nm, wykazują intensywną fluorescencję przy długości fali ok. 640 nm. Zjawisko fluorescencji znajduje zastosowanie w oznaczaniu innych związków chemicznych, wykazujących tendencję do zmniejszania fluorescencji porfiryny [50,62]. Obniżenie fluorescencji TSPP po reakcji z albuminą wykorzystali Nakamura i Igarashi [50] do oznaczania zawartości albuminy w próbkach klinicznych z granicą detekcji $0,05 \mu\text{g}/\text{ml}$, około dwukrotnie lepszą od standardowej metody spektrofotometrycznej. Do oznaczania kwasów nukleinowych Nakamiura i Igarashi [63] wykorzystali ciekawą właściwość dwóch porfiryn, TTMAPP i TSPP, polegającą na wzajemnym znoszeniu fluorescencji w efekcie reakcji agregacji. Pod wpływem kwasów nukleinowych, inhibitujących reakcję agregacji, pojawiało się podwójnie wzmocnione pasmo fluorescencji, pozwalające na uzyskanie bardzo niskiej granicy wykrywalności, wynoszącej $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Detekcja chemiluminescencyjna z wykorzystaniem porfiryn znalazła zastosowanie w konstrukcji układów do oznaczania nadtlenu wodoru [64] i adrenaliny [65].

3.2. ELEKTROFOREZA KAPILARNA

Porfiryny i ich kompleksy odgrywają istotną rolę w rozdzieleniach elektroforetycznych ze względu na istotne praktyczne zastosowania wyników analiz. Rozdzielenie i ilościowe oznaczenie porfiryn i ich prekursorów w moczu jest stosowane do diagnozowania różnych typów porfirii [66], monitorowania procesów produkcji i stosowania, opartych o porfiryny, substancji fotouczulających [67]. Właściwości koordynacyjne metaloporfiryn znajdują zastosowanie w modyfikacjach kapilar porfirydami w rozdzieleniach elektroforetycznych aminokwasów i polipeptydów [68], a dzięki dobrym właściwościom spektrofotometrycznym mogą stanowić grupę substancji derywatyżujących, eliminujących ograniczenia detektora UV-VIS w elektroforezie kapilarnej, wywołane krótszą drogą optyczną [69].

Mimo uzyskania rozdzielania elektroforetycznego metaloporfiryn o stężeniach 10^{-5} – 10^{-7} mol/dm³, w części prac można zaobserwować znaczące obniżenie jakości rozdzielania spowodowane efektami rozmycia czołowego lub tyłowego sygnałów [70–72]. Podobne efekty są obserwowane w rozdzieleniach chlorofili metodą elektroforezy kapilarnej [73]. Wyjaśnieniem tego zjawiska są tendencje metaloporfiryn do tworzenia agregatów [74] lub silne zjawisko elektrodyspersji spowodowane znacznymi różnicami w ruchliwości elektroforetycznej między próbką a elektrolitem podstawowym. Negatywne efekty zostały usunięte przez dodatek cyklodekstryn do elektrolitu podstawowego [75], tworzących kompleksy inkluzyjne z porfirydami [76, 77]. Zapobiega to agregacji oraz zwiększa wypadkową prędkość migracji, redukując asymetrię sygnałów.



Rysunek 4. Rozdzielenie elektroforetyczne jonów metali jako kompleksów z TCPP [70]

Obszerną pracę dotyczącą rozdzielania izomerów TMPyP oraz kompleksów metaloporfirynowych przedstawili Dixon i wsp. [78]. Autorzy wykazali, że rozdzielanie elektroforetyczne porfiryn jest procesem niezbyt skomplikowanym analitycznie o ile występują różnice w podstawnikach układu porfinowego. Dowodem jest rozdzielenie atropoizomerów TMPyP(2) – związków identycznych co do masy i ładunku a różniących się jedynie orientacją podstawnika *N*-metylo-2-pirydylowego. Jako trudniejszy analitycznie problem autorzy wskazali rozdzielanie porfiryn, różniących się nieznacznie rodzajem skompleksowanego jonu centralnego. Rozdzielanie kompleksów metaloporfirynowych Cu, Pd, Zn, V, Fe, Mn, Co i Sn było związane z badaniem wpływu masy molowej, ładunku całkowitego oraz geometrii kompleksu. Mimo prób optymalizacji nie było możliwe rozdzielenie kompleksów do linii podstawowej. Autorzy próbowali wskazać korelację między kolejnością pojawiania się sygnałów a liczbą koordynacyjną jonu metalu, ładunkiem kompleksu i masą molową. Jednak we wszystkich przypadkach uzyskana korelacja była słaba, co sugeruje istnienie innych czynników, wywierających wpływ na proces elektroforetyczny.

Elektroforeza kapilarna znalazła zastosowanie w analizie klinicznej, szczególnie związanej z diagnostyką porfirii. Rutynowe oznaczenia poziomu porfiryn i ich metabolitów w moczu, wykonywane metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej [79] mogą być zastąpione rozdzielaniem elektroforetycznym z detekcją spektrofotometryczną lub z detekcją fluorescencyjną przy wzbudzeniu w paśmie Soreta i detekcji przy 550 nm. Zastosowanie detekcji fluorescencyjnej obniżyło granicę oznaczalności o około 10 razy [80].

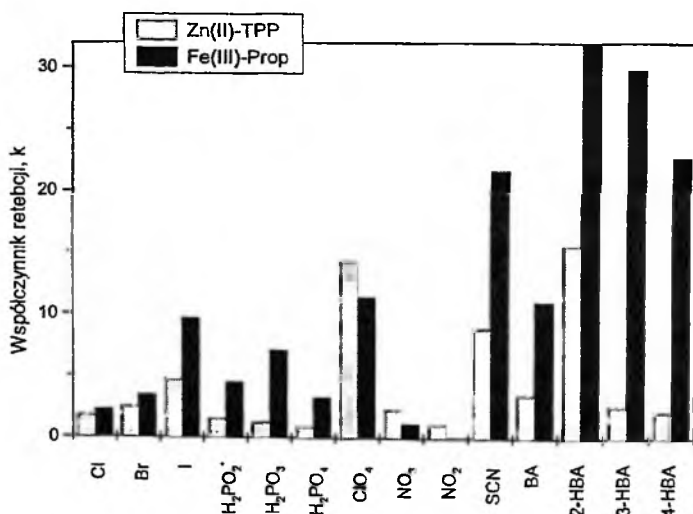
Hybrydowy charakter techniki elektrochromatografii, wykorzystującej do rozdzielania zjawiska elektrokinetyczne i chromatograficzne sprawił, że ze względu na powinowactwo metaloporfiryn do związków o rozbudowanej strukturze *p*-elektro nowej, wykorzystywane w HPLC [81], podjęto próby zastosowania porfiryn jako modyfikatorów powierzchni kapilary w rozdzielaniach elektroforetycznych aminokwasów i kwasów karboksylowych [82–85]. Zastosowanie modyfikacji kapilary Rh(III) TPP(*m*-OPh)₄OAc [84] zwiększyło efektywność rozdzielania 17 analizowanych aminokwasów przy znaczącej poprawie kształtu sygnału i granicy oznaczalności. Obecność jonu Rh(III) w strukturze porfiryny poprawiała zdolność rozdzielczą układu dzięki oddziaływaniom aminokwasów, jako ligandów aksjalnych, z metaloporfiryną. Ci sami autorzy [86] zbadali siedem porfiryn i metaloporfiryn jako modyfikatory powierzchni kapilary w rozdzielaniu oktapeptydów wyodrębnionych z ludzkiej insuliny. We wszystkich przypadkach modyfikacja powodowała zmniejszenie przepływu elektroosmotycznego w porównaniu do niemodyfikowanej kapilary a najlepsza rozdzielczość występowała dla modyfikacji Ni(II)TPP(*m*-OPh)₄.

3.3. CHROMATOGRAFIA CIECZOWA

Porfiryny znalazły zastosowanie w wysokosprawnej chromatografii cieczowej jako substancje derywatyizujące w rozdzieleniach jonów metali oraz modyfikatory faz stacjonarnych w analizie chromatograficznej substancji o dużym powinowactwie do porfiryn.

Zastosowania chromatograficzne porfiryn w rozdzielaniu i oznaczaniu jonów metali można podzielić na dwie grupy: (i) rozdzielanie kompleksów jonu metalu z różnymi porfirynami, (ii) rozdzielanie kompleksów metaloporfirynowych ze względu na atom centralny. Jednak problemy, związane ze słabą kinetyką tworzenia kompleksów spowodowały, że praktycznych zastosowań HPLC do oznaczania jonów metali jest niewiele, a jedynie kilka wykorzystano do analizy próbek rzeczywistych [87].

Znacznie częściej w metodach chromatograficznych było wykorzystywane powinowactwo porfiryn i metaloporfiryn do związków chemicznych o rozbudowanej strukturze *p*-elektronowej lub wykazujących koordynacyjne oddziaływania z jonem centralnym. Porfiryne fazy stacjonarne były wykorzystywane w rozdzielaniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i fulerenów, gdzie decydującymi o skutecznym rozdzielaniu oddziaływaniami były oddziaływania π - π oraz wzajemne układy konformacyjne porfiryny i badanych cząstek [88]. Połączenie oddziaływań między zdelokalizowanymi elektronami oraz koordynacji centrów metalicznych porfiryn znalazło zastosowanie w rozdzielaniu aminokwasów [89] i peptydów [81] oraz w chromatografii powinowactwa z unieruchomionymi jonami metali [90].



Rysunek 5. Porównanie wartości współczynników retencji anionów dla kolumny Fe(III)-ProP oraz Zn(II)-TPP, eluent 0,01 mol/l CH₃COOH, pH 3,1 [90]

Fazy stacjonarne z unieruchomionym na żelu krzemionkowym kompleksem Fe(III) z protoporfiryną oraz Zn(II) z tetrafenylporfiryką wykorzystano do rozdzielania anionów [90]. Wartości współczynników retencji dla fazy stacjonarnej zawierającej kompleksy Fe(III)-ProP były w większości wyższe niż dla Zn(II)-TPP (Rys. 5). Jest to zgodne z wartościami stałych trwałości odpowiednich kompleksów jon metalu – analit. Dominującym oddziaływaniem w przypadku anionów nieorganicznych były oddziaływania koordynacyjne, choć w przypadku kolumny zawierającej kompleks Fe(III) możliwym oddziaływaniem jest również wymiana jonowa. Znacznie dłuższe czasy retencji obserwowane dla anionów, mających w swej strukturze układy π -elektronowe, świadczą o silnych i specyficznych oddziaływaniach pomiędzy pierścieniem aromatycznym analitu a makrocyklicznym układem porfiryryny.

3.4. METODY ELEKTROANALITYCZNE

Właściwości elektrodonorowe i elektroakceptorowe porfiryryn powodują, że są one stosowane powszechnie w elektrochemii z wykorzystaniem różnych technik pomiarowych. Wchodzą w skład membran elektrod jonoselektywnych i czujników w pomiarach woltamperometrycznych oraz są stosowane w bioczujnikach elektrochemicznych.

W konstrukcji elektrod jonoselektywnych czułych na aniony wykorzystuje się oddziaływania koordynacyjne lub jonowymienne pomiędzy porfiryryną lub metaloporfiryryną a danym anionem. Porfiryryny, jako składniki membran elektrod jonoselektywnych były wykorzystywane do oznaczania anionów nieorganicznych: chlorkowych, jodkowych, fluorkowych i azotynowych i wykazywały odmienne właściwości niż elektrody zawierające jako substancje elektroaktywne czwartorzędowe sole amoniowe, których selektywność zmienia się wg tzw. szeregu Hofmeistera [91].

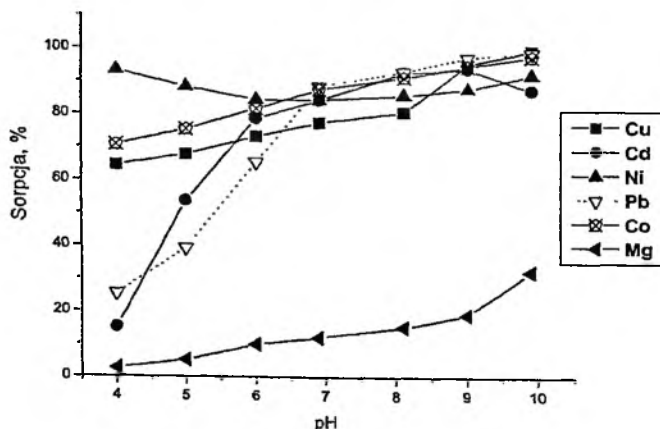
Czujniki woltamperometryczne z porfiryrynami unieruchomionymi na powierzchni elektrody były stosowane do oznaczania tlenu, tlenków azotu, jonów metali dwuwartościowych, alkoholi, neuroprzekaźników oraz DNA. Szerokie spektrum dostępnych porfiryryn i metaloporfiryryn oraz łatwa modyfikacja elektrod porfiryrynami spowodowały, że pojawiły się, podobnie jak w przypadku spektrofotometrii, matryce elektrod zmodyfikowanych porfiryrynami. Ze względu na wysoką wrażliwość na związki chemiczne wyczuwane przez ludzkie zmysły smaku i zapachu, matryce elektrod modyfikowanych porfiryrynami znalazły zastosowanie jako „elektroniczne zmysły” do analizy produktów żywnościowych. Porfiryrynowy „elektroniczny zmysł smaku” i „elektroniczny nos” zastosowali DiNatale i wsp. [92] do analizy smaku i zapachu oraz rozróżniania czerwonych win. „Elektroniczny zmysł smaku”, rozróżniający pięć podstawowych smaków, oparty o elektrody zmodyfikowane: Mn(TMHP)Cl, Fe(TMHP)Cl, CoTMHP, NiTMHP, H₂TMHP, skonstruowali Paolesse i wsp. [93]. „Elektroniczny nos” skonstruowany z elektrod zmodyfikowanych kompleksami jonów metali z TPP [94] był wykorzystany do bezinwazyjnej

diagnostyki raka płuc, opartej o wykrywanie obecności w wydychanym powietrzu specyficznych dla nowotworów płuc alkanów i związków aromatycznych. Szersze omówienie zastosowań systemów czujników opartych o elektrody modyfikowane porfirynami zaprezentowali D'Amico i wsp. [95].

Czujniki woltamperometryczne zawierające porfiryny znajdują zastosowanie nie tylko w analizie chemicznej ale również jako układy modelowe do badania procesów biochemicznych, związanych z transportem i magazynowaniem tlenu oraz oddziaływaniem toksycznym niektórych związków chemicznych.

3.5. SORBENTY MODYFIKOWANE PORFIRYNAMI

Udana synteza silikażelu zmodyfikowanego karboksyfenyloporfiryną [96] spowodowała wzrost zainteresowania możliwościami chemicznego lub fizykochemicznego unieruchamiania porfiryn i metaloporfiryn na fazie stałej. Silikażel zmodyfikowany karboksyfenyloporfiryną zastosowano do ekstrakcji jonów metali do fazy stałej [97–98]. Sorbent ten charakteryzował się szczególnie wysoką efektywnością i dobrą kinetyką sorpcji jonów wanadu i molibdenu w szerokim zakresie pH. Jednak ze względu na hydrolizę w środowisku kwaśnym wiązania peptydowego łączącego silikażel z porfiryną, wymycie zaadsorbowanych jonów metali nie było możliwe bez zniszczenia modyfikacji. W przypadku zastosowania modyfikacji fizykochemicznej i zmianie matrycy na polimer diwinylobenzenowy możliwa była ilościowa elucja jonów metali kwasami mineralnymi [99, 100]. Efektywność sorpcji wybranych jonów metali na sorbencie zmodyfikowanym tetrakarboksyfenyloporfiryną w funkcji pH przedstawiono na rys.6. Niewielkie powinowactwo jonów Mg(II) oraz Ca(II), niezależnie od stosowanego sposobu modyfikacji sorbentu, jest istotne z punktu widzenia zastosowań praktycznych do zateżnienia i oddzielania jonów metali w próbkach o bogatej matrycy mineralnej.



Rysunek 6. Efektywność sorpcji jonów metali na sorbencie Amberlit IRA-904 zmodyfikowanym TCPP

Matryce polimerowe zmodyfikowane chemicznie TCPP zostały wykorzystane do ekstrakcji do fazy stałej fenoli i chlorofenoli z próbek wód [101]. Owens i wsp. [102] zastosowali sorbent silikażelowy zmodyfikowany kompleksami kobaltu z TPP lub ftalocyjaniną do usuwania NO ze strumienia gazów. Jednak z powodu dimeryzacji przy wzroście stężenia metalokompleksu efektywność oczyszczania znacznie spadała.

Silikażel oraz anionit polimeryczny zmodyfikowany fizykochemicznie Co(III)TSPP wykazywały identyczne zdolności do przyspieszania reakcji utlenienia kwasu askorbinowego jak oksydaza askorbinowa, odpowiedzialna za utlenienie kwasu askorbinowego w procesach biochemicznych. Właściwość ta została wykorzystana do oznaczania kwasu askorbinowego oraz do usuwania interferującego kwasu askorbinowego w analizie próbek klinicznych [103]. Podobne właściwości biomimetyczne wobec oksydazy glutationowej wykazywał kompleks Co(III)TCPP unieruchomiony na silikażelu lub anionicie i posłużył jako stały katalizator w oznaczeniach glutationu [104].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE:

- [1] A. Stern, G. Klebs, *Ann. Chem.*, 1932, **91**, 500.
- [2] M.R.M. Domingues, M. Graca Santana-Marques, A.J. Ferrer-Correira, *Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc.*, 1997, **165/166**, 551.
- [3] A. Dokkukali, A. Saoiabi, A. Zrineh, H. Hamad, M. Ferhat, J.M. Barbe, R. Guillard, *Fuel*, 2002, **81**, 467.
- [4] J.W. Buchler [w:] *Porphyryns and Metalloporphyrins*, K.M. Smith red., Elsevier, Amsterdam 1975 s. 157–174.
- [5] P. Hambright, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2987.
- [6] R. Giovanetti, V. Bartocci, S. Ferraro, M. Gusteri, P. Passamonti, *Talanta* 1995, **42**, 1913.
- [7] J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 976.
- [8] J. Arnold, D. Dawson, C. Hofman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2707.
- [9] H. Brand, J. Arnold, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 137.
- [10] V. Bartocci, R. Giovanetti, E. Carsetti, *J. Porph. Phtalocyanines*, 1998, **2**, 139.
- [11] S. Haye, P. Hambright, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4777.
- [12] Z. Li, Z. Zhu, T. Jan, J. Pan, *Analyst*, 1999, **124**, 1227.
- [13] N. Nahar, M. Tabata, *J. Porph. Phtalocyanines*, 1998, **2**, 397.
- [14] M. Tabata, K. Ozutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1438.
- [15] M. Hudson, K. Smith, *Tetrahedron*, 1975, **31**, 3977.
- [16] K.M. Smith [w:] *Porphyryns and Metalloporphyrins*, K.M. Smith red., Elsevier, Amsterdam 1975, s. 20–24.
- [17] M. Tabata, M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 203.
- [18] S. Funahashi, Y. Inada, M. Inamo, *Anal. Sci.*, 2001, **17**, 917.
- [19] Y. Inada, Y. Sugimoto, Y. Nakano, Y. Itoh, S. Funahashi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5519.
- [20] Y. Inada, Y. Nakano, M. Inamo, M. Nomura, S. Funahashi, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4793.
- [21] M. Tabata, M. Tanaka, *Trends Anal. Chem.*, 1991, **10**, 126.
- [22] K. Kawamura, S. Igarashi, T. Yotsuyanagi, *Anal. Sci.*, 1988, **4**, 175.

- [23] M. Inamo, A. Tomita, Y. Inagaki, N. Asano, K. Suenaga, M. Tabata, S. Funahasi, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **256**, 77.
- [24] G. Marnardashvili, B. Berezin, *J. Molecular. Liq.*, 2001, **91**, 185.
- [25] M. Tabata, K. Kaneko, *Analyst*, 1991, **116**, 1185.
- [26] D. Lavallee, O. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4707.
- [27] M. Tanaka, *Pure & Appl. Chem.*, 1983, **55**, 151.
- [28] M. Tabata, H. Morita, *Talanta*, 1997, **44**, 151.
- [29] M. Tabata, I. Nishimoto, A. Ogata, T. Kusano, N. Nahar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 673.
- [30] P. Hambright, E. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 1979, **9**, 1757.
- [31] R. Richard, K. Hammons, M. Joe, G. Miskelly, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1940.
- [32] S. Bailey, P. Hambright, *J. Porph. Phtalocyanines*, 2001, **5**, 829.
- [33] S. Bailey, P. Hambright, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **344**, 43.
- [34] T. Sutter, P. Hambright, *J. Coord. Chem.*, 1993, **39**, 317.
- [35] M. Bain-Ackerman, D. Lavallee, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3358.
- [36] Y. Inada, T. Yamaguchi, H. Satoh, S. Funahashi, *Inorg. React. Mech.*, 2000, **2**, 277.
- [37] M. Biesaga, K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz, *Talanta*, 2000, **51**, 209.
- [38] H. Ishi, H. Tsuchiai, *Anal. Sci.*, 1987, **3**, 229.
- [39] M. Tabata, N. Kajihara, *Anal. Sci.*, 1989, **5**, 719.
- [40] S. Igarashi, T. Aihara, T. Yotsuyanagi, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **323**, 63.
- [41] X. Peng, Q. Mao, J. Cheng, *Huaxue Fence*, 1992, **28**, 170.
- [42] M. Tabata, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1983, 1955.
- [43] H. Ishi, H. Koh, T. Mizogushi, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **101**, 423.
- [44] H. Watanabe, H. Ohmori, *Talanta*, 1981, **28**, 774.
- [45] J. Itoh, T. Yotsuyanagi, K. Aomura, *Anal. Chim. Acta*, 1975, **74**, 53.
- [46] H. Ishi, H. Koh, *Talanta*, 1977, **24**, 417.
- [47] M. Tabata, M. Tanaka, *Microchim. Acta*, 1982, 149.
- [48] K. Kilian, K. Pyrzyńska, *Talanta*, 2003, **63**, 669.
- [49] S. Igarashi, K. Takahata, J. Nakamura, T. Sudo, *Bunseki Kagaku*, 1997, **46**, 995.
- [50] J. Nakamura, S. Igarashi, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 981.
- [51] M.A. Awawdeh, J.A. Legako, H.J. Harmon, *Sensors Actuators B*, 2003, **91**, 227.
- [52] J.A. Legako, B.J. White, H.J. Harmon, *Sensors Actuators B*, 2003, **91**, 128.
- [53] H. Ishi, K. Kohata, *Talanta*, 1991, **38**, 511.
- [54] T. Kawakami, S. Igarashi, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **333**, 175.
- [55] I. Leray, M.C. Vernieres, R. Loucif-Saibi, C. Bied-Charreton, J. Faure, *Sensors Actuators B*, 1996, **37**, 67.
- [56] I. Leray, M.C. Vernieres, C. Bied-Charreton, *Sensors Actuators B*, 1999, **54**, 243.
- [57] M.G. Baron, R. Narayanaswamy, S.C. Thorpe, *Sensors Actuators B*, 1996, **34**, 511.
- [58] N.A. Rakow, K.S. Suslick, *Nature*, 2000, **406**, 710.
- [59] K.S. Suslick, N.A. Rakow, [w:] *Artificial Chemical Sensing*, J.R. Stetter, W.R. Pensrose red., Electrochemical Society, Pennington NY 2001, s. 8–14.
- [60] R. Giovanetti, V. Bartocci, *Talanta*, 1998, **46**, 977.
- [61] M. Tabata, *Analyst*, 1987, **112**, 141.
- [62] X. Zhang, Z. Li, C. Guo, S. Chen, G. Shen, R. Yu, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **439**, 65.
- [63] J. Nakamura, S. Igarashi, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 2453.
- [64] B. Li, Z. Zhang, L. Zhao, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **445**, 161.
- [65] A. Kuniyoshi, K. Halla, T. Suzuki, A. Masuda, M. Yamada, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 673.
- [66] F. Weinberger, E. Sapp, S. Moring, *J. Chromatogr.*, 1990, **516**, 272.

- [67] J.J. Schuitmaker, P. Baas, H.L. van Leengoed, F.W. van der Meulen, W.M. Star, N. van Zandwijk, *J. Photochem. Photobiol. B*, 1996, **34**, 3.
- [68] J. Charvatova, V. Kasicka, V. Kral, Z. Deyl, *J. Chromatogr. B*, 2002, **770**, 165.
- [69] A.R. Timerbaev, W. Buchberger, *J. Chromatogr. A*, 1999, **834**, 117.
- [70] T. Saitoh, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, *Anal. Sci.*, 1991, **7**, 495.
- [71] K.L. Ackley, D.A. Day, J.A. Caruso, *J. Chromatogr. A*, 2000, **888**, 293.
- [72] C. Kyiohara, K. Saitoh, N. Suzuki, *J. Chromatogr.*, 1993, **646**, 397.
- [73] K. Saitoh, H. Kato, N. Terame, *J. Chromatogr.*, 1994, **687**, 149.
- [74] R. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff, E. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2606.
- [75] P. Andrighetto, T. Carofiglio, R. Fornasier, U. Tonellato, *Electrophoresis*, 2000, **21**, 619.
- [76] R. Yang, K. Li, K. Wang, F. Liu, N. Li, F. Zhao, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **469**, 285.
- [77] P. Kubat, J. Mosinger, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, **96**, 93.
- [78] D.W. Dixon, G. Pu, H. Wojtowicz, *J. Chromatogr. A*, 1998, **802**, 367.
- [79] A. Henschen, K.P. Hupe, F. Lottspeich, W. Voelter, *HPLC in Biochemistry*, VCH, Weinheim 1985.
- [80] F. Weinberger, E. Sapp, S. Moring, *J. Chromatogr.*, 1990, **516**, 272.
- [81] M. Biesaga, J. Orska, D. Fiertek, J. Izdebski, M. Trojanowicz, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 160.
- [82] J. Charvatova, V. Kasicka, V. Kral, Z. Deyl, *J. Chromatogr. B*, 2002, **770**, 165.
- [83] J. Charvatova, V. Kasicka, Z. Deyl, V. Kral, *J. Chromatogr. A*, 2003, **990**, 111.
- [84] J. Charvatova, V. Kasicka, Z. Deyl, V. Kral, *J. Chromatogr. A*, 2003, **990**, 159.
- [85] J. Charvatova, V. Kasicka, V. Kral, Z. Deyl, *J. Chromatogr. B*, 2002, **770**, 155.
- [86] J. Charvatova, V. Kasicka, T. Barth, V. Kral, I. Miksik, Z. Deyl, *J. Chromatogr. A*, 2003, **1009**, 73.
- [87] Z. Shi, C. Fu, *Talanta*, 1997, **44**, 593.
- [88] S. Chen, U. Ruedel, M.E. Meyerhoff, *J. Chromatogr. A*, 1999, **859**, 121.
- [89] M. Biesaga, J. Orska, M. Trojanowicz, *Chem. Anal. Warsaw*, 1998, **43**, 647.
- [90] M. Biesaga, E. Stolarczyk, K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz, *Anal. Sci.*, 2002, **18**, 151.
- [91] Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion Selective Electrodes*, CRC Press, Boca Raton 1990.
- [92] C. DiNatale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudinskaja, Y. Vlasov, *Sensors Actuators B*, 2000, **69**, 342.
- [93] R. Paolesse, C. DiNatale, M. Burgio, E. Martinelli, E. Mazzone, G. Palleschi, A. D'Amico, *Sensors Actuators B*, 2003, **95**, 400.
- [94] C. DiNatale, A. Macagnano, E. Martinelli, R. Paolesse, G. D'Arcangelo, C. Roscioni, A. Finazzi-Agro, A. D'Amico, *Biosensors Bioelectronics*, 2003, **18**, 1209.
- [95] A. D'Amico, C. DiNatale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, *Sensors Actuators B*, 2000, **65**, 209.
- [96] C.E. Kibbey, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2189.
- [97] K. Pyrzyńska, M. Sadowska, M. Trojanowicz, *Solvent. Extr. Ion. Ex.*, 1999, **17**, 1355.
- [98] K. Pyrzyńska, Z. Jońca, *Anal. Lett.*, 2000, **33**, 1441.
- [99] K. Kilian, K. Pyrzyńska, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 1076.
- [100] K. Pyrzyńska, K. Kilian, *Chem. Anal. Warsaw*, 2002, **47**, 439.
- [101] D.G. Kim, M.W. Jung, I.R. Paeng, J.S. Rhee, K. Paeng, *Microchem. J.*, 1999, **63**, 134.
- [102] J.W. Owens, M. Perry, D.W. Seybert, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **277**, 1.
- [103] A. Iwado, M. Mifune, R. Harada, H. Akizawa, N. Motohashi, Y. Saito, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **283**, 44.
- [104] M. Mifune, R. Harada, A. Iwado, N. Motohashi, Y. Saito, *Talanta*, 1998, **46**, 1583.

**JAKOŚĆ WYNIKÓW ANALITYCZNYCH
W ŚLADOWEJ ANALIZIE NIEORGANICZNEJ**
THE QUALITY OF ANALYTIC MEASUREMENT
RESULTS IN INORGANIC TRACE ANALYSIS

Krystyna Srogi, Mariusz Minkina*

*Instytut Chemii Nieorganicznej,
ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice*

**Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Śląska,
ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice*

Abstract

Wprowadzenie

1. Wiarygodność wyników pomiarowych
2. System kontroli i zapewnienia jakości
 - 2.1. Wewnętrzna kontrola jakości wyników analitycznych
 - 2.1.1. Certyfikowane materiały odniesienia
 - 2.1.2. Certyfikowane materiały odniesienia i ich rola w zapewnieniu poprawności metody pomiarowej
 - 2.2. Międzylaboratoryjne zapewnienie jakości wyników analitycznych
3. Praktyczne metody sprawdzania wiarygodności wyników analizy

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Wykaz skrótów i akronimów

Dr Krystyna Srogi jest absolwentem Wydziału Analityki Medycznej Śląskiej Akademii Medycznej w Sosnowcu. W latach 1996–2002 była uczestnikiem studiów doktoranckich na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach, zakończonych rozprawą doktorską nt. absorpcyjnej spektrometrii atomowej i pulsowej polarografii różnicowej w analizie produktów i odpadów z przeróbki paliw stałych i w analizie mchów. Kontrolę jakości uzyskiwanych wyników analitycznych przeprowadzono z wykorzystaniem elementów Systemu Kontroli i Zapewnienia Jakości.

Jest współautorem 6 publikacji oraz w kilku doniesień prezentowanych na konferencjach naukowych. Obecnie pracuje w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach.

Dr inż. Mariusz Minkina jest absolwentem Wydziału Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W latach 1995–2000 odbył studia doktoranckie na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Tematem rozprawy doktorskiej były: badania termokinetyczne pirolizy węgla kamiennych i karbonizatów z nich otrzymanych.

Zajmuje się analizą statystyczną z wykorzystaniem metod analizy wielowymiarowej. Jest współautorem 7 publikacji, oraz w kilku doniesień prezentowanych na konferencjach naukowych. Obecnie pracuje w Katedrze Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

ABSTRACT

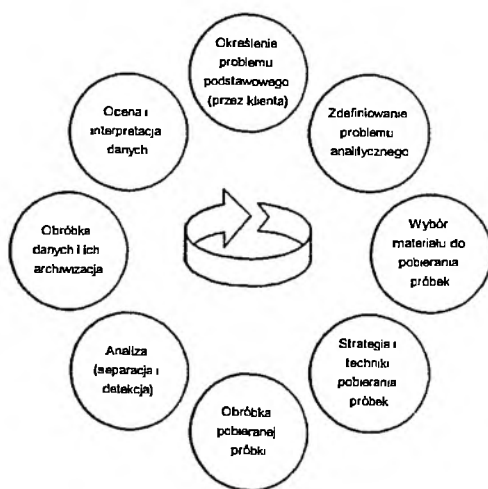
On the base of literature the problems concerning the interlaboratory and interlaboratory systems of quality control and assurance for analytical laboratories were discussed. The special attention was given on the role of certified reference materials (CRMs) in validation methods.

A Certified Reference Material (CRM) is a RM accompanied by a certificate, one or more of whose properties are certified by a procedure that establishes its traceability to an accurate realization of the unit in which the property values are expressed (according to ISO Guide 30).

Certified reference materials fulfill various purposes in laboratories: calibration of equipment, verification of accuracy of results, aids in methods or performance improvement where necessary, daily quality control and achievement of traceability to the basic units. CRMs serve in inorganic trace element as means of transferring measurement quality. When talking about subjects such as certified reference materials and their role in trace analysis, very importance is quality assurance. Quality Assurance (QA) in analytical chemistry is the name denoting the sum of procedures used to ascertain that results of analytical measurements are good enough for their intended purpose. It needs to be understood that QA is composed of two essential components: Quality Control and Quality Assessment. The importance of traceability in this system was also discussed.

WPROWADZENIE

We współczesnym świecie wiele ważnych opinii i rozstrzygnięć zależy od wyników analizy chemicznej. Dotyczy to nie tylko oznaczania makroskładników, ale także pierwiastków i związków występujących w ilościach śladowych w różnych elementach środowiska przyrodniczego lub też materiałach technicznych. Stężenia te muszą być ściśle kontrolowane i utrzymywane na odpowiednim poziomie, często znacznie poniżej części na milion (ppm), czyli mg/kg. Poziom zawartości pierwiastków śladowych ważnych dla życia w tkankach i płynach ustrojowych może stanowić podstawę diagnozy lekarskiej, a także służyć do oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Jeżeli chemia analityczna ma sprostać stawianym jej zadaniom, wyniki oznaczania analitów muszą być wiarygodne a stosowane procedury pomiarowe walidowane. Należy jednak pamiętać, że czułość i dokładność oznaczenia danego pierwiastka zależy nie tylko od wybranej metody analitycznej, ale przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych tego pierwiastka oraz wpływu matrycy na oznaczenie. Zapomina się często, że analiza rozpoczyna się na etapie pobrania reprezentatywnej próbki, po czym następuje faza przygotowania próbki do analizy [1]. Wraz ze wzrostem liczby etapów analizy i jej skomplikowaniem rośnie prawdopodobieństwo popełnienia dodatkowych błędów, zanieczyszczenia próbki, bądź strat analizowanego pierwiastka (np. lotności, adsorpcji) w procesie przygotowania próbki do analizy [2, 3]. Wielkość błędu przy stosowaniu tej samej procedury analitycznej może też zależeć od poziomu zawartości analitu w badanym materiale. Wpływ wywiera również matryca nieorganiczna lub organiczna oraz obecność innych składników określanых ogólnie jako interferenty. Poniżej przedstawiono uogólniony schemat (Rys. 1) metodologii postępowania analitycznego, ujęty jako łańcuch decyzji, akcji i procedur [4–6].



Rysunek 1. Schemat cyklicznego charakteru postępowania analitycznego [18]

W zapewnieniu właściwej kontroli jakości wyników analitycznych, ważną rolę odgrywają materiały odniesienia – RM. Stosowane są głównie do weryfikacji rzetelności stosowanych przyrządów pomiarowych, oraz w określeniu charakterystyki metodyki (walidacji) stosowanej dotychczas w literaturze fachowej pod pojęciem „zakres stosowalności metody” [7]. Materiały odniesienia stosowane w praktyce laboratoryjnej do walidacji procedur można zaliczyć do trzech grup: pierwotne materiały odniesienia (ang. *Primary Reference Materials* – PRM), certyfikowane materiały odniesienia (ang. *Certified Reference Materials* – CRM) i laboratoryjne materiały odniesienia (ang. *Laboratory Reference Materials* – LRM) [8]. Wśród materiałów odniesienia rozróżnia się dodatkowo podział na naturalne materiały odniesienia (ang. *Natural Reference Material* – NRM) i syntetyczne (ang. *Synthetic Reference Material* – SRM) [9]. Dysponowanie przez laboratoria analityczne różnorodnymi materiałami odniesienia umożliwia nie tylko sprawdzenie jakości opracowywanych metod i procedur analitycznych, ale także pozwala na wykrycie błędów systematycznych stosowanych procedur analitycznych. Szczególnie niezbędne w pracy analityka są materiały odniesienia dla oznaczania pierwiastków występujących w stężeniach śladowych i mikrośladowych w złożonych matrycach jak np. w materiałach biologicznych, spożywczych, w glebie [10].

Dodatkowym problemem w dokładnej i nowoczesnej analizie śladowej jest wiarygodność wyników pomiaru. Aby wynik analizy był przydatny do zamierzonego celu, musi być wystarczająco wiarygodny i poprawny, żeby każda decyzja oparta na tym wyniku była podjęta z przekonaniem. Tak, więc parametry sprawności badanej metody analitycznej muszą być zgodne z wymaganiami związanymi z jej zastosowaniem. Pociąga to za sobą konieczność walidacji metodyk analitycznych [11].

1. WIARYGODNOŚĆ WYNIKÓW POMIAROWYCH

Z punktu widzenia oceny dokładności pomiarów żadna wielkość mierzona nie może być określona ściśle, bez popełnienia błędu, którego najczęściej nie znamy. Mimo to model metrologiczny pomiaru powinien uwzględnić możliwie wszystkie zjawiska zachodzące w systemach pomiarowych oraz podczas poszczególnych etapów procesu pomiarowego. Pełna analiza źródeł, przyczyn i wartości błędów, i wynikających z nich niepewności, jest w rzeczywistości bardzo trudna i zawsze przybliżona. Błąd pomiaru, zgodnie z definicją ogólną [12], gdzie „błąd pomiaru to rozbieżność (różnica) między wynikiem pomiaru a wartością lub funkcją przyjętą za stan odniesienia lub wzorzec”, najczęściej nie daje się wyznaczyć jednoznacznie. Należy zdawać sobie sprawę z faktu, iż błędy pomiaru nierozzerwalnie związane są z cyklem pomiarowym określonej wielkości mierzonej. Dlatego koniecznością jest znalezienie sposobu na oszacowanie ich wielkości bądź ich wyeliminowanie.

Niezmiernie istotnym elementem pomiarów chemicznych jest otrzymane poprawnego wyniku ale przede wszystkim umiejętność wykazania, że wynik jest po-

prawny. Według *Międzynarodowego słownika podstawowych i ogólnych terminów metrologii* [12] wartość poprawna (wielkości) (ang. *conventional true value*) to „wartość przypisana wielkości określonej i uznanej, niekiedy umownie, jako wartość znana z wystarczającą do zastosowania niepewnością”.

Kolejnym etapem jest oszacowanie niepewności wyniku analitycznego, obejmującego wszystkie elementy wpływające na wynik a występujące w czasie pomiaru. Zgodnie z [12] niepewność pomiaru to „parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej”. Miarą niepewności jest najczęściej wariancja przypisana otrzymanym wynikom pomiaru lub przedział wartości wewnątrz którego, z określonym prawdopodobieństwem, znajduje się wartość prawdziwa.

Ogólnie rzecz mówiąc, niepewność zajmuje się interpretacją i analizą statystyczną zmiennych losowych jakimi są składowe niepewności wyników pomiarowych. Z dokładnością w pomiarach lub jej brakiem (czyli niedokładnością) [13] związany jest jeszcze jeden termin metrologiczny, a mianowicie niepoprawność. O niepoprawności mówimy zwykle wtedy, gdy wiemy jaki błąd popełniliśmy i potrafimy go skorygować, a niepewność zastosujemy wtedy, gdy potrafimy, co najwyżej, znaleźć przedział wartości, w którym znajdzie się najprawdopodobniej wartość wielkości, którą mierzyliśmy.

Założenie, że pomiarowi może podlegać wartość lub funkcja zdefiniowanej wcześniej właściwości mierzonej wielkości, a wynik pomiaru jest zawsze tylko przybliżeniem lub estymatą tej wartości. Jest on kompleksowy tylko wtedy, gdy jest uzupełniony określeniem przedziału wartości, który można mu w uzasadniony sposób przypisać. Zatem każdy wynik pomiaru objęty jest pewnym obszarem niepewności, znanym z większym lub mniejszym prawdopodobieństwem:

$$\text{Wynik} = \text{wartość średnia} \pm \text{niepewność}$$

Podanie wyniku wraz z niepewnością jest przede wszystkim związane z powszechnie wykorzystywaną normą ISO 17025 [14]. Należy zaznaczyć, iż niepewność zawiera wiele składowych, które wpływają na wynik. Niektóre można wyznaczyć na podstawie rozkładu statystycznego przez badanie odpowiednich serii wyników pomiaru. Są to tzw. składowe obiektywne. Inne składniki i przyczyny niepewności mogą i muszą być oceniane tylko na podstawie doświadczenia analityka, informacji z innych pomiarów i itp., są to tzw. składowe subiektywne [15]. Traktowanie tych składowych niepewności zgodnie z probabilistycznym modelem pomiaru (który wydaje się być naturalną konsekwencją faktu, że sam proces pomiaru i otrzymane wyniki mają charakter losowy), wymaga przypisania pewnej postaci rozkładu gęstości prawdopodobieństwa oszacowanych lub zmierzonych granicom zmian wielkości wpływających, parametrom metrologicznym aparatury i itp. Procedura obliczania niepewności obejmuje bardzo szczegółową analizę stosowanej metody analitycznej, co wiąże się z koniecznością wyboru i oceny różnych czynników wpływających na wynik końcowy [16]. Ten aspekt niepewności zmusza analityka do

oszacowania wpływu ewentualnych czynników zakłócających, a to z kolei jest dobrą podstawą do wyboru odpowiednich kroków celem poprawy parametrów analitycznych stosowanej metody. Dzięki temu możliwe jest podejmowanie odpowiednich działań modyfikujących stosowanej procedury analitycznej. Należy w tym miejscu nadmienić, iż sposób obliczania niepewności metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych, jako najefektywniejszy sposób obliczania niepewności pomiaru w każdej dziedzinie metrologicznej, szczególnie w pomiarach pośrednich, przedstawiony jest w pracach [1, 15, 17].

Jak wspomniano powyżej, wyznaczenie niepewności wyniku wymaga przede wszystkim dobrego poznania stosowanej metody analitycznej oraz czynników wpływających na niepewność. Zgodnie z raportem przedstawionym przez EURACHEM (1995 r) można mówić o następujących źródłach niepewności w przypadku analizy ilościowej [16, 18]:

- błąd w pobieraniu próbki,
- nieilościowy przebieg procesu ekstrakcji / wzbogacania,
- zanieczyszczenie próbki w trakcie pobierania próbek i ich przygotowywania do analizy,
- błąd losowy związany z odczytem wskazań przyrządów analogowych,
- brak świadomości (niedoskonały pomiar wpływu warunków środowiskowych na procedurę analityczną),
 - niepewność przyrządów przeznaczonych do pomiaru masy i objętości,
 - rozdzielczość przyrządów lub granica wykrywalności,
 - wartości przypisane wzorcom pomiarowym i materiałom odniesienia,
 - wartości stałych i innych parametrów otrzymanych ze źródeł zewnętrznych, które są wykorzystywane w obliczeniach,
- przybliżenia i założenia upraszczające wprowadzone do procedury pomiaru,
- błąd przypadkowy i systematyczny.

Wszystkie wymienione czynniki, dla zapewnienia jakości uzyskiwanych wyników pomiarowych, powinny być wykryte, oszacowane i wyeliminowane w odpowiednim programie zabezpieczenia jakości. Tego typu zadanie stanowi wielkie wyzwanie dla analityków, dlatego też analityczną poprawność uzyskiwanych wyników ocenia się / weryfikuje za pomocą Systemu Kontroli i Zapewnienia Jakości [1, 2, 19].

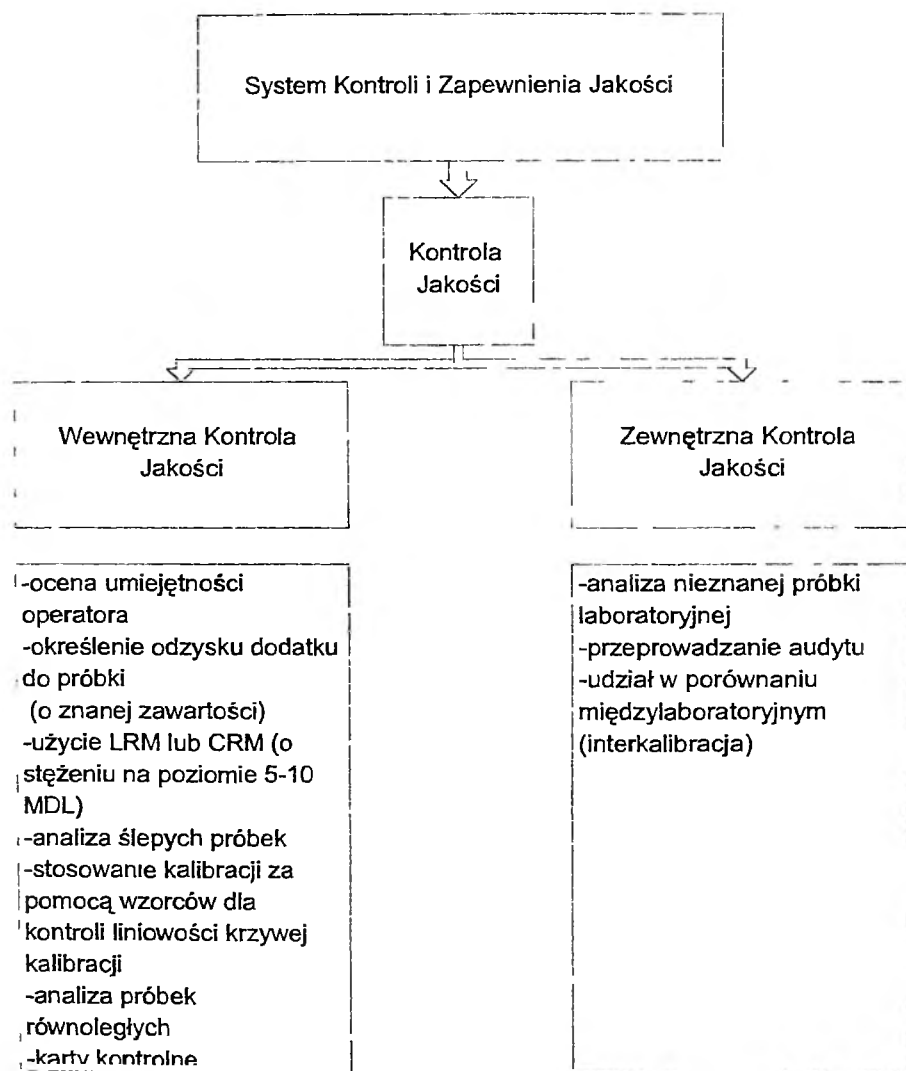
2. SYSTEM KONTROLI I ZAPEWNIENIA JAKOŚCI

Ten kompleksowy system, obejmujący wszystkie zagadnienia, mogące wpływać na jakość wyników pomiarowych, można podzielić na trzy podstawowe składowe:

1. System Jakości (ang. *Quality System* – QC) jest to zbiór działań i procedur analitycznych mających na celu spełnienie wymagań jakości [20].

2. Zapewnienie Jakości (ang. *Quality Assurance*) jest to całość procedur stosowanych w celu spowodowania, aby dane pomiarowe były wystarczająco dobre w odniesieniu do celu, dla którego są przeznaczone.

3. Kontrola Jakości (ang. *Quality Control*) są to działania i sposoby postępowania, opracowane i wdrożone w celu uzyskania pomiarów o żądanej jakości.



Rysunek 2. Elementy Systemu Kontroli i Zapewnienia Jakości wyników analitycznych [4, 8, 18, 22–25]

Kontrola jakości może przybierać różnorodne formy [21], może to być kontrola zarówno w ramach danego laboratorium (wewnętrzna kontrola jakości, wewnętrzna QC), jak i kontrola między danym laboratorium i innymi laboratoriami, między-

laboratoryjne zapewnienie jakości (zewnętrzna kontrola jakości, zewnętrzna QC), Rys. 2 [4, 8, 18, 22–25]. Tylko skonstruowanie takiego kompleksowego systemu zarządzania jakością stwarza szansę poprawnego, w pełni profesjonalnego działania laboratorium [26]. Jednakże stworzenie takiego systemu, opartego o zalecenia i standardy międzynarodowe (np. ISO 17025), jest bardzo trudne i pracochłonne, powinno zaowocować uzyskaniem przez laboratorium wiarygodnych wyników analitycznych. Konieczne jest również, by kontrola i zapewnienie jakości wyników analitycznych obejmowała wszystkie wyżej wymienione etapy procesu analitycznego (Rys. 1). Proces ten musi mieć charakter procesu integralnego, dla którego sprawdzenie zakresu stosowalności metody analitycznej (walidacja) stanowi zaledwie jeden, chociaż bardzo ważny etap [17].

Należy podkreślić, że obecnie funkcjonują trzy systemy zapewnienia jakości pracy laboratoriów analitycznych:

1. dobra praktyka laboratoryjna (ang. *Good Laboratory Practices* GLP); systemy GLP są to pisemne ogólne zasady postępowania i procedury, powszechnie uznane za niezbędne, w celu uzyskiwania w sposób trwały wiarygodnych wyników. Elementami tego systemu są [2, 4]:

- plan działań,
- standardowe procedury postępowania,
- zbieranie danych,
- program zapewnienia jakości,
- wyszkoleni pracownicy,
- archiwum;

2. akredytacja laboratoriów według norm EN 45001 lub ISO Guide 25;

3. akredytacja według norm ISO serii 9000 [17, 26, 27].

Wybór systemu jakości wprowadzanej przez dane laboratorium jest w zasadzie dowolny, choć coraz większą uwagę, związaną z wymogami UE, zwraca się na procedury akredytacji. Akredytacja (ang. *accreditation*) laboratorium jest to formalne uznanie, potwierdzone określonym dokumentem, że laboratorium jest kompetentne do wykonywania określonych badań lub rodzajów badań [1]. Jest oczywiste, że akredytacja powinna być obowiązkowa dla laboratoriów wykonujących rutynowe oznaczenia oraz dla laboratoriów wykonujących analizy, które mogą być podstawą decyzji prawnych, lecz, co należy podkreślić, uzyskanie akredytacji wymaga wysokich kosztów.

Tak więc dobra praktyka laboratoryjna niejako sankcjonuje postępowanie zgodne z wytworzonymi przez lata formami działania każdego analityka, które zawsze miały na celu uzyskanie jak najbardziej poprawnego rezultatu analizy. Jest to jednak niewystarczające, jeśli nie ma prowadzonej ciągłej wewnętrznej i zewnętrznej kontroli jakości [1].

2.1. WEWNĘTRZNA KONTROLA JAKOŚCI WYNIKÓW ANALITYCZNYCH

Wewnętrzna kontrola jakości wyników powinna ujmować w schemat rutynowe czynności kontrolne podejmowane w codziennej pracy analityka w odniesieniu do danego rodzaju badanego materiału i zakresu wykonywanych analiz. Należy podkreślić, iż rodzaj i zakres kontroli jakości analiz w laboratorium zależą będzie m.in. od rodzaju analizy i częstości jej wykonywania, procesu automatyzacji procedury analitycznej oraz stopnia jej trudności. Wewnętrzna kontrola jakości powinna dotyczyć wszystkich etapów każdego procesu analitycznego począwszy od pobrania próbki do badań i jej przygotowanie, przygotowywania odczynników i roztworów, kalibrację aparatury, a skończywszy na analizie statystycznej otrzymanych wyników. Dla wszystkich tych działań powinny być opracowane procedury postępowania.

Wewnątrzlaboratoryjne zapewnienie jakości analiz polega na:

1. Śledzeniu i ocenie precyzji uzyskiwanych wyników, poprzez analizowanie próbek kontrolnych.

W ramach systemu wewnętrznej kontroli jakości wiarygodność uzyskiwanych wyników można potwierdzić poprzez wykonywanie oznaczeń próbek badanych równoległe z próbkami kontrolnymi.

2. Oceny dokładności na drodze:

- porównania uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi dla tej samej próbki przy zastosowaniu metody odniesienia, analityk może zastosować odpowiedni materiał odniesienia przygotowany we własnym zakresie np. poprzez dodanie wzorca do właściwej matrycy (spiking) lub do próbek materiału, w którym dany analit będzie oznaczany [18, 23],

- wykonanie analiz próbek po dodaniu do nich wzorca oraz określenie odzysku dodatku do próbki; metoda ta umożliwia stwierdzenie braku efektów matrycowych. Jeżeli stosuje się kontrolę poprzez analizę próbek równoległych, to kontrola odzysku powinna dotyczyć $5\% \times MDL$ (ang. *method detection level*) lub $1+10 \times$ stężenie poziomu podstawowego w próbkach,

- powtarzanie badania lub wzorcowanie przy wykorzystaniu tych samych lub innych metod analitycznych,

- korelacji wyników dotyczących różnych właściwości badanego materiału [24–26],

- analizy próbek certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) i / lub wewnętrzne nadzorowanie jakości przy wykorzystaniu wtórnych materiałów odniesienia.

Wyniki wszystkich, powyżej opisanych analiz powinny być zapisywane na statystycznych kartach kontrolnych (określanych również terminem karta Shewharta) i porównywanie z wynikami uzyskanymi w kolejnych oznaczeniach [1, 9]. Prowadzenie takich zapisów pozwala na analizowanie uzyskiwanych wyników oraz śledzenie pojawiających się zmian i ewentualnych błędów analitycznych w dłuższym

okresie czasu. Ponadto, zapisy te stanowią dla laboratorium udokumentowany dowód, że prowadzi ono stałą kontrolę jakości wyników analitycznych.

Obecnie wykorzystuje się trzy rodzaje kart kontrolnych:

- (i) karta kontrolna średniej dla próbek laboratoryjnych;
- (ii) karta kontrolna średniej wzorców kalibracyjnych;
- (iii) karta kontrolna dla próbek równoległych.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że karty kontrolne mają zaznaczone pewne poziomy reagowania, oparte na parametrach statystycznych, zalecających odpowiednie zachowanie [4, 9]:

(i) granica kontrolna (CL); jeżeli jeden wynik przekracza tę granicę, należy analizę powtórzyć, jeżeli natomiast wynik błędny powtórzy się, należy przerwać analizę i przeprowadzić korektę;

(ii) granica ostrzegawcza (WL); jeżeli 2 z 3 kolejnych wyników przekraczają granicę, można kontynuować analizę, jeżeli natomiast sytuacja się powtórzy, należy przerwać analizę i przeprowadzić korektę;

(iii) poziom 1 s (jedno odchylenie standardowe); jeżeli 4 z 5 kolejnych wyników przekroczy tę granicę jak również następny wynik, można kontynuować analizę. Przy powtórzeniu się błędnych wyników analizę należy przerwać i przeprowadzić korektę;

(iv) linia środkowa; jeżeli 6 kolejnych wyników znajdzie się powyżej linii, można kontynuować analizę. W przypadku powtórzenia się sytuacji (układanie się wyników po jednej stronie) należy przerwać analizę i podobnie jak w opisanych powyżej przypadkach należy przeprowadzić korektę.

Na zakończenie należy nadmienić iż wewnętrzna kontrola jakości wyników analitycznych obejmuje również stosowane systemu audytu, czyli kontroli całości kształtu postępowania analitycznego [4].

Spośród wyżej wymienionych elementów systemu wewnętrznej kontroli jakości i zapewnienia wyników analitycznych największą rolę przypisuje się właśnie certyfikowanym materiałom odniesienia, dla których podstawową rolą jest zapewnienie dokładności i precyzji oznaczeń analitycznych.

2.1.1. Certyfikowane materiały odniesienia

We współczesnym laboratorium analitycznym nie jest możliwe stwierdzenie poprawności działania i wiarygodności uzyskiwanych wyników analitycznych bez kontroli przy użyciu materiałów odniesienia. W praktyce analitycznej i w związanej z nią literaturze fachowej rozróżnia się dwa typy materiałów odniesienia [28–30]:

- materiał odniesienia (RM)
- certyfikowany materiał odniesienia (CRM)

Materiał odniesienia jest to substancja lub materiał, dla którego jedna lub większa liczba wartości odpowiadających jego właściwościom jest dostatecznie dobrze

określona, aby można było go stosować do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości właściwościom materiałów.

Natomiast **certyfikowany materiał odniesienia** jest to materiał odniesienia z dołączonym certyfikatem, którego jedna lub więcej właściwości są poświadczane w wyniku zastosowania odpowiedniej procedury badawczej. Procedura ta zapewnia określenie dokładnego wzorca jednostki miary [20] (ang. traceability – nawiązywalność, spójność pomiarowa) wyrażającą daną właściwość, z jednoczesnym podaniem dla każdej certyfikowanej właściwości odpowiedniego współczynnika niepewności, na określonym poziomie ufności [28]. Jak podaje Namieśnik [18] pod terminem spójność pomiarowa, zgodnie z przyjętą definicją rozumie się cechę wyniku pomiarowego lub wartości standardowej, polegającą na możliwości odniesienia tej wartości do narodowych lub międzynarodowych standardów przez nieprzerwany łańcuch porównań, przy założeniu, że znane są wartości niepewności wyniku związane z wszystkimi znanymi źródłami błędów. Zakłada się przy tym, że:

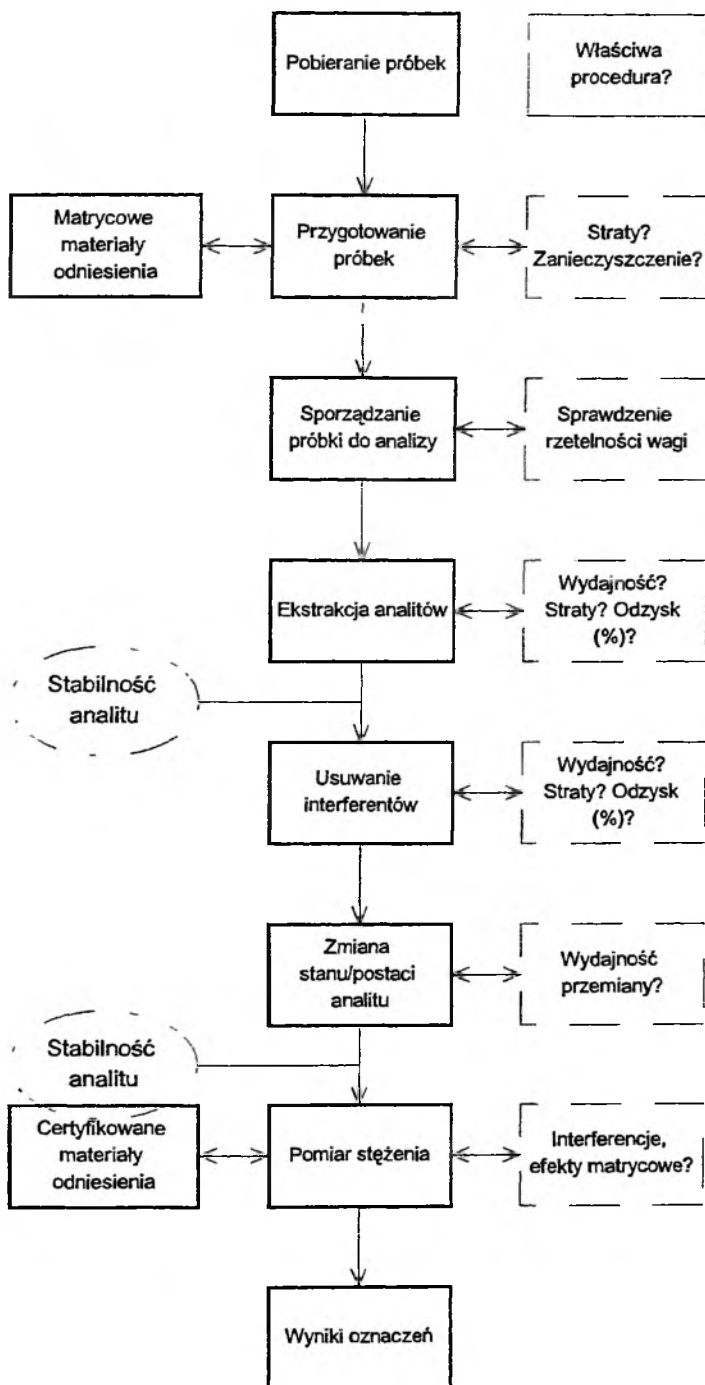
- podjęto wszystkie niezbędne przedsięwzięcia by zmniejszyć liczbę źródeł błędów oraz ich wartości;
- tam, gdzie to było możliwe, wprowadzono poprawki przy obliczaniu wyników końcowej analizy.

Jak podkreśla w/w autor definicja ta odnosi się do wszystkich typów pomiarów, włącznie z pomiarami analitycznymi. Na Rysunku 3 schematycznie przedstawiono zasadę realizacji wymogu spójności pomiarowej dla typowej procedury analitycznej, która może być wykorzystywana przy oznaczaniu śladowych zawartości analitów w różnego rodzaju materiałach rzeczywistych [31, 32].

Niezmiernie istotnym elementem prowadzenia pomiarów zgodnie z zaleceniami systemu kontroli i zapewnienia jakości wyników analitycznych jest dobór odpowiedniego certyfikowanego materiału odniesienia [33]. Dlatego też przy wyborze CRM należy kierować się składem chemicznym matrycy próbki badanej oraz zakresem wartości stężeń interesujących analitów:

1. Matryca. Certyfikowany materiał odniesienia powinien być ściśle dobrany do rodzaju analizowanej próbki, tzn. jego matryca powinna być identyczna z matrycą badanej próbki, stężenie badanego pierwiastka powinno być określone z najwyższą możliwą dokładnością, a zawartość analitu w materiale powinna być zbliżona do zawartości analitu w próbce.

2. Poziom (zakres wartości). CRM powinien odtwarzać właściwości na poziomie odpowiednim dla poziomu, na którym przewiduje się stosowanie procesu pomiarowego, np. stężenia [7, 34].



Rysunek 3. Schemat zasad realizacji wymogu spójności pomiarowej dla typowej procedury analitycznej z zakresu analizy śladowej [18]

Stosowane materiały odniesienia muszą spełniać szereg kryteriów [3, 23]. Do najważniejszych zalicza się:

1. homogeniczność składu lub łatwość w ujednorodnieniu składu, przed zastosowaniem materiału,
2. długoterminowa stabilność składu materiału, czyli zdolność materiału do zachowania deklarowanej właściwości w określonych granicach, w podanym okresie czasu, gdy jest on składowany w określonych warunkach,
3. certyfikat jakości dla możliwie dużej liczby składników w jednym materiale.

Szczególne znaczenie w chemii analitycznej mają materiały odniesienia składu chemicznego. Mogą to być metale i stopy – od dawna stosowane w analizie metalurgicznej, ale też materiały geologiczne, biologiczne, środowiskowe i wiele innych. Poza materiałami odniesienia składu chemicznego istnieje wiele innych rodzajów materiałów odniesienia. Są to na przykład materiały odniesienia właściwości fizycznych (gęstości, oporności elektrycznej, promieniotwórczości, ciepła spalania i innych), składu izotopowego oraz specjalnych właściwości technicznych [1, 7, 18].

Przy kalibracji przyrządów pomiarowych oraz przy sprawdzaniu zakresu stosowalności metodyk analitycznych znaczenie posiadają materiały odniesienia pierwszego rodzaju, zaliczane do materiałów odniesienia matrycowych, zawierające w matrycy składniki:

1. główne – na poziomie stężeń większym niż 100 mmol/kg,
2. ultraśladowe – na poziomie stężeń poniżej 100 nmol/kg.

Materiały te stanowią rozmaite matryce, zarówno pochodzenia naturalnego: gleba, woda, tkanki roślinne i zwierzęce, jak i powstałe w wyniku działalności człowieka, np. pyły, produkty przemysłowe.

W literaturze można również spotkać podział stosowanych certyfikowanych materiałów odniesienia ze względu na długość i siłę ich łańcucha spójności pomiarowej [3]. W tabeli 1 przedstawiono ich klasyfikację.

Tabela 1. Podział i klasyfikacja materiałów odniesienia ze względu na długość i siłę ich łańcucha spójności pomiarowej [3]

Klasa materiałów odniesienia	Kryteria klasyfikujące materiały odniesienia ze względu na ich spójność pomiarową z układem SI
0	Czyste indywidua chemiczne certyfikowane w stosunku do układu SI przy najniższej osiągalnej niepewności wyników pomiarów
I	Materiały odniesienia certyfikowane w stosunku do układu SI lub materiałów odniesienia klasy 0 z określoną niepewnością wyników pomiarów i przy braku mierzalnych efektów matrycowych
II	Materiały odniesienia certyfikowane w stosunku do układu SI lub materiałów odniesienia klasy 0 lub I i przy zdefiniowanej niepewności wyników
III	Materiały odniesienia certyfikowane w stosunku do materiałów odniesienia z klas 0, I, II
IV	Materiały odniesienia certyfikowane w stosunku do innych układu niż SI
V	Materiały odniesienia charakteryzujące się brakiem spójności pomiarowej z jakimkolwiek układem miar

Ze względu na właściwości ustalono klasyfikację materiałów odniesienia:

- pierwotne, I-rzędowe – to CRM o najwyższej jakości metrologicznej (wartości certyfikowane charakteryzują się spójnością pomiarową z jednostkami SI) stosowane są do kalibracji aparatury [8],
- II-rzędowe – do kontroli jakości materiałów często stosowanych,
- III-rzędowe – do kontroli I rzędowych i II rzędowych CRM, stosowane do wewnętrznego użytku w laboratoriach [35–37] oraz
- laboratoryjne materiały odniesienia (ang. *Laboratory Reference Materials* – LRM), to materiały, dla których wartości stężeń analitów nie są certyfikowane. Wytwarza się je głównie w celu przeprowadzenia badań międzylaboratoryjnych i w wewnętrznej kontroli jakości [8].

Nadmienić można, że w przypadku, gdy koszt zastosowania CRM do analitycznej kontroli jakości wyników jest zbyt wysoki, wykorzystać można materiały odniesienia przygotowane przez dane laboratorium, tzw. *house reference materials* (HRMs) lub materiały trzeciej generacji. Możliwy jest wówczas dobór matrycy odpowiadającej dokładnie rodzajowi materiału badanego [38, 39]. W niektórych przypadkach, gdy badamy jedynie dokładność metody oznaczania, HRMs może być przygotowany przez zmieszanie wybranych składników o dokładnie znanym stężeniu wraz z substancjami interferującymi. Aby zadanie to się powiodło, należy być pewnym, że składniki matrycy są wolne od zanieczyszczeń badanym analitem.

Warto również wspomnieć, iż ważną rolę w kontroli jakości wyników pomiarowych, oprócz RM i CRM, ogrywają również, zdefiniowane przez International Standard Organisation (ISO) wzorce pierwotne (ang. *primary standards*) i wtórne (*secondary standards*) [18, 31, 40]. Wzorzec pierwotny jest powszechnie uznawany i stosowany ze względu na bardzo dobrą jakość metrologiczną. Jego wartość jest ogólnie uznawana bez konieczności odniesienia do innych wzorców, stanowi również środek do zapewnienia spójności pomiarowej wyników analitycznych z podstawowymi jednostkami układu SI (kg, m, mol). Natomiast charakterystyka wzorca wtórnego została określona w wyniku porównania z wzorcem pierwotnym.

2.1.2. Certyfikowane materiały odniesienia i ich rola w zapewnieniu poprawności metody pomiarowej

W analizie chemicznej, określając zakres roboczy (pomiarowy), w którym można osiągnąć akceptowalną poprawność i precyzję należy sprawdzić liniowość lub nieliniowość oraz jednorodność wariancji wyników analiz próbek na różnym poziomie stężeń (zawartości) badanego analitu [23, 41]. Jak podaje PN ISO 5725-1 [42] poprawność metody badania – to stopień zgodności między wartością średnią, otrzymaną z długich serii wyników badania, a przyjętą wartością odniesienia. Za miarę poprawności wyników badania przyjmuje się zwykle obciążenie. Obciążenie – jest to różnica między wartością oczekiwaną wyników badania, a przyjętą wartością odniesienia [1, 31, 42]. Wartość obciążenia może być sumą błędów systematycz-

nych, spowodowanych różnymi przyczynami systematycznymi. Im większa jest wartość obciążenia, tym mniejsza jest poprawność wyników badania. Poprawność metody, charakteryzowana obciążeniem, jest określana przez błąd systematyczny – zarówno stały jak i zmienny. Jeżeli metoda ma kilka zakresów roboczych to poprawność może być dla każdego zakresu różna. Ocena poprawności uzyskiwanych wyników jest niezwykle trudna i zawsze związana z wieloma wątpliwościami. Ocenę taką można prowadzić dwojako: a) w oparciu o zastosowanie metody dodatków wzorca do próbki, lub b) w oparciu o porównanie wyników badania uzyskanych daną metodą z wynikami metody odniesienia, przy użyciu CRM [23].

Należy podkreślić, iż analiza próbek certyfikowanego materiału odniesienia pozwala na określenie stopnia zgodności uzyskanych wyników z deklarowaną, nominalną w certyfikacie zawartością (wartość prawdziwa, ang. *true values*), a tym samym stanowi potwierdzenie, że uzyskane wyniki dla badanych próbek, oznaczone równoległe z próbkami CRM, są wiarygodne [1, 41]. Dla wyeliminowania błędów przypadkowych, obciążających pomiary, należy wykonać co najmniej 10 do 20 niezależnych oznaczeń – nawet w jednej serii. Jeżeli rozproszenie uzyskanych wyników wartości (czyli będące jego miarą odchylenie standardowe) nie przekracza granic przyjętej/dopuszczalnej nieprecyzyjności, to średnia z uzyskanych wyników porównuje się z wartościami deklarowanymi w wykorzystanych materiałach CRM (zakładając oczywiście poprawność tych wartości). Różnica (obciążenie, bias) między średnią a wartością należną jest miarą popełnionego błędu systematycznego [41].

Istnieje jednak kilka poglądów na temat potwierdzenia wiarygodności, dokładności opracowanej metodyki analitycznej na podstawie wyników analizy CRM. I tak według Cali’ego i Reeda [43] średnia wyników opracowanej metody analitycznej, uzyskana za pomocą metody odniesienia, powinna się mieścić wraz ze swym przedziałem ufności wewnątrz przedziału ufności CRM.

Gauthier i Gładney [44] uważają, że metoda daje prawidłowe wyniki, jeżeli różnica między średnią wyników eksperymentalnych (x_e) i wartością atestowaną (x_c) jest mniejsza niż pierwiastek z sumy wariancji, charakteryzujących odpowiednio średnią arytmetyczną (s_e)² oraz wartość atestowaną (s_c)², tj.:

$$|x_e - x_c| < \sqrt{(s_e)^2 + (s_c)^2}$$

Większość jednak autorów prac opowiada się za teorią, według której porównanie otrzymanego wyniku z rzeczywistą zawartością analitu w próbce CRM daje podstawę do wyciągnięcia wniosków, co do rzetelności opracowanego toku postępowania analitycznego. Analityk przy użyciu CRM dąży do oszacowania poprawności lub precyzji metody analitycznej. W celu zapewnienia jakości wyników pomiarowych analizy śladowej próbki CRM muszą być poddawane takiej samej obróbce i oznaczeniom jak próbki rzeczywiste [23].

Zastosowane CRM w analityce jest bardzo szerokie, wspomnieć jednak należy o trudnościach wiążących się ich stosowaniem. Pierwszą i chyba najważniejszą jest fakt, że zarówno matryca jak i poziom certyfikowanych substancji powinny możliwie blisko odwzorowywać próbki analizowane w danym laboratorium [41]. Prawidłowe stosowanie CRM jest obarczone szeregiem warunków i wymagań. Dokładny ich opis zawiera przewodnik ISO (ISO Guide 33) [34]. Poniżej przedstawiono główne obszary zastosowań CRM:

- sprawdzanie nowo opracowanej metody analitycznej;
- potwierdzenie umiejętności nowego analityka lub nowego laboratorium;
- rutynowa kontrola dokładności i precyzji analiz:
 - kontrola jawna (ang. *open samples*), gdy analityk posiada informację na temat analizowanej próbki i zna wartość atestowaną,
 - kontrola półjawna (ang. *semiblind samples*), gdy analityk wie, że jest to próbka kontrolna, ale nie zna wartości atestowanej,
 - kontrola niejawna (ang. *blind samples*), gdy analityk nie jest w stanie rozpoznać, czy jest to próbka kontrolna;
- kalibracja przyrządów i metod; należy w tym miejscu podkreślić, iż czasami mamy do czynienia z dużą niepewnością, z jaką ustalono wartość atestowaną;
- jako baza dla wielu standardów;
- w oznaczaniu pierwiastków i określeniu ich własności [45, 46].

Opracowano wiele CRM w następujących dziedzinach:

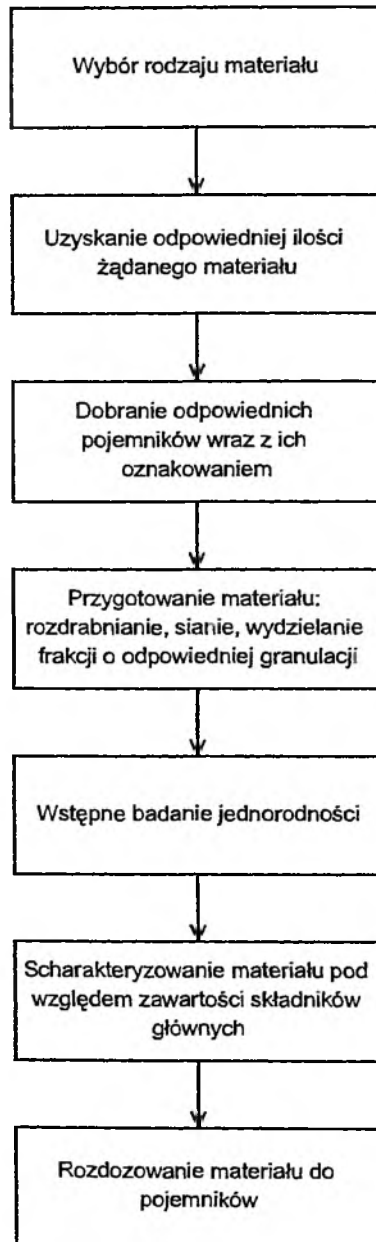
- materiały zawierające mikroorganizmy [47];
- paliwa (węgiel, ropa naftowa) [48, 49, 50];
- materiały geologiczne (skały, rudy, minerały) [51];
- materiały środowiskowe (gleby, osady dennie, wody) [52];
- materiały biologiczne (tkanka zwierzęca, roślinna):
 - organizmy wodne stosowane do kontroli jakości wód morskich i itp. w systemie monitoringu [47],
 - organizmy nadrzewne (liście drzew owocowych, mchy, igliwo) mające zastosowanie do oceny ekologicznej środowiska przyrodniczego [47, 53, 54],
 - biomedyczne (wątroba, nerka, kości, krew, włosy, mocza) [55, 56],
- produkty i surowce przemysłowe (cement, szkło, nawozy sztuczne) i wiele innych [57 – 61].

Szczegółowy przegląd stosowanych CRM w badaniach próbek biologicznych oraz środowiska przyrodniczego jest przedmiotem następujących prac [3, 54, 62].

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że wytwarzaniem certyfikowanych materiałów odniesienia zajmuje się nieliczna grupa wysoko wyspecjalizowanych instytucji. Najbardziej znane to przede wszystkim NIST (National Institute of Standards and Technology), a w Polsce Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ), Instytut Metali Nieżelaznych (IMN) oraz Akademia Górniczo-Hutnicza (AGH) [3, 57].

Proces wytwarzania i certyfikacji materiałów odniesienia jest niezwykle pracochłonne i czasochłonne [37, 38]. Strategia przygotowania i atestacji polskich materia-

łów odniesienia, wytwarzanych przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie obejmuje następujące etapy i operacje przedstawione na poniższym schemacie, Rys. 4 [3, 31, 57, 63].



Rysunek 4. Schemat przygotowania i atestacji certyfikowanych materiałów odniesienia według danych IChTJ [3, 31, 57, 63]

2.2. MIĘDZYLABORATORYJNE ZAPEWNIENIE JAKOŚCI WYNIKÓW ANALITYCZNYCH

Międzylaboratoryjne zapewnienie jakości, określane jest jako zewnętrzna kontrola jakości wyników analitycznych lub badanie biegłości. Badanie biegłości to ocena zdolności laboratorium do wykonywania badań na podstawie międzylaboratoryjnych badań porównawczych, będących jednym z najlepszych sposobów oceny wykonywanych analiz. Dają bowiem one możliwość obiektywnej i niezależnej oceny uzyskiwanych wyników [1, 41]. Udział w takich badaniach jest oparty na całkowitej poufności. Laboratoria uczestniczące w tego rodzaju badaniach otrzymują zakodowane wartości liczbowe, znane tylko organizatorom, co sprawia iż wszystkie wyniki są poufne. Udział w badaniach międzylaboratoryjnych przynosi wiele korzyści laboratorium, gdyż pozwala porównać biegłość własnego laboratorium z innymi, uczestniczącymi w badaniach oraz umożliwia wykrycie i wyeliminowanie błędów, poprzez sprawdzenie wszystkich etapów stosowanej procedury analitycznej. Ponadto pozwala na zewnętrzną, niezależną ocenę jakości pracy laboratorium, a także ocenę biegłości analityka w zakresie wykonywanych analiz.

Warto również wspomnieć o wielofunkcyjnym programie komputerowym do obróbki wyników porównań międzylaboratoryjnych, uzyskanych właśnie przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia – AQCS [64, 65]. Jak podają autorzy jest to oryginalny, „przyjazny dla użytkownika” program, głównie adresowany do zespołów i/lub instytucji zajmujących się certyfikacją i produkcją materiałów odniesienia poprzez organizację porównań międzylaboratoryjnych o różnym zasięgu: międzynarodowym, regionalnym czy krajowym. Stosowanym, głównie jako narzędzie na etapie „statystycznej obróbki wyników” w procesie certyfikacji kandydata na materiał odniesienia.

3. PRAKTYCZNE METODY SPRAWDZANIA WIARYGODNOŚCI WYNIKÓW ANALIZY

Podstawowym warunkiem uzyskiwania przez laboratorium wiarygodnych wyników analitycznych jest właściwy dobór stosowanych metod czy wykorzystywanej aparatury, a także odczynników. Zagadnienie jest oczywiście bardzo złożone, a na dokonywany przez laboratorium wybór wpływa wiele czynników, zarówno analitycznych, jak i ekonomicznych czy organizacyjnych [1]. Ograniczając się tylko do tych pierwszych, należy przede wszystkim ocenić czy planowane do wprowadzenia rozwiązanie teoretyczne spełnia wymagania, sprecyzowane w założeniach polityki jakości danego laboratorium. Jeżeli nie, to niezbędne jest poszukiwanie innych rozwiązań. Jeżeli tak, to należy sprawdzić, czy rozwiązanie to rzeczywiście umożliwia (w konkretnym laboratorium) osiągnięcie parametrów analitycznych zgodnych z zasadami systemu kontroli i zapewnienia jakości, czyli przeprowadzić walidację. Walidacja metodyk/procedur analitycznych jest procesem ich oceny w celu zapew-

nienia zgodności ze stawianymi im wymogami. Tym samym walidacja jest pojęciem szerszym od testowania, które polega jedynie na znajdowaniu błędów i nieprawidłowości procedury analitycznej, tj. różnić pomiędzy wynikami spodziewanymi a uzyskanymi.

Zgodnie z normą ISO 8402:1994 [22] walidacja (ang. *validation*) to „potwierdzenie przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące określonego zamierzonego zastosowania”. Natomiast walidacja metodyki (ang. *method validation*) to:

1. Proces ustalania charakterystyki sprawności działania i ograniczeń metodyki oraz identyfikacji czynników zakłócających (interferentów), które mogą zmienić tę charakterystykę i w jakim zakresie tych zmian. Pozwala określić jaki poziom precyzji i dokładności można osiągnąć w tych warunkach.

2. Proces sprawdzania czy procedura jest przydatna do określonych celów, tj. czy można ją zastosować do rozwiązania określonego problemu analitycznego.

Ogólnie rzecz biorąc, definicja pierwsza dotyczy głównie opracowywania metodyki analitycznej w zakresie ogólnym, bez określonego problemu analitycznego do rozwiązania. Natomiast definicja druga dotyczy ustalania charakterystyki metodyki analitycznej do specyficznego zastosowania, rozwiązania konkretnego zadania analitycznego.

Zadaniem walidacji jest, więc dostarczenie informacji o reprezentatywności, powtarzalności i odtwarzalności metody badawczej, jak również o wpływie czynników: instrumentalnego, ludzkiego i środowiskowego na niepewność wyników [66]. Walidacja poszukuje ilościowego określenia dokładności wyników za pomocą oszacowania zarówno systematycznych, jak i przypadkowych czynników wpływających na wyniki pomiarów [45]. Daje pogląd co do możliwości i ograniczeń określonej procedury analitycznej, które można zbadać podczas jej rutynowego stosowania, bądź gdy procedurę poddaje się kontroli. Należy zaznaczyć, iż podczas etapu walidacji daną procedurę stosuje się przede wszystkim do analizy próbek o znanej zawartości analitu. Natomiast podczas rutynowej pracy procedurę stosuje się do analizy próbek o nieznannej zawartości analitu. Można również prowadzić odpowiednią kontrolę za pomocą ciągłego pomiaru próbek o znanej zawartości, co pozwala analitykowi decydować, czy różnorodność otrzymanych odpowiedzi naprawdę odzwierciedla różnorodność analizowanych próbek, albo czy w działaniu metodyki nastąpiły nieoczekiwane i niepożądane zmiany. W tym miejscu można wymienić następujące narzędzia stosowane do określenia charakterystyki metody lub metodyki; walidacji [1, 22, 41]:

- próby ślepe (ang. *blanks*); służą do oszacowania, jaki udział mierzonego sygnału przypisuje się analitowi, a jaki innym czynnikom;
- próby ślepe odczynników (ang. *reagent blanks*); odczynniki stosowane w procesie analitycznym (w tym rozpuszczalniki do ekstrakcji lub do rozpuszczania) analizuje się odrębnie w celu sprawdzenia, czy mają one udział w mierzonym sygnale analitycznym;

- próby ślepe próbek, próby ślepe matryc (ang. *sample blanks*); są to w zasadzie matryce nie zawierające analitu, są niezbędne do określenia rzeczywistego oszacowania wpływu czynników zakłócających z jakimi można mieć do czynienia podczas analizy badanych próbek;

- próbki/materiały badane (ang. *samples/test materials*); materiały badane pobierane z próbek rzeczywistych są użyteczne, ponieważ dostarczają informacji o czynnikach zakłócających. Jeżeli prawdziwa zawartość analitu w materiale badanym jest dokładnie znana to materiał ten można stosować do oszacowania dokładności metodyki;

- materiały wzbogacone/roztwory wzorcowe (ang. *fortified materials*); są to materiały lub roztwory, które wzbogaca się danym analitem. Wzbogacanie znaną ilością analitu pozwala na zwiększenie sygnału odpowiedzi odpowiadającej analitowi, który mierzy się i oblicza jako ilość dodaną (przy założeniu 100% odzysku), nawet jeżeli bezwzględna ilość analitu znajdującego się w próbce przed wzbogacaniem i po wzbogaceniu nie jest znana;

- próbki domieszkowe (ang. *spiked samples*); są to próbki podobne do próbek wzbogaconych, jednak domieszkowanie nie musi być ograniczone do badanego analitu. Może ono dotyczyć dowolnej substancji dodawanej do próbki, aby ocenić wpływ tego dodatku;

- próbki stymulowane (ang. *incurred samples*); są to próbki, w których badany analit został wprowadzony do materiału przed pobraniem próbki. W ten sposób analit jest silniej związany z matrycą próbki, niż w przypadku dodawania przez domieszkowanie;

- próbki charakteryzowane niezależnie (ang. *independently characterised samples*); trudno jest oznaczyć całkowity błąd systematyczny (obciążenie) metody nie znając prawdziwej zawartości analitu w próbce. Jeżeli próbkę scharakteryzowano za pomocą metody, dla której błąd systematyczny jest nieistotny, wówczas można próbkę użyć jako materiał odniesienia, przeprowadzić porównanie i ocenić całkowity błąd systematyczny badanej metody;

- wzorce pomiarowe (ang. *measurement standards*); są to roztwory dla których scharakteryzowano określony parametr lub właściwość w stopniu pozwalającym na jego zastosowanie jako odnośnika lub do kalibrowania (wzorcowania);

- materiały odniesienia i certyfikowane materiały odniesienia (opisane powyżej w niniejszej pracy).

Spśród w/w materiałów w procesie walidacji największą rolę przypisuje się certyfikowanym materiałom odniesienia.

Podsumowując te krótkie rozważania dotyczące walidacji należy podkreślić, że charakterystyka funkcjonowania danej procedury analitycznej obejmuje parametry, które powinny być określone przy dokonywaniu estymacji niepewności złożonej dla określonego procesu pomiarowego [67]. Poniżej podano parametry funkcjonowania metody rekomendowane niezależnie, przez EURACHEM/WELAC (Co-operation for Analytical Chemistry in Europe/Western Europe Laboratory

Accreditation Co-operation) oraz AOAC (Association of Official Analytical Chemistry) [19].

Parametry funkcjonowania metody:

EURACHEM/WELAC 1993

- selektywność
- specyficzność
- zakres (pomiarowy), liniowość
- czułość
- granica wykrywalności
- granica oznaczalności
- dokładność
- precyzja

AOAC 1993

- specyficzność
- krzywa kalibracji, liniowość
- czułość
- granica wykrywalności
- granica oznaczalności
- dokładność
- precyzja
- powtarzalność
- odtwarzalność
- odzysk

Całkowity zatem zakres i etap walidacji zależą od specyfiki problemu analitycznego, ponieważ do niego właśnie dobiera się rodzaj aparatury do pomiarów fizykochemicznych i analitycznych, a także sposób wykonywania oznaczeń analitycznych i metody matematycznego opracowania wyników [62]. W procesie tym szerokie zastosowanie mają różne testy statystyczne stosowane do odrzucenia wyników wątpliwych [10, 41, 67]: test Dixona, test Grubbsa oraz testy istotności:

- porównanie wartości średniej próbki z wartością prawdziwą (odniesienia),
- porównanie wartości średnich dwóch próbek,
- test statystyczny parami (dwie metody, dwóch analityków), umożliwiający oszacowanie serii wyników uzyskanych przez dwóch analityków lub przy użyciu dwóch metod instrumentalnych, celem wykazania, czy dwie metody różnią się istotnie statystycznie między sobą, zbiór różnic par wyników jest próbką statystyczną,
- testy istotności jedno - i dwustronne pozwalające na porównanie w sposób obiektywny dwóch zbiorów wyników pochodzących z dwóch metod oraz na stwierdzenie, czy obydwie badane zbiory należą do tej samej populacji [68–70].

Z wymienionych powyżej metod za najpewniejsze należy uznać porównanie uzyskanych wyników dwoma niezależnymi metodami (test statystyczny parami). Trzeba jednak liczyć się z trudnością doboru drugiej, niezależnej metody w danym laboratorium, zwłaszcza w przypadku analizy śladów. W analizie próbek środowiskowych, żywności czy materiału biologicznego najbardziej godny polecenia, przy oznaczaniu śladów, jest test równoległej analizy materiału odniesienia.

PODSUMOWANIE

Wyniki przeprowadzonych studiów literaturowych uzasadniają wagę i celowość podjęcia systematycznych badań, obejmujących zapewnienie właściwej kon-

troli jakości danych analitycznych, przy zastosowaniu certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM).

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

RM	–	<i>Reference Material</i> , materiały odniesienia
CRM	–	<i>Certified Reference Material</i> , certyfikowane materiały odniesienia
PRM	–	<i>Primary Reference Material</i> , pierwotne materiały odniesienia
LRM	–	<i>Laboratory Reference Material</i> , laboratoryjne materiały odniesienia
SRM	–	<i>Synthetic Reference Material</i> , syntetyczne materiały odniesienia
HRMs	–	<i>House Reference Material</i> , materiały odniesienia przygotowane przez dane laboratorium
QS	–	<i>Quality System</i> , system jakości
QA	–	<i>Quality Assurance</i> , zapewnienie jakości
QC	–	<i>Quality Control</i> , kontrola jakości
GLP	–	<i>Good Laboratory Practice</i> , dobra praktyka laboratoryjna
CL	–	<i>Control Limit</i> , granica kontrolna
WL	–	<i>Warning Limit</i> , granica ostrzegawcza
ISO	–	International Standard Organization, Międzynarodowa Organizacja Standardów
EURACHEM / WELAC	–	Co-operation for Analytical Chemistry in Europe / Western Europe Laboratory Accreditation Co-operation
AOAC	–	Association of Official Analytical Chemistry

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Hulanicki, *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*, PWN, Warszawa 2001.
- [2] I. Baranowska, *Analityka niskich zawartości w kontroli jakości, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Pol. Wr.*, Nr 42, 1995.
- [3] J. Namieśnik, *Ekoanalitka w chemii środowiska*, 1998, 17, 239.
- [4] P. Paślawski, *Przeł. Geolog.*, 1998, 46, 911.
- [5] P. van Zoonem, R. Hoogerbrugge, S.M. Gort, H.J. Van de Wiel, *Trends Anal. Chem.*, 1999, 18, 584.

- [6] W.P. Reed, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 250.
- [7] Praca zbiorowa (red. A. Kabata-Pendias i B. Szteke), *Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego*, PIOŚ, Warszawa 1998.
- [8] E. Kremer, M. Rompa, B. Zygmunt, J. Namieśnik, *Analityka*, 2004, **1**, 20.
- [9] V. Ye. Zaichick, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 219.
- [10] B. Hołyńska, J. Jasion, M. Lankosz, A. Markowicz, D. Węgrzynek, *Chem. Anal.*, 1990, **41**, 365.
- [11] A. Boenke, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 574.
- [12] *Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii*, Główny Urząd Miar, Warszawa, 1997.
- [13] G. Dacko, *Aparatura*, 2000, **5**, 104.
- [14] PN-ISO/IEC 17025: 2001 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorujących*. Wydawnictwo Normalizacyjne „Alfa-Wero” Sp. z o. o. Warszawa 2001.
- [15] G. Dacko, M. Krupiński, *Aparatura*, 2000, **5**, 109.
- [16] E. Bulska, *Analityka*, 2003, **3**, 4.
- [17] A. Kujawska, P. Fotowicz, *Analityka*, 2003, **3**, 4.
- [18] J. Namieśnik, *Chem. Inż. Ekol.*, 2000, **7**, 11.
- [19] W. Żyrnicki, *Problemy jakości pomiarów analitycznych w metodach Atomowej Spektrometrii Emisyjnej, Materiały II Kongresu Technologii Chemicznej*, Wrocław 1997.
- [20] J.W. Klaessens, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, **345**, 499.
- [21] M. Jędra, *Roczn. PZH.*, 1993, **XLIV**, 133.
- [22] ISO 8402: 1986 *Jakość – Terminologia*. Wydawnictwo Normalizacyjne „Alfa-Wero” Sp. z o.o. Warszawa 1986.
- [23] J. Namieśnik, *Analityka*, 2004, **1**, 46.
- [24] J. Namieśnik, B. Zygmunt, *Sci. Total Environ*, 1999, **228**, 243.
- [25] R. Dybczyński, *Reference materials and their significance for quality assurance in inorganic trace analysis, Materiały III Forum Chemicznego*, Warszawa 1997.
- [26] D. Becker, *The role certified reference materials in trace analysis quality assurance, Materiały V Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej*, Gdańsk 1995.
- [27] K. Ćwiek-Ludwicka, K. Karłowski, *Roczn. PZH.*, 1993, **XLIV**, 123.
- [28] ISO/IEC Przewodnik 35, *Certyfikacja materiałów odniesienia, zasady ogólne i analiza statystyczna*, PKN, Warszawa 1997.
- [29] W. Hasselbarth, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **354**, 263.
- [30] M. Thompson, R. Wood, *Pure Appl. Chem.*, 1993, **63**, 2123.
- [31] R. Walker, I. Lumley, *Trends in Anal. Chem.*, 1999, **18**, 594.
- [32] P. De. Bievre, A. Lambert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 255.
- [33] R.R. Rao, E.L. Cooper, G.M. Milton, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 136.
- [34] ISO/IEC Przewodnik 33, *Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia*, PKN, Warszawa 1997.
- [35] S. Vandendriessche, J. Pauwels, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, **352**, 7.
- [36] G. Venkatesh, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 35.
- [37] V. Iyengar, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, **345**, 107.
- [38] V. Iyengar, W.R. Wolf, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **356**, 32.
- [39] P.J. Jenks, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 3.
- [40] R. Boonyathumanondh, S. Watanabe, W. Laovakul, M. Tabucanon, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 261.
- [41] Praca zbiorowa (red. J. Kulpa), *Wewnątrzlaboratoryjna kontrola jakości analitycznej wiarygodności wyników badań laboratoryjnych (IQC) – zalecane standardy*, *Diag. Lab.* 2003, **39**, 7.
- [42] PN-ISO 5725 Część 1-6: 2002, *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyni-*

- ków pomiarowych*. Wydawnictwo Normalizacyjne „Alfa-Wero” Sp. z o.o. Warszawa 2002.
- [43] J.P. Cali, W.P. Reed, *Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis*, Vol. 1, NBS Special Publication 422, Washington, 41, 1976.
- [44] M.A. Gauthier, E.S. Gladney, *Intern. Lab.*, 1987, **17** (7), 18.
- [45] K.J. Taylor, *Anal. Chem.*, 1983, **55** A, 600.
- [46] H. Klich, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 23.
- [47] S.W. Walker, S.P. Hopkin, R.M. Sidly, D.P. Peakon, *Podstawy ekotoksykologii*, PWN, Warszawa 2002.
- [48] I. Baranowska, K. Srogi, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2000, **9**, 329.
- [49] A. Ślęczka, R. Baranowski, E. Szmyd, K. Srogi, B. Kot, *Pol. J. Environ. Stud.*, 1998, **7**, 185.
- [50] I. Baranowska, A. Ślęczka, K. Srogi, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2001, **10**, 57.
- [51] J.R. Woittiez, J.E. Koos, J. Kroon, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 214.
- [52] R. Bargagli, C. Barghigiani, B.Z. Siegel, S.M. Siegel, *Sci. Total Environ.*, 1991, **102**, 209.
- [53] I. Baranowska, K. Srogi, A. Włochowicz, K. Szczepanik, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2002 **11**, 467.
- [54] B. Griepink, A. Maiere, P. Quevauviller, H. Muntau, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1991, **339**, 599.
- [55] F. Fagoli, S. Landi, C. Locatelli, C. Bighi, *At. Spectrosc.*, 1986, **7**, 49.
- [56] J. Tahán, V.A. Granadillo, R. A. Romero, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **295**, 187.
- [57] Promochem Sp. z o.o., http://www.promochem.com.pl/o_crm.html.
- [58] B. Griepink, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, **338**, 360.
- [59] R. Zeisler, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **352**, 14.
- [60] E. Curdova, C. Mohl, P. Ostapczuk, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, **345**, 227.
- [61] P. Ostapczuk, M. Stoeppler, W. Dürbeck, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1988, **332**, 662.
- [62] I. Roelandts, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, **52**, 1073.
- [63] P. Konieczka, *Chem. Inż. Ekol.* 1997, **3**, 37.
- [64] Z. Szopa, J. Jaszczuk, R. Dybczyński, *Nukleonika*, 1996, **41**, 117.
- [65] Z. Szopa, R. Dybczyński, *Analityka*, 2000, **2**, 4.
- [66] L. Huber, *Dobra praktyka laboratoryjna w analizie instrumentalnej*, PIOŚ, Warszawa 1997.
- [67] J. Piotrowski, K. Kostyrko, *Wzorcowanie aparatury pomiarowej*, PWN, Warszawa 2000.
- [68] W. Hyk, Z. Stojek, *Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym*, Komitet Chemii Analitycznej PAN, Warszawa 2000.
- [69] P.J. Durka, *Wstęp do współczesnej statystyki*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
- [70] J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski, *Metody statystyczne dla chemików*, PWN, Warszawa 1986.

Praca wpłynęła do Reakcji 9 marca 2004

FELIETON NAUKOWY



**NOTATKI CHAOTYCZNE
LIV. O PRACACH ANALITYCZNO-CHEMICZNYCH
W XVIII-WIECZNEJ POLSCE**

Ignacy Z. Siemion

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



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 22 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 7 książek, 270 prac oryginalnych i ponad 100 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

W XVIII-wiecznej Polsce istniało określone zapotrzebowanie na prace analityczno-chemiczne. Dotyczyło ono dwóch głównie pól działania: analizy chemicznej rud metali i ich stopów oraz analiz leczniczych wód mineralnych. Specyficzne natomiast potrzeby Polski, jakie wynikły po pierwszym rozbiórce kraju, związane były z poszukiwaniami soli i analizą ich złóż. Sporo wiemy o analitycznych pracach prowadzonych przez uczonych obydwu polskich uniwersytetów, zwłaszcza w schyłkowych latach istnienia niepodległego kraju. Ale przecież trzeba także pamiętać o specjalistach, zajmujących się poszukiwaniem złóż rud metali i ich rozpoznaniem chemicznym. A także uwzględnić rolę bardzo licznych i przyrodniczo wykształconych lekarzy, przebywających na dworach możnowładczych. I badawczo aktywnych hobbystów, miłośników przyrodoznawstwa, wywodzących się ze sfer szlacheckich i możnowładczych. Na taki pełny obraz jest jednak jeszcze za wcześnie. W tym szkicu ograniczę się do zestawienia luźnych notatek, nagromadzonych przez mnie w ciągu szeregu lat.

U początków wieku stoi więc obszernie dzieło królewskiego lekarza, Chrystiana Heinricha Erndtela, *Varsavia physice illustrata* (Drezno 1730). Trzeci rozdział tej książki poświęcony jest analizie wód warszawskich. Erndtel określał ich gęstość właściwą, zawartość części stałych, badał przy pomocy jakościowych prób z octanem ołowiu, z wyciągiem z „dębówki”, z węglanem potasu (*oleum tartari per deliquium*) i z kwasem siarkowym. Był to powszechnie już wówczas stosowany zestaw środków analitycznych, używanych w analizie wód.

W podobny sposób prowadził swoje analizy leszczyński lekarz, Ernest Jeremiasz Neifeld (1721–1773). Neifeld wywodził się z rodziny od pokoleń już osiadłej w Polsce. Swoje umiejętności chemiczne zawdzięczał dziadowi, aptekarzowi w wielkopolskich Zdunach, studia medyczne ukończył zaś w Lipsku. Neifeld analizował wody zdrojowe w Altwasser (dziś dzielnica Wałbrzycha, Stara Woda) i Gimmeln (dziś – Jemielno w powiecie wołowskim). Analizy wód altwasserskich przedstawił w dość obszernej książce, wydanej „za przywilejem Najjaśniejszego Króla JMości Pruskiego”, noszącej tytuł: *Physikalische Abhandlung von Altwasser Sauerbrunnen in Schlesien*. Książkę wydano w *Züllichau*, tj. wielkopolskim Sulechowie. Dziełko to miało również swoją, znacznie jednak skróconą, polską wersję [1]. Wyniki analizy wody ze źródłu w Jemielnie, dawno już zaniechanego, opublikował Neifeld na łamach wrocławskiego „uczonego” czasopisma *Schlesische zuverlässige Nachrichten von gelehrten Sachen* [2]. I ta publikacja miała swój wariant polski.

Przebieg wykonanych przez Neifelda analiz przedstawiłem w innym miejscu [3]. Polegały one głównie na próbach jakościowych, wykonywanych przy pomocy odpowiednich odczynników. Ale obejmowały również oznaczenia gęstości właściwej w odniesieniu do wody źródlanej, ocenę zawartości „ducha ulotnego”, tj. dwutlenku węgla (Neifeld zdawał sobie sprawę z tego, że jest to „powietrze” różne od atmosferycznego) i określenie masy suchej pozostałości po odparowaniu próbki wody. Na podstawie analiz Neifelda wody w Altwasser i Gimmeln zaliczono do wód żelazisto-alkalicznych i tak właśnie są one klasyfikowane w XVIII-wiecznej literaturze przedmiotu.

W Polsce tego okresu prowadzono liczne prace poszukiwawcze złóż rud metali, zwłaszcza rud żelaza. W znanym dziełku J. Osińskiego [4] wymienia się odkrycie w roku 1740 w dobrach Antoniego Małachowskiego złoża pod Ruskim Brodem, w 1755 – złoża rudy żelaza pod Stępkowem, w 1757 i 1759 – złóż pod Skłobami w Radomskim, w 1779 – pod wsiami Brzeźnice i Paruchy w Opoczyńskim i w 1780 – pod wsią Kotrasy w Starostwie Radoszyckim. Nie wiemy, kto rozpoznawał i analizował te rudy. Może zresztą czyniono to „na wycucie” specjalistów – górników? Mieszkający na austriacko-polskim pograniczu lekarz, Ernest Treugot Kortum (ojciec Karola, przyrodnika-amatora, o którym świetny artykuł opublikował na naszych łamach Z. Ruziewicz), który opisał m.in. stan kopalnictwa i przerobu rud ołowiu w Tarnowskich Górach i Olkuszu [5], podaje, że zawartość czystego metalu w rudzie oceniano tam z wydajności, jaką uzyskiwano podczas wytopu. Dodajmy, że Kortum osobiście, jak pisze, przeprowadzał analizy chemiczne białej rudy ołowiu z Tarnowskich Gór.

Znaczne rozszerzenie tego rodzaju prac nastąpiło po objęciu tronu królewskiego przez Stanisława Augusta Poniatowskiego. Król, który zresztą za młodu studiował probierstwo w mennicy drezdeńskiej, mocno popierał prace poszukiwawcze i analityczne. W tym celu sprowadził do kraju Augusta Knoblaucha, Jana Rudolfa Knorra i Chrystiana Wilhelma Friesego. Zespół ten rozpoczął swoje działania w roku 1765. W styczniu 1766 Knoblauch nadesłał nstp. wyniki analizy tatrzańskiego tetraedrytu:

Probier-Zettel der Silberfahl Erzes aus Schwartzten Stollen in der Starostay Novitarg. 4. January 1766. Ein Cent. dergl. Stuff-Ertz halt an Gold eine Spuhr, an Silber 1. Mr. 4 loth, an Kupfer 16 lb. J.A. Knoblauch Insp. Nota: bey m Golde konnte es seyn, dass bey einer grosserer Probe ein starkerer Gehalt eruirt werden mochte, als in kleinen. [6]

Analiza chemiczna krajowych surowców mineralnych stała się jedną z trosk utworzonego w roku 1767 w Warszawie Fizyczno-Chymicznego Warszawskiego Towarzystwa. Skład towarzystwa stanowili, jak można sądzić [7], głównie obcego pochodzenia lekarze, działający w Polsce. Towarzystwo wydawało w językach polskim i niemieckim „Różne Uwagi Fizyczno-Chymicznego Warszawskiego Towarzystwa”. Ich redaktorem był, jak kiedyś ustaliłem, pracujący w Warszawie doktor medycyny Uniwersytetu Praskiego, Henryk Troschel. Apelował on, aby czytelnicy przysyłali do analizy próbki „minerałów, rud, ziemi, wód mineralnych, olejów, soków i żywic roślinnych”. Wezwanie to odniosło skutek, bo w drugim tomiku wydawnictwa znajdują się doniesienia „O kilku gatunkach ziemie niedaleko Krakowa najdującej się”, „O złotym piasku” i „O ziemi do folowania przy Warszawie najdującej się”. W tekście nie znajdujemy jednak informacji skąd pochodził „złoty piasek”. Mówi się tam tylko, że „w Polsce według dawnego mniemania za złoty mają”. Nie udało się jednak z tego piasku wydobyć złota, ani przy pomocy wody królewskiej, ani rtęci. Czasopismo zamieszczało też, obok poważniejszych artykułów, zwięzłe porady analityczne. Uczyło, jak można stwierdzić obecność ołowiu

w cynie, rozpoznać sfalszowaną biel ołowiową czy odkryć sfalszowanie cynobru przez dodatek minii.

Szczególna troska króla dotyczyła uporządkowania gospodarki monetarnej. W roku 1765 rozpoczęła pracę Mennica Królewska. Jej kontrolerem z ramienia Komisji Skarbu Koronnego był gdańszczanin, Antoni Schröder, zaś jego brat Justus Karol był w mennicy mincmajstrem. [8]. Przed ludźmi mennicy stanęło niebawem niezwykle dość wyzwanie. Król pruski postanowił bowiem niszczyć ekonomię polską wprowadzaniem do naszego kraju fałszywej monety. W pamiętnikach marszałka wielkiego koronnego, Stanisława Lubomirskiego, znaleźć można pod datą 1771 roku nstp. zapis: „Z Poznania przysłano do Komisji monetę fałszywą pod stemplem polskim; gdy próbę uczyniono, znaleziono iż w sztuce dwójzłotówce tylko było waloru groszy 33 1/2. Podała Komisja w tem notę *ad ministerium*, donosząc iż to ze Szląska pod konwojem pruskim sprowadzona była, lecz że niedokładna w tem była informacja, uznano potrzebę, aby Komisja dokładniejsze powzięła wiadomienie. Jakoż wysłano do Poznania konfiskować pomienioną monetę tam złożoną i pozwy wydać, u kogo była złożona.” I dalej: „Komisja Skarbowa podała notę królowi, że do Poznania dowieziono monetę z Szląska pod stemplem polskim, którą Komisja sekwestrowała, oraz że we Wschowie podąbnoż monetę u Żydów poszłakowano i zabrano, lecz komenda pruska przyszła i gwałtem zabrała oficjalistę. *Resolutum* aby komunikować *ministerialiter* notę postłowi pruskiemu” [9].

Analiza fałszywych pieniędzy nie mogła się przecież obejść bez braci Schröderów. W ten sposób analytika chemiczna weszła, jak widzimy, w domenę wielkiej polityki. O Antonim Schröderze wiemy też, że w 1785 roku analizował wodę ze źródła w Słubicach pod Warszawą a jej wyniki podano w wydawanym wówczas w stolicy czasopiśmie, „Pamiętniku Historyczno-Politycznym” [10].

Ale wróćmy do sprawy analizy rud metalicznych. Mineralog królewski i jak podawały współczesne mu źródła „z urodzenia Polak”, Jan Filip Carosi, w książce opisującej swoje podróże badawcze po naszym kraju [11] donosił o analizach rudy żelaza z Bzina i rud ołowiu z Jaworzna, Górna, Niewachłowa, Chęcin i Krakowki. Biegłymi w analizie chemicznej byli też profesorowie wszechnicy krakowskiej, Jan Jaśkiewicz i Franciszek Scheidt. Ich prace analityczne służyły zresztą procesowi nauczania. „Galman – pisał w 1787 roku Jaśkiewicz w „Rozprawie względem formowania się gór” – w wielkiej obfitości znajduje się w Ligocie (...) z tego przez destyllacją w naczyniach zamkniętych, sposobem od Margrafa podanym, otrzymałem zinek w stanie metalicznym i na lekcjach publicznych okazałem (...) Ołowianka w Olkuszu bogata w srebro, którą na ołów na publicznych lekcjach próbowałem i srebro z otrzymanego ołowiu wyciągnąłem (...) W Osowce (pod Szydłowcem) znajduje się w obfitości ołowianka (...) z tej także ołów wyciągnąłem, na srebro zaś probowana jest bardzo uboga (...) Miedź (ochra zielona i błękitna) w Miedzianej Górze (...) doświadczyłem ten kruszec na lekcjach publicznych, dając go za przykład wytapiania miedzi z kruszców jej wapnistych i otrzymałem 50 procent czystego, pod młotem ciągłego tego metalu (...) Siarka w górze wapiennej przy Czarko-

wych, którą także z kamienia tego wapiennego przez destylację wydobytą na publicznych lekcjach okazałem (...) wody siarczyste czyli hepaticzne w Krzeszowicach, słone w Busku, miedziany koperwas sobie mające w Kielcach. Wody krzeszowickie hepaticzne tak na samym miejscu doświadczałem, jako na publicznych lekcjach rozkład ich okazałem, gdzie przytomność powietrza hepaticznego, soli obospólnych ziemnych tak z kwasem koperwasowym, jako i z kwasem soli kuchennej złączonych, przytomność magnezji była okazana, a rachunek uczyniony nauczył, że każdy funt wody krzeszowickiej zamyka w sobie materii tych razem wziętych gr: 5 i 9/10”.

Kunszt analityczny Scheidta poświadcza m.in. w swoich pamiętnikach Niemcewicz. „We wsi Gumienice – pisze – w Sandomierskiem, należącej do Joachima Tarnowskiego, ludzie, szukając soli, w dosyć znacznej głębokości znaleźli rozmaite bryły i te gdy panu Scheidt, profesorowi w Krakowie do wypróbowania były podane, znalazł, iż bryły te na cetnarze dawały 20 łutów srebra: macica kruszcu jest krzemienista, w tej mieści się żyłami” [12].

Swoja analizę wód krzeszowickich miał Jaśkiewicz opublikować w oddzielnej rozprawie. Tej nie udało się jednak, jak dotąd, odszukać. Niedawno został natomiast znaleziony konspekt wykładów akademickich o analizie wód mineralnych, które to wykłady przypisano Jaśkiewiczowi [13]. Są one jednak raczej, jak wykazał Hubicki [14], dziełem Scheidta. Wyniki analiz Jaśkiewicza wykorzystał jednakowoż doktor Lafontaine, w swoim dziele o kąpielach krzeszowickich [14].

O analizie chemicznej mówiono i w Głównej Szkole Wileńskiej. Wyraźnie to wynika z programu wykładów profesora historii naturalnej tej uczelni w latach 1792–1802, Ferdynanda Spitznagla. W programie jego wykładów na rok akademicki 1792/93 czytamy zatem, że w rozdziale o metalach „nauczy wszystkich sposobów, jakie się tylko używają do odkrycia, wydobywania, czyszczenia i dawania im kształtu metalicznego, oraz poda reguły oznaczania waloru wewnętrznego minery czystej w naturze lub udziałanych sztukach, a osobliwie w monecie. Egzaminować będzie wedle przedsięwziętego systemu wszystkie rodzaje, klasy i gatunki minerałów” [15]. Profesorem chemii wileńskiej uczelni był wówczas Włoch, Józef Sartoris. Analizował on chemicznie wodę ze źródła w Stokliszkach. Jego wyniki wykorzystał do swojej o tej wodzie publikacji S.B. Jundziłł [16]. Wschodnich kresów Rzeczypospolitej dotyczyły też prace wziętego podówczas lekarza, Jana Wilhelma Möllera. W Polsce spędził on około dwudziestu lat, pozostając w służbie kolejno kilku polskich magnatów. W dwóch ciekawych książkach opisał dwie swoje podróże badawcze na kresach ziem polskich. Znajdujemy tam wiadomość, że uporządkował i udostępnił źródła w Andrusiejewie i w Hoszczy. Nie wiadomo jednak, czy badał je również pod względem chemicznym [17].

Centrum prac analitycznych w stolicy kraju była, jak widzieliśmy, Mennica Królewska. Niebagatelne umiejętności analityczne miał tam również dyrektor nauk w Szkole Rycerskiej, Michał Hube. O jego wybitnej roli w propagowaniu chemii lavoisierowskiej pisałem już gdzie indziej [18]. W latach 1779–1781 wydawał on

czasopismo, z intencji rolnicze, pt. „Der Landwirth” („Rolnik”). W istocie zaś poszczególne zeszyty były zbiorami rozpraw z metrologii, meteorologii i, w mniejszym zakresie, fizjologii roślin. Naszą uwagę zwraca tutaj rozprawa o marglu, zawierająca wiadomości o jego analizie chemicznej. „Margiel – pisze tam Hube – jest czymś pośrednim pomiędzy gliną i wapieniem. Jest przejściem od jednego rodzaju ziemi do drugiego. Można go w ogóle rozdzielić na ziemię wapienną i ziemię gliny. Burzy się po zadaniu kwaśnymi płynami, jak wapień. Kwas soli kuchennej (*Spiritus salis communis*) częściowo go rozpuszcza. A kiedy do tego wyciągu dodawać kroplami sól ługową, wytrąca się prawdziwy wapień, wolny od wszelkiego kwasu. W ten sposób można nawet oznaczyć ilość wapienia zawartego w określonej ilości marglu. Ale kiedy się wkrapla do wzmiankowanego wyciągu zamiast soli ługowej kwas siarkowy, to wypada, tak jak w podobnych warunkach z innych roztworów ziemi wapiennej, pył gipsowy, nazywany selenitem, w postaci regularnych cząstek. (...) Kiedy kawałek margla rozetrze się i rozpuści w kwasie solnym, to okaże się, że pozostanie określona jego część, całkiem przez kwas nie atakowana. (...) uzyskuje się produkt, który składa się w całości z gliny, pomieszanej z małą częścią piasku.” Trudno o jaśniejsze przedstawienie sprawy. Ale cóż, zaraz potem znajdujemy konkluzję: „Z tego nie możemy jednak czynić wniosku, że przyroda marglu polega rzeczywiście na tym, iż złożony on jest wapienia i gliny. W większym stopniu wydaje się on indywidualnym rodzajem ziemi, tak jak glina i wapień i tak jak te dwie – powstającej z ziemi piaszczystej” [19]. Tezę o przekształcaniu się poszczególnych rodzajów ziem i skał nawzajem w siebie wyznawało wielu ówczesnych przyrodników. Jak widzimy, na początku lat 80. XVIII wieku nie był wolny od takich myśli i nasz Hube.

Trzeba tu zauważyć, że w tym czasie pojawili się już w Warszawie ludzie, deklarujący zawód chemika jako własny. I tak np. suplement do „Gazety Warszawskiej” z 28 lipca 1784 roku reklamował „proszki gubiące odgniotki”, olejki i wody lecznicze, dostępne „u pana Embry, chimisty mieszkającego na rogu ulicy Świętojurskiej, naprzeciw Nalewek” [20]. A na liście członków loży wolnomularskiej „Gottin von Eleusis” (pracującej w języku niemieckim) znalazł się Zachariasz Helms, „Müntz-Officiant und Chymicus” [21]. W protokole z posiedzenia KEN w lutym 1794 roku znajdujemy natomiast odpowiedź na memoriał Wolffa i Hoffmana w sprawie uruchomienia produkcji salmiaku. Komisja zadecydowała, aby ich propozycje „wyegzaminował” pan Botman, „szczególniej w tym tu mieście chemią zatrudniający się” [22]. Wymieniony w protokole Jan Bottman był praktykującym w Warszawie lekarzem. Podczas Powstania Kościuszkowskiego opracował projekt wytwarzania saletry z tanich surowców, którego jednak nie wdrożono [23]. Z kolei Arnold wymienia jako biegłych w chemii lekarzy „Schlemmera ze szkoły chemików” i Wenckego, biegłego „tak w chemii jak też mechanice” [23].

W XVIII-wiecznej Polsce każdy niemal polski magnat utrzymywał na swoim dworze cudzoziemskiego lekarza. Rodzina Czartoryskich miała ich nawet czterech. Byli to doktorzy: Goltz, Khitel, Schmunck i Gentzendorf. Pamiętnikarz, L. Dem-

bowski taki nam zostawił obraz doktora Paula Goltza: „Niski, pękaty, po francusku wedle starożytnej mody noszący się, łysy, z długim harcapem. Dobry i praktyczny doktor, tylko w ważnych sprawach dający lekarstwa, które we własnej aptece, przy pomocy służącego Trojańskiego przyrządzał. Odwiedzając pacjentów przesiadywał u nich po parę godzin, dziwne androny prawiąc, które chorego w dobry humor wprowadzały. (...) Teoryja jego lekarska polegała na tem, że chcąc w Polsce być zdrowym, nie należy używać aptek i doktorów, ale dwa razy w roku porządnie się upić. Raz w maju, zamiast kuracyi wodami mineralnymi, a drugi raz w październiku dla uniknięcia katarów, pleurów i chorób zapalnych” [24]. Goltz był wpływowym członkiem warszawskiego koła Różokrzyżowców, stowarzyszenia poszukiwaczy „kamienia filozoficznego”. W stowarzyszeniu miał stopień adepta – siódmy w hierarchii stopni Zakonu. Odegrał on ważną rolę w toczącym się w Warszawie procesie Dogrumowej.

Sprawa Dogrumowej wybuchła w 1785 roku. Dogrumowa – Włoszka z pochodzenia – była międzynarodowej klasy awanturnicą. Najpierw zwróciła się do króla z wieścią, że ks. Adam Czartoryski planuje jego otrucie. Gdy król sprawę zlekceważył, z tą samą wiadomością zwróciła się do księcia i doniosła, że dwaj zaufani króla, kamerdyner Ryx i generał Komarzewski, dostarczyli jej truciznę, aby go otruła. Sprawę rozstrzygał sąd a ten powołał doktora Goltza i doktora Johna do zbadania rzekomej trucizny. Goltz oświadczył sądowi, że w badanym proszku nie znalazł *nullum venenum notum* jakiejś znanej mu trucizny. Pisemna ekspertyza Johna została opublikowana w rzadkiej dziś książce pt.: „Sprawa między Xięciem Adamem Czartoryskim generałem Ziem Podolskich oskarżającym. A Janem Komarzewskim Generałem Majorem przy Boku J.K. Mci. i Franciszkim Ryxem Starostą Piaseczyńskim Kamerdynerem Królewskim, oskarżonymi jakoby o zamysł otrucia Xięcia.” Tekst ekspertyzy powtórnie wydał w 1925 roku Z. Klukowski [25]. Z uwagi na to, że jest to chyba pierwsza znana polska chemiczna ekspertyza sądowa, podajemy tutaj jej tekst w całości:

„J.O. Xiąże General Podolski zlecił mi, będzie temu już miesiąc; wyegzaminiowanie pakieciku z proszkiem białym, na który padło podejrzenie trucizny. Staratem się poznać jego gatunek, czyniąc nad nim tyle doświadczeń; ile mi czynić pozwalała mała nader jego cząstka. Te doświadczenia były ode mnie czynione w tym sposobie. 1-mo. Wziąwszy odrobinę tego proszku na język, uczułem smak ściskający, witrioliczny, i nieco szczypiący. 2-do. Dla doświadczenia, jeśli ten proszek był ciężki, wsypałem około dwunastu granów w małą szklanę, wodą kryniczną napełnioną. Proszek ten długo pływał po wierzchu wody, a ledwo w godzinę i coś poszedł na dół. Ta mixtura służyła mi do innych doświadczeń pod liczbą 4. 3-tio. Chcąc wiedzieć, jeśli on nie miał w sobie arseniku, włożyłem odrobinę na węgle rozpalone, trzymając razem nad wychodzącym z niego dymem blachę miedzianą: dym ten nie miał w sobie zapachu czosnku, a miedź się nie zabieliła. Są to dwa skutki nie pochybnie tam następne, gdzie znajduje się arsenik. 4-to. Rozdzieliwszy ową część proszku, która jako się mówiło pod liczbą 2. do wody była wpuszczona, na trzy

części równe, wlałem w jedną *Oleum tartari per deliquium*: mixtura nie wzięła barwy pomarańczowej; co by nastąpiło, gdyby się znajdował *Mercurius sublimatus corrosivus*. Drugą cząstkę pomieszałem z spirytusem *volatilis salis amoniaci*. Nie weszła tam barwa błękitna, oznaczająca bytność miedzi. Na koniec zmieszałem trzecią cząstkę z likworem, który się pospolicie używa do próby wina zepsutego ołowiem lub glejta; i który się przygotowuje z auri pigmentu: ale nie postrzegłem żadnej odmiany koloru, któryby oznaczał, iż tam był ołów. Ponieważ wszystkie te pomienione doświadczenia nie pokazały znaku dowodzącego w proszku trucizny mineralnej; nie mając znaczniejszej jego porcji dla czynienia dalszych doświadczeń, które by mnie mogły oświecić o prawdziwej jego naturze, a zważając, iż się znajdują trucizny, których własności trudno dociec przez operacje chemiczne, prosiłem Xięcia Generała, o przysłanie mi jeszcze jakiej cząstki dla doświadczenia jej na zwierzęciu domowym. Dostawszy więc znowu dziesięć, lub dwanaście granów, dałem one zjeść psu średniej miary, pomieszawszy z wodą w filiżance. Po siedmiu lub ośmiu godzinach dał dopiero pies poznać alteracją swego zdrowia, nie pokazując pierwej żadnej odmiany. Nie chciał potem jeść, zaczął się krztusić, i próżno silił do wymiotu, kaszlać i cierpieć konwulsje na całym ciele. Te symptomata trwały prawie dwanaście godzin; potem pies przyszedł do siebie bez żadnego znaku, aby ów połknięty trunek miał w nim jakiś szkodliwy skutek sprawić. Odtąd, aż do dzisiejszego dnia jest zdrowy. Lubom daleki bardzo od wnoszenia z tej na psie uczynionej experiencji, aby rzeczony proszek był istotną trucizną; rozumiem jednak iż powinien wzbudzić uwagę w tych, którzy po moim doświadczeniu użyci być mogą do okazania w tej mierze zdania. Jeśli ta experiencja powtórzona na innym zwierzęciu, pokaże toż samo *symptoma*, lub jemu podobne, może być ztąd jakiś powód do decyzji, iż ten proszek zawiera w sobie substancją jakąś szkodliwą ciału zwierzęcemu (*corpori animali*). To co przełożyłem w tej mierze, było ode mnie wiernie przełożone, po uczynionych z jak najściślejszą pilnością obserwacjach, dla lepszej wiary własną ręką podpisuję. W Warszawie 15 lutego 1785. *John Doktor medycyny.*”

Myślę, że objaśnienie tego tekstu może być niezłym tematem dla studenckich zajęć seminaryjnych z chemii ogólnej. Trzeba tu jednak zaznaczyć, że najtęższym analitykiem w Polsce Stanisławowskiej był jednak profesor historii naturalnej we Lwowie, potem w Krakowie, Baltazar Hacquet. O nadzwyczaj interesującym życiu tego człowieka pisałem gdzie indziej [26] kilka lat temu. Nie znałem wówczas jeszcze ani autobiografii Hacqueta, ani własnoręcznie przez niego sporządzonej listy publikacji. Opublikowali je niedawno ukraińscy uczeni [27]. Z przyjemnością stwierdziłem, czytając te materiały, że w swoim szkicu nie popełniłem większych błędów. Hacquet był przez szereg lat lekarzem w kopalniach rtęci w Hydrii w Słowenii. Tam, u znanego chemika J.A. Scopolięgo, zapoznał się z operacjami chemicznymi. Hacquet był niestrudzonym podróżnikiem. W licznych swych dziełach opisał „pod względem mineralogicznym i politycznym” różnorodne pasma Alp i Karpaty. Te ostatnie w dziele pt. „*Hacquets neueste physikalisch-politische Reisen durch die Dacischen und Sarmatischen Karpathen*” (Norymberga, 1790–1796). Wśród che-

micznych publikacji Hacqueta zwraca uwagę jego artykuł o otrzymywaniu czystego cynobru. Stwierdził on mianowicie, że w czystym cynobrze na 1 część siarki przypada 7–8 części rtęci. Analizę tę trudno nazwać dokładną, ale przypomnijmy tutaj, że właśnie cynober był tą substancją, na której J.L. Proust ustalał prawo stosunków stałych i publikacja Hacqueta mogła go do tej pracy stymulować.

Trudno obliczyć liczbę analiz chemicznych wykonanych przez Hacqueta na ziemiach zaboru austriackiego. Analizował on krzemienie ze złóż pod Zaleszczykami. Był to wtedy ważny surowiec strategiczny – służył do wyrobu skałek do karabinów. Badał chemicznie rudy żelaza w Mizuniu, w Skolem, Smolnej i Dołchem. Wody mineralne w Samokłeskach, Turosszówce, Nowosielcach i Krynicy. Na tle jego w tym ostatnim zakresie działań, znane prace lwowskiego lekarza Jędrzeja Krupińskiego, który chemicznie badał zdroj w Kozinie [28], wyglądają bardzo skromnie. Z różnych stron Galicji, a nawet z Królestwa, otrzymywał Hacquet do zbadania różnorodne próbki. I tak np. w r. 1789 zarządzający zakładami kruszcowymi w Miedzianej Górze pod Kielcami baron Soldenhoff przesłał mu próbkę rudy zawierającej srebro. Hacquet oznaczył jego zawartość na 4–6 łutów w cetnarze, co musiało zmartwić zleceniodawcę, bo przypuszczano, że jest go tam 10 łutów. Swoje analizy wykonywał Hacquet w laboratorium uniwersyteckim, w obecności studentów. Była to więc jakby studencka pracownia analityczna.

Dodajmy jeszcze, że w sprawach ekspertyzy chemicznej zwracano się wtedy w Polsce i do ekspertów zagranicznych. W swoich notatkach z różnych lat znalazłem trzy przykłady takiego stanu rzeczy. Najciekawszym jest chyba analiza chemiczna opali i „oczu świata” z okolic Berdyczowa, wykonana na próbkach przesłanych do praskiego przyrodnika i lekarza, skądinąd mającego tytuł konsyliarza króla polskiego, Johanna Meyera. O tej analizie pisałem w odrębnej publikacji [29]. W badanych opalach znalazł Meyer 182 części krzemionki, 36 części „ziemi alunowej” i 6 części „ziemi żelaza”.

Petersburska Akademia Nauk zajmowała się natomiast rozstrzygnięciem zasadności tezy głoszonej przez wymienionego już wyżej Carosiego (był on członkiem-korespondentem tej akademii) o możliwości przekształcania się skał wapiennych i gipsów w krzemień i kwarc. Akademia zleciła przeprowadzenie badań (na dostarczonych przez Carosiego próbkach „częściowo przekształconych” skał) J.G. Georgiemu. Rzecz jasna, nie potwierdził on mniemań Carosiego. [30] I jeszcze jeden przykład: w roku 1784, książę Stanisław Poniatowski, jadąc w swoją wielką podróż rekonesansową do krajów niemieckich, zabrał ze sobą próbki rud „kobaltu i miedzi polskiej”, aby je „wyegzaminować” w Berlinie. Badał je tam „Gerard mineralogik” (Abraham Gerhard, autor 2-tomowego dzieła pt. *Beiträge zur Chemie und Geschichte der Mineralogie*). Jak zapisano w dzienniku podróży „pierwszego kruszec cał nieodrobny pokazał się i błękitność tak lekka (...) saski natomiast kobalt jest ciemnognatowy. Miedź się dobrze udała” [31].

Książę Poniatowski to jeden z polskich arystokratów żywo interesujący się przyrodznawstwem a zwłaszcza mineralogią. Środowisko szlachecko-możnowład-

cze wydało wtedy więcej podobnych postaci. Jak mówiliśmy na wstępie, wielkim problemem ówczesnej Polski była utrata kopalni soli, zagarniętych przez Austriaków. W poszukiwaniach soli bardzo aktywny był Tadeusz Czacki, późniejszy twórca Liceum Krzemienieckiego. Jak czytamy u Korzona [32]: „Przed otwarciem sejmku (w kwietniu 1790, I.Z.S.) Czacki podjął się objechania miejsc solnych i otrzymał stosowną od Komisji instrukcję. Zrobił więcej i staranniej niż ta instrukcja zalecała. Posługując się oficjalistami skarbowymi i wiadomościami inżyniera Mehlera (z artylerii koronnej) zbadał źródła solne w Busku, Solcy, Owczarach, Bejskach, Gumiennicy, Wąchocku, Rączkach, oznaczył procent zawartej w wodzie soli, ocenił widoki i warunki eksploatacji, porobił mapy, a przy tej sposobności badał też kopalnie węgla kamiennego i spławność rzeki Nidy.” W badaniach natomiast mineralogicznych Sycylii zastąpił potomek inflanckiego rodu możnowładczego, Michał Borch. Różnokierunkowe prace przyrodnicze tego uczonego-amatora nie zostały jeszcze dokładniej poznane. Tutaj chce zwrócić uwagę na dwa jego dzieła: *Lythologie Siciliene docimastique et metallurgique* (Rome 1778) i *Mineralogie Siciliene docimastique et metallurgique* (Turin 1780). Docymazją nazywano wtedy sztukę probierczą. Istotnie, w tych swoich dziełach próbował Borch chemicznie scharakteryzować skały i minerały Sycylii. Charakterystyki te są dość nużące swoją jednoznacznością i zdawkowe, ale dokumentują wielką pracę autora. Inna rzecz, że obraca się on jeszcze w kręgu pojęć chemicznych właściwych T. Bergmanowi, papieżowi analizy chemicznej tych czasów. Ale warto zwrócić uwagę na zamieszczony w książce o mineralogii Sycylii rozdział pt. *Minerhydrologie Siciliene ou connaissance des eaux minerales de la Sicile*. Jest to właściwie samodzielny traktat o wodach mineralnych Sycylii, z ich klasyfikacją, wyszczególnieniem charakterystycznych cech chemicznych, rozmieszczeniem. Któżby mógł się spodziewać, że to Polak badał, jako , jak się wydaje, pierwszy, wody Sycylii pod względem chemicznym.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Ernesta Jeremiasza Neifelda Medicinæ Doctora i Physika Leszczyńskiego Krótkie Opisanie wód Altwasserskich w niższym Śląsku, a mianowicie ich natury, skutku y zażywania, z Niemieckiego Traktaciku za Przywilejem Najjaśn. Króla JMści pruskiego, Elektora Brandenburskiego wydrukowanego. 1753.
- [2] Kurzgefäste Nachricht vom Carlsbrunnen zu der Gimmeln in Wohlauschen Fürstentumme bey Winzig. „Schlesische zuverläss. Nachrichten von gelehrten Sachen”, 1756, St. XIII, 53–56.
- [3] I.Z. Siemion, *Ernesta Jeremiasza Neifelda prace i poglądy przyrodnicze*, *Analecta*, 2003, 12, 7–23.
- [4] J. Osiński, *Opisanie polskich żelaza fabryk*, Warszawa 1782.
- [5] I.Z. Siemion, *O Kortumie Starszym*, *Analecta*, 1999, 8, 191–207.
- [6] Cytuję za: H. Jost, *Górnictwo i hutnictwo w Tatrach Polskich*, *Studia i materiały z dziejów nauki polskiej*, T.4, Warszawa 1956, 33–61.
- [7] Patrz: I.Z. Siemion, *Krag potencjalnych członków Fizyczno-Chymicznego Warszawskiego Towarzystwa*, *Kwartalnik Historii Nauki i Techn.*, 1992, 37, 131–140.
- [8] W. Terlecki, *Mennica Warszawska 1765–1965*, Oss., Wrocław 1970.

- [9] S. Lubomirski, *Pamiętniki*, Lwów 1925, s. 154 i 166.
- [10] Pamiętnik Historyczno-Polityczny, 1785, T.1, 217–222.
- [11] J.F. Carosi, *Reisen durch verschiedene polnische Provinzen mineralogischen und anderen Inhalts*, T. 1–2, Leipzig 1781–1784.
- [12] J. Ursyn Niemcewicz, *Pamiętniki czasów moich*, PIW, Warszawa 1957, T. 1, s. 325.
- [13] W. Hubicki, *Pierwsze w Polsce wykłady teorii Lavoisiera w czasach Komisji Edukacji Narodowej*, [w:] Ze studiów nad KEN i szkolnictwem na Lubelszczyźnie, Lublin 1973, s. 9–94.
- [14] L. Lafontaine, *Opisanie skutków i używania ciepłych siarczystych i zimnych żelaznych kąpieli w Krzeszowicach*, Kraków 1789.
- [15] Cytuję za: Z. Fedorowicz, *Katedra historii naturalnej w dawnej wszechnicy wileńskiej*, Studia i materiały z dziejów nauki polsk., Historia nauk biol. i med., Z. 1, PWN, Warszawa 1957, s. 102.
- [16] S.B. Jundziłł, *O źródłach solnych i wodzie stokliskiej*, Wilno 1792.
- [17] I.Z. Siemion, *Jana Wilhelma Möllera dwie podróże badawcze na kresach Rzeczypospolitej*, *Analecta*, 2000, 9, 109–134.
- [18] I.Z. Siemion, *O recepcji teorii Lavoisiera w Polsce*, *Analecta*, 1994, 4, 145–169.
- [19] Der Landwirth, von Michael Hube, Königl. Polnischem Hoffsekretar. Warschau u. Dresden, 1779, St.1, s. 16–17.
- [20] Cytuję za: J. Łyskanowski, *Medycyna i lekarze dawnej Warszawy*, PIW, Warszawa 1978, s. 233.
- [21] Protokoły posiedzeń Komisji Edukacji Narodowej, 1786–1794, opr. T. Mizia, Wrocław 1969, s. 362–363.
- [22] K. Bauer, *Wojsko koronne powstania kościuszkowskiego*, Wyd. MON, Warszawa 1981, s. 256.
- [23] J. Arnold, *O hojności Królów i Panów Polskich na lekarzy i rzecz lekarską*, *Roczniki Król. Warsz. Tow. Przyjaciół Nauk*, 1822, 15, 154.
- [24] L. Dembowski, *Moje wspomnienia*, T.1, Petersburg 1898, s. 50–51.
- [25] Z. Klukowski, *Badanie trucizny w procesie Dogrumowej w r: 1785*, *Archiwum Hist. i Filozofii Med.*, 1925, 3, 1–5.
- [26] I.Z. Siemion, *Prace chemiczno-analityczne Baltazara Hacqueta*, *Analecta*, 1996, 2, 95–125.
- [27] Patrz: *Baltazar Gakiet, dosłidnik Piwdenno-Schidnoj i Centralnoj Jewropy*, Lwiv 2000.
- [28] J. Krupiński, *Wiadomość o rozciekach w powszechności, w szczególności zaś o Wodzie Mineralnej Koziańskiej*, Poczajów 1782.
- [29] I.Z. Siemion, *Osiemnastowieczne analizy chemiczne opali z Radomyśla*, *Kwart. HNiT*, 1992, 37, 63–67.
- [30] J. Różewicz, Z. Wójcik, *Listy Jana Filipa Carosiego do Cesarskiej Akademii Nauk w Petersburgu*, *Studia i mat. z dziejów nauki polsk.*, Ser.C, Z. 21, 1976, 5–52.
- [31] I.Z. Siemion, *O podróży rekonesansowej księcia Stanisława Poniatowskiego*, *Analecta*, 1993, 2, 133–153.
- [32] T. Korzon, *Wewnętrzne dzieje Polski za Stanisława Augusta*, T.V, Kraków-Warszawa 1897, s.9.

Z HISTORII CHEMII

**OKOLICZNOŚCI PRZYZNANIA NAGRÓD NOBLA
DLA MARII SKŁODOWSKIEJ-CURIE**

**THE CIRCUMSTANCES OF NOBEL PRIZE
ACHIEVEMENT BY MARIA SKŁODOWSKA-CURIE**

Józef Hurwic

*Université de Provence,
3, Place Victor-Hugo,
13331 Marsylia Cedex 3, Francja*



Józef Hurwic do 1968 r. prof. zwyczaj. na Politechnice Warszawskiej (kierownik Katedry Fizyki na Wydziale Chemicznym); od 1969 r. prof. chemii fizycznej i kierownik Zakładu Dielektrochemii na Université de Provence w Marsylii (od 1979 r. na emeryturze).

Główna tematyka badawcza: badania budowy cząteczek (m.in. konformacji) i oddziaływań międzycząsteczkowych metodami dielektrycznymi (pomiaru stałej dielektrycznej, momentu dipolowego, polaryzowalności itd.), wspartymi metodami widmowymi (w podczerwieni i nadfiolecie oraz za pomocą jądrowego rezonansu paramagnetycznego), a także ebulliometrycznymi i piknometrycznymi. Ustalił m.in. powstawanie różnych asocjatów i kompleksów z wiązaniem wodorowym lub przeniesieniem ładunku. Oprócz tego Józef Hurwic interesuje się historią nauki, głównie badań budowy materii, zwłaszcza badań promieniotwórczości.

W 1896 roku Henri Becquerel stwierdził, że uran i wszystkie jego związki wysyłają samorzutnie niewidzialne promieniowanie działające na kliszę fotograficzną i jonizujące powietrze, nadając mu przewodnictwo elektryczne [1]. Było to odkrycie zjawiska, które później Maria Skłodowska-Curie nazwie „promieniotwórczością” [2]. Dwa lata po odkryciu promieniotwórczości małżonkowie Maria i Piotr Curie odkrywają dwa pierwiastki promieniotwórcze: polon [2] i rad [3].

Gdy w 1901 roku miano po raz pierwszy przyznać nagrody Nobla, od razu nasunęła się myśl wyróżnienia tą nagrodą badań promieniotwórczości. Charles-Jacques Bouchard, profesor patologii na Wydziale Lekarskim Uniwersytetu Paryskiego, autor pierwszego komunikatu z rentgenologii medycznej [4] i jednocześnie członek zagraniczny Królewskiej Akademii Nauk w Sztokholmie, mający z tego tytułu stałe prawo wysuwania kandydatur do nagrody Nobla, zaproponował przyznanie nagrody Nobla z fizyki łącznie Becquerelowi i małżonkom Curie. Akademia w Sztokholmie nie podtrzymała tej propozycji. Nagrodę Nobla z fizyki otrzymał uczony niemiecki Wilhelm Conrad Roentgen za odkrycie promieni, które nazwano jego imieniem i które wkrótce znalazły liczne zastosowania, zwłaszcza w medycynie, początkowo tylko do diagnostyki, a później i do leczenia. Laureatem nagrody z chemii został fizykochemik holenderski Jacobus Hendricus van't Hoff, w owym czasie profesor uniwersytetu w Berlinie, za odkrycie praw dynamiki chemicznej i ciśnienia osmotycznego w roztworach.

W następnym roku Bouchard ponowił swój wniosek. List jego nadszedł jednak po 31 stycznia 1902 roku, tj. po ustalonym terminie. Nie był więc rozpatrywany. Proponowane przez niego kandydatury wzięto jednak po rozważeniu, gdyż tym razem zgłosili je również dwaj inni uczeni francuscy, będący członkami zagranicznymi Akademii w Sztokholmie: matematyk Gaston Darboux, sekretarz dożywotni (*perpétuel*) Akademii Nauk w Paryżu, i fizyk Éleuthère Mascart, a także fizyk niemiecki Emil Warburg. Kandydatury francuskie i w tym roku odrzucono. Nagrodę z fizyki dostał teoretyk holenderski Hendrik Antoon Lorentz, twórca teorii elektronu, i jego uczeń Pieter Zeeman, który doświadczałnie potwierdził wnioski Lorentza o wpływie pola magnetycznego na widmo atomowe. Nagrodą z chemii wyróżniono organika niemieckiego Emila Hermanna Fischera za prace nad syntezą pewnych cukrów i puryny.

Po dwóch niepowodzeniach Bouchard w 1903 roku nie zgłosił żadnego wniosku. Natomiast Gaston Darboux, Éleuthère Mascart i Henri Poincaré, również członkowie zagraniczni szwedzkiej Akademii Nauk, oraz fizyk Gabriel Lippmann, zaproszony w 1903 roku przez nią osobiście do przedstawienia kandydatur, wysłali do noblowskiego Komitetu Fizyki list podpisany przez dwudziestu członków Akademii Nauk w Paryżu (w następującej kolejności: Gal Bassot, G. Lemoine, A. de Laparent, G. Humbert, Poincaré, G. Lippmann, Émile Picard, Paul Appel, H. Deslandres, É. Mascart, O. Callandreau, Émile Amagat, J. Violle, C. Wolf, A. Haller, R. Radau, L. Cailletet, G. Darboux, M. Loewy, M. Levy), proponujący przyznanie nagrody Becquerelowi i Piotrowi Curie, nie wymieniając Marii Curie.

Gdy dowiedział się o tym poufnie matematyk szwedzki Gösta Mittag-Leffler, członek Akademii Nauk w Sztokholmie, zawiadomił konfidencko Piotra Curie o krzywdzącym pominięciu jego żony na liście kandydatów do nagrody Nobla, nie podając, oczywiście, bliższych szczegółów. Listu tego nie udało się odszukać, ale w Archiwum Akademii Nauk w Paryżu znajduje się kopia odpowiedzi Piotra Curie z dnia 6 sierpnia 1903 roku. Czytamy tam: „(...) Był Pan łaskaw poinformować mnie uprzejmie, że była mowa o nagrodzie Nobla dla mnie. Nie wiem, czy pogłoski te są wiarygodne. Jeżeli jednak okaże się, iż bierze się poważnie pod uwagę moją kandydaturę, pragnąłbym bardzo, by rozważono łącznie udział mój i pani Curie w naszych badaniach ciał promieniotwórczych. W rzeczywistości to jej pierwsza praca doprowadziła do odkrycia nowych ciał i jej udział w tym odkryciu jest bardzo wielki (ona również wyznaczyła ciężar atomowy radu). Sądzę, że gdyby nas w tej sytuacji rozdzielono, bardzo by to zdziwiło wielu ludzi. Czy nie sądzi Pan, iż z punktu widzenia artystycznego było by ładniej, gdyby nas pozostawiono w ten sposób zjednoczonych? (...)”

Przypomnijmy, że Mittag-Leffler już w 1884 roku poparł inną kobietę – uczoną. Dzięki niemu matematyczka rosyjska Sofia Kowalewska została mianowana profesorem uniwersytetu w Sztokholmie. Notabene wbrew rozpowszechnionemu mniemaniu, nie była ona pierwszą kobietą na katedrze uniwersyteckiej. W 1732 roku Laurę Bassi mianowano profesorem fizyki Uniwersytetu Bolońskiego.

Wróćmy do listu akademików francuskich. Byli wśród nich przyjaciele uczonej, dobrze znający jej wybitny udział w odkryciu polonu i radu. Myślę, iż – zgodnie z ówczesną pozycją kobiety w społeczeństwie francuskim – mogli oni uważać, że za wspólną pracę Marii i Piotra Curie wystarczy nagrodzić męża. Gdy w 1898 roku Akademia Nauk w Paryżu przyznała Marii Skłodowskiej-Curie nagrodę Gignera za prace nad stałą, nie powiadomiono o decyzji osoby zainteresowanej, lecz ... jej męża, z prośbą, by poinformował o tym żonę. Uczona do końca życia nie miała prawa wyborczego, które przysługiwało byle mężczyźnie po osiągnięciu pełnoletności. Jeszcze bardziej paradoksalny jest fakt, że prawo to nie przysługiwało Irenie Joliot-Curie, gdy była w okresie frontu ludowego... wiceministrem. Bouchard i Piotr Curie należeli do nielicznych Francuzów, którzy na początku XX wieku przyznawali równe prawa kobietom i mężczyznom.

Dodajmy nawiasem, iż list, podpisany przez wybitnych uczonych francuskich, zawiera kompromitujące nieścisłości naukowe i w wielu miejscach wręcz mija się z prawdą. Przytoczę fragment, którego autorstwo chciałoby się przypisać raczej kiepskiemu dziennikarzowi sensacyjnego pisma niż osobom stanowiącym elitę naukową Francji.

„Niestety, gdy tylko ważna właściwość rozpoznana przez p. Curie została opublikowana, minerał, z którego rad może być wyodrębniony, został natychmiast zagarnięty, wskutek czego niewiele brakowało, by pp. Becquerel i Curie zostali pozabawieni owoców ich pracy. Zdobywszy jednak z wielkim trudem kilka centygramów tej cennej materii, z niezmiennym zapałem kontynuowali oni swe badania,

bądź razem, bądź oddzielnie. Często wahali się, czy wykonać pewne doświadczenie w obawie, by nie stracić cząstki tej substancji, którą niełatwo by im było odzyskać. Mimo, że ich konkurenci byli przez zagarnięcie w korzystniejszej sytuacji, nie muszą liczyć się z taką trudnością, dwaj uczeni nie dali się wyprzedzić”. Geneza tego dziwnego dokumentu jest przedmiotem dociekań pewnych historyków nauki.

Nie wnikając w tę sprawę, stwierdzamy, że Maria Skłodowska-Curie nie była w 1903 roku kandydatką do nagrody Nobla. Według zaś regulaminu Fundacji Nobla, odrzucona kandydatura nie może być rozpatrywana w następnym roku, jeżeli nowy wniosek nie został zgłoszony. W przypadku Marii Curie ubiegłoroczny wniosek Boucharda, nie rozpatrywany w 1902 roku ze względu na spóźnienie, wyjątkowo potraktowano jako wniosek z wyprzedzeniem na rok 1903, biorąc pod uwagę, stałe prawo tego wnioskodawcy do przedstawiania kandydatyr. Na postawie opinii geofizyka Knuta Johanna Ångströma (syna astrofizyka Andersa Jonasa, od którego nazwiska pochodzi nazwa jednostki długości: angstrom), profesora uniwersytetu w Uppsali i członka noblowskiego Komitetu Fizyki, postanowiono połowę nagrody Nobla z fizyki przyznać Becquerelowi za „odkrycie samorzutnej promieniotwórczości”, drugą zaś połowę Piotrowi Curie i Marii ze Skłodowskich Curie za ich „odkrycie pierwiastków samorzutnie promieniotwórczych”. Promieniotwórczość jest zjawiskiem fizycznym, więc przyznanie Becquerelowi za jej odkrycie połowy nagrody z fizyki było w pełni uzasadnione. Odkrycie zaś polonu i radu powinno być wyróżnione raczej nagrodą z chemii. Tę jednak już wcześniej postanowiono przyznać fizykochemikowi szwedzkiemu Svante Arrheniusowi za opracowanie teorii dysocjacji elektrolitycznej. Na wniosek więc Pera Teodora Clevego, profesora chemii na uniwersytecie w Uppsali i członka Komitetu Chemii (komitety fizyki i chemii obradowały wspólnie) zdecydowano ostatecznie odznaczyć małżonków Curie drugą połową nagrody z fizyki za „ich wspólne badania zjawisk promieniowania odkrytych przez Profesora Henriego Becquerela”. Mówiąc mimochodem, zwróć uwagę, iż na dyplomie nagrody zgubiono w nawisku Becquerela literę „c”. Nagrodzone badania przyczyniły się do stworzenia nauki o promieniotwórczości.

Nagrodzenie w 1903 roku Piotra i Marii Curie za ich prace w zakresie fizyki pozostawi możliwość przyznania w przyszłości nagrody z chemii za odkrycia polonu i radu. Nastąpi to istotnie w 1911 roku, a więc już po tragicznej śmierci Piotra Curie. Wnioskodawcami byli Gaston Darboux, który w 1902 roku wysunął kandydaturę Marii Curie do nagrody Nobla z fizyki, i Svante Arrhenius, sam laureat nagrody Nobla z chemii i od 1905 roku dyrektor dotowanego przez Fundację Nobla Instytutu Chemii Fizycznej Akademii Nauk w Sztokholmie. Darboux w swym jednozdaniowym wniosku zwraca uwagę na otrzymanie ostatnio przez Marię Curie radu w stanie metalicznym [5]. Arrhenius w obszernym uzasadnieniu swojej propozycji podkreśla doniosłość odkrycia radu i sprzeciwia się opinii, że odkrycie to było już nagrodzone w 1903 roku. Przytoczę trzy fragmenty tego uzasadnienia: „ (...) doniosłość naukowa i praktyczna odkrycia radu jest znacznie większa niż badań promieniowania bekerelowskiego wykonanych przez małżonków Curie. W czasie

odkrycia radu trudno było sobie wyobrazić znaczenie tego odkrycia. Można powiedzieć, iż jest to największe odkrycie dokonane przez chemię w XIX stuleciu. (...) Powodem szczególnym nagrodzenia w tym roku odkrycia radu jest fakt, iż Pani Curie wytworzyła w ubiegłym roku rad metaliczny, wykazując bezspornie, że rad jest prawdziwym metalem, nie zaś grupą, jak na przykład amon (...) Mamy wreszcie prawo uważać, że Pani Curie niezależnie od swego męża odkryła rad, podczas, gdy oboje małżonkowie badali promieniowania bekerelowskie, za co wspólnie otrzymali w 1903 roku nagrodę z fizyki”.

Mimo bardzo dużej konkurencji nagrodę Nobla z chemii w 1911 roku przyznano Marii Skłodowskiej-Curie „za zasługi dla postępu chemii przez odkrycie radu i polonu, wyodrębnienie radu oraz badania natury i związków tego niezwyklego pierwiastka”. Uchwałę o przyznaniu Marii Curie nagrody Akademia Nauk w Sztokholmie powzięła 7 listopada 1911 roku, tj. dokładnie w dniu 44. rocznicy urodzin laureatki.

Trzy dni wcześniej paryska prasa brukowa wszczęła haniebną kampanię nt. „afery Langevin-Curie”, tj. stosunków intymnych między tym dwojgiem oczonych. Pomijając niedopuszczalność ingerencji w ich sprawy prywatne, Maria Curie była wdową, a Paul Langevin znajdował się w separacji z żoną. Uczona, jak podaje Ewa Curie w biografii swej matki [6], znalazła się u progu samobójstwa i ciężko zachorowała. Mimo jednak ciężkich przeżyć i złego stanu zdrowia chce się udać do Sztokholmu, by 10 grudnia odebrać osobiście swą drugą nagrodę Nobla. Boi się jednak, że uroczystość może być zakłócona przez echo zarzutów prasy paryskiej. Pyta się więc Arrheniusa w liście z 22 listopada, czy w tej sytuacji nie powinna raczej zrezygnować z przyjazdu. Arrhenius w odpowiedzi z 25 listopada zapewnia uczoną, iż nie ma powodów do obaw. Radzi przy tym, aby w wykładzie noblowskim uwzględniła przede wszystkim aspekty chemiczne. Kilka jednak dni później, 1 grudnia, pod wpływem zmiany nastrojów w Szwecji, pisze nowy list do Marii, w którym odradza jej przyjazd do Sztokholmu i sugeruje, by wystosowała do Akademii oficjalne pismo z zobowiązaniem, że nie odbierze nagrody, zanim nie zostanie całkowicie „oczyszczona” z wysuniętych wobec niej zarzutów. Dodaje przy tym, iż gdyby Akademia знаła w swoim czasie te zarzuty i gdyby nie zostały one zementowane, to prawdopodobnie nie przyznałaby Marii Curie nagrody. 5 grudnia uczona z godnością odpisuje na ten skandaliczny list:

(...) Postępowanie, jakie mi Pan doradza, byłoby, według mnie, grubym błędem. Nagrodę bowiem przyznano mi za odkrycie radu i polonu. Sądzę, iż nie ma żadnego związku między moją pracą naukową a faktami z życia prywatnego, które zarzucają mi pewne publikacje niskiego lotu, całkowicie je zresztą zniekształcając. Nie mogę zaakceptować zasady, iż na wartość pracy naukowej wpływ mogą mieć oszczerstwa i kalumnie dotyczące życia prywatnego (...)

Ostatecznie, Maria Curie w towarzystwie córki Ireny i siostry Bronisławy Dłuskiej, która przyjechała z Polski, przybyła odważnie do Sztokholmu. Spotkała się z przyjęciem ciepłym, a niekiedy wręcz entuzjastycznym. Publiczność głośno ją

oklaskiwała, gdy odbierała nagrodę z rąk króla. Natępnego dnia wygłosiła referat pod tytułem: „Rad i nowe koncepcje w chemii”, jak jej doradzał Arrhenius. Omówiła tu swoje odkrycia i podkreśliła zasługi Piotra Curie. 14 grudnia Szwedzkie Stowarzyszenie Kobiet z Wyższym Wykształceniem wydało uroczysty bankiet na cześć dwukrotnej laureatki nagród Nobla. 300 kobiet w podniosłej atmosferze złożyło hołd uczonej.

Do 1905 roku Maria Skłodowska-Curie była jedyną kobietą wyróżnioną nagrodą Nobla. W 1905 roku austriacka powieściopisarka i działaczka pacyfistyczna Bertha Sophie Felicita baronowa von Suttner z domu hrabianka von Kinsky otrzymała pokojową nagrodę Nobla. W 1909 roku szwedka Selma Lagerlöf dostała nagrodę z literatury. Maria Curie wciąż jednak jest jedyną laureatką naukowej nagrody Nobla. Drugą zostanie jej córka Irena Joliot-Curie, która wraz z mężem Fryderykiem otrzyma w 1935 roku nagrodę Nobla z chemii za odkrycie sztucznej promieniotwórczości. Trzecią i ostatnią do dziś laureatką z chemii została w 1964 roku Dorothy Mary Crowfoot-Hodgkin, brytyjski krystalograf i biochemik z uniwersytetu w Oksfordzie za zbadanie techniką rentgenowską budowy substancji ważnych pod względem biochemicznym, jak penicylina i witamina B₁₂. W zakresie fizyki, poza Marią Curie, jest tylko jedna laureatka, Niemka Maria Goeppert-Mayer, urodzona w Katowicach, profesor Uniwersytetu Kalifornijskiego w La Jolla, która w 1963 roku otrzymała wraz z Hansem Jensenem, profesorem uniwersytetu w Heidelbergu, połowę nagrody z fizyki za opracowanie powłokowego modelu jądra atomowego. Aby lista laureatek naukowej nagrody Nobla, była kompletna, należało by jeszcze dodać kilka kobiet, którym przyznano nagrodę z medycyny.

Maria Skłodowska-Curie była jedynym dwukrotnym laureatem nagrody Nobla do 1963 roku, kiedy to Amerykanin Linus Pauling, odznaczony w 1954 roku nagrodą z chemii za badania wiązania chemicznego, dostał nagrodę pokojową (za rok poprzedni). Maria Curie pozostanie jednak jeszcze przez 9 lat jedyną osobą dwukrotnie odznaczoną naukową nagrodą Nobla. W 1972 roku inny Amerykanin, John Bardeen, już laureat z fizyki w 1956 roku za odkrycia w dziedzinie półprzewodników, otrzymał drugą nagrodę z fizyki, za badania nadprzewodnictwa. Jest jeszcze jeden dwukrotny laureat naukowej nagrody Nobla, Brytyjczyk Frederick Sanger, który otrzymał dwie nagrody z chemii: w 1958 roku za badania insuliny i w 1981 roku za wkład do badań kwasów nukleinowych. Można by jeszcze dodać, że do dziś Maria Skłodowska-Curie jest jedynym laureatem w dwóch różnych dyscyplinach nauki: w fizyce i chemii. Wyjątkowość ta jest jednak mało istotna, gdyż w wielu przypadkach granica między tymi dwiema dziedzinami nie jest ostra.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] H. Becquerel – Emission des radiations nouvelles par l'uranium métallique, C.R. Acad. Sci. Paris, 1896, **122**, 1086–1088.
- [2] P. Curie, Mme S. Curie – Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende, Tamże, 1898, **127**, 175–178.
- [3] P. Curie, Mme P. Curie, G. Bémont – Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende, Tamże, 1898, **127**, 1215–1217.
- [4] C. Bouchard – La pleurésie de l'homme étudiée à l'aide des rayons Röntgen, Tamże, 1896, **123**, 967–968.
- [5] Mme P. Curie, A. Debierne – Sur le radium métallique, Tamże, 1910, **151**, 523–525.
- [6] Ewa Curie – Maria Curie, Przekład z francuskiego H. Szyllerowej, Wyd. IX, PWN, Warszawa 1997, s. 288.

Informacje zakulisowe dotyczące przyznania nagród Nobla z fizyki i chemii w latach 1901–1903 oraz nagrody z chemii w 1911 roku, czerpałem z dokumentów niedawno ujawnionych przez Fundację Nobla oraz z czterech następujących książek:

- [7] Elisabeth Crawford – „La fondation des Prix Nobel scientifiques 1901–1915”, Traduit d'anglais par N. Dhombres, Édition Belin, Paris 1988.
- [8] Anna Hurwic – „Pierre Curie”, Préface P.-G. de Gennes, Flammarion, Paris 1995.
- [9] Susan Quinn – „Życie Marii Curie”, Przełożyła z angielskiego A. Soszyńska, Wyd. Prószyński i Ska, Warszawa 1997.
- [10] Karin Blanc – „Marie Curie et le Nobel”, Préface de Nanny Fröman, Uppsala Studies in History of Science 26, Uppsala 1999.

KRONIKA



O SEKCJI HISTORII CHEMII POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Sekcja Historii Chemii Polskiego Towarzystwa Chemicznego powstała w 1977 roku. Poprzednio polscy historycy chemii działali w ramach istniejącego od 1954 do 1977 r. Zespołu Historii Chemii Zakładu Historii Nauki PAN przemianowanego potem na Instytut Historii Nauki, Oświaty i Techniki PAN [1]. Przewodniczącym tego Zespołu był do swej śmierci prof. dr Włodzimierz Hubicki, który prowadził wiele prac badawczych dotyczących głównie chemii polskiej w dobie Odrodzenia i w XVIII i XIX wieku. W 1977 r. Prezydium Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego utworzyło Sekcję Historii Chemii. Pierwszym przewodniczącym był prof. dr Zdzisław Wojtaszek. Po jego śmierci w 1980 r. objąłem kierownictwo Sekcji początkowo jako p.o. przewodniczącego, potem wybierany na kolejne kadencje. Sekcja liczy obecnie ok. 70 członków, lecz zagadnieniami historii chemii zajmują się też osoby nie należące do Sekcji.

Pierwszy Zarząd Sekcji wysunął następujące problemy wymagające syntetycznego ujęcia: 1. Historia chemii w Polsce, 2. Karol Olszewski – życie i działalność, 3. Chemia i alchemia w Polsce w dobie Odrodzenia, 4. Narodziny nowoczesnej chemii w Polsce, 5. Dwieście lat chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim, 6. Historia polskiego słownictwa chemicznego, 7. Chemia (nauka i nauczanie) w Polsce w latach okupacji [2].

Prof. Wojtaszek był inicjatorem zorganizowanej w 1983 r. już po jego śmierci sesji poświęconej 200-leciu wykładów chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim [3] oraz współautorem wydanej w 1990 r. wyczerpującej monografii Karola Olszewskiego [4]. Zagadnieniami alchemii w Polsce zajmował się już uprzednio prof. Włodzimierz Hubicki. Starania Sekcji o wydanie jego dzieł zbiorowych z tej dziedziny nie powiodły się, sukcesem tym może jednak poszczycić się w 1991 r. środowisko lubelskie [5]. Postacią średniowiecznego polskiego alchemika Michała Sędziwoja zajmował się, nie będąc członkiem Sekcji doc. dr Roman Bugaj, który przetłumaczył na język polski większość dzieł tego badacza [6]. Autorem wyczerpującej, za-

wierającej najważniejsze fragmenty pism, monografii Sędziwoja był urodzony w Londynie Zbigniew Szydło. Książka została wydana w pierw w języku angielskim przez Instytut Historii Nauki PAN, a następnie przetłumaczona na język polski [7].

W roku akademickim 1983/84 Sekcja zorganizowała w Warszawie cykl pięciu wykładów poświęconych postaciom Michała Sędziwoja, Jędrzeja Śniadeckiego, Marii Skłodowskiej-Curie, Karola Olszewskiego i Józefa Zawadzkiego. W 1984 r. odbyła się w Karpaczu „I Szkoła historii chemii”, poświęcona ogólnemu rozwojowi chemii od czasów starożytnych ze szczególnym uwzględnieniem wkładu chemików polskich. Materiały tej Szkoły zostały opublikowane [8]. Zgodnie z podjętym wówczas postanowieniem tematem następných szkół w latach 1986, 1988, 1990 i 1993 był rozwój poszczególnych działów chemii, w tym również działów chemii przemysłowej. Materiały II Szkoły wydane zostały w 1988 r. [9]. Niektóre referaty III Szkoły, zorganizowanej przy współudziale Sekcji Historii Chemii Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, wydrukowane zostały w „Wiadomościach Chemicznych” w 1991 r. w zeszytach 9–10. IV i V Szkoły poświęcone były „Szkołom naukowym chemików polskich” i ich materiały zebrane są w oddzielnej publikacji [10]. Szkoły Historii Chemii przyczyniły się do wzajemnego poznania się osób zajmujących się różnymi aspektami historii polskiej chemii i ich zintegrowaniu. Od 1990 r. na wielu Zjazdach Naukowych Polskiego Towarzystwa Chemicznego wygłaszano referaty związane z przypadającymi rocznicami chemików polskich lub z polską chemią. Historii chemii polskiej poświęcona była sesja XLVII Zjazdu Naukowego PTCh (13–16.09.2004).

Zagadnieniami związanymi z historią chemii polskiej, zwłaszcza organicznej, zajmuje się Ignacy Z. Siemion. Opracował on wyczerpującą monografię działalności Bronisława Radziszewskiego [11], a uprzednio dwa zbiory artykułów n.t. reakcji imiennych chemików polskich [12], oraz szkice biograficzne o chemikach polskich doby zaborów [13]. Opracowania dotyczące historii polskiej chemii publikował w latach 1985–1998 Zdzisław Ruziewicz. Zostały one wydane po jego śmierci w zbiorczym tomie [14]. O roli organizacji środowiskowych i muzeach w rozwoju historii polskiej chemii pisała w 1993 r. Krystyna Kabzińska [15]. Ta sama autorka omówiła na forum Polskiego Towarzystwa Historii Techniki osiągnięcia polskich inżynierów chemików w okresie dwudziestolecia międzywojennego i pierwszych latach powojennej Polski [16]. Chemią polską okresu międzywojennego zajmowali się też Rajmund Sołowiec i Roman Mierzecki. Pierwszy z nich omówił badania z zakresu chemii nieorganicznej [17], drugi z nich zestawił 388 publikacji z zakresu chemii fizycznej publikowanych w Polsce przez polskich chemików [18]. Wśród publikacji dotyczących historii polskiej chemii wymienić należy biografię Wojciecha Świętosławskiego opracowaną przez nie będącego obecnie członkiem Sekcji Stefana Zameckiego [19]. Rozwój chemii radiacyjnej w Polsce omawia autobiografia Jerzego Kroh [20] oraz wydana pod jego redakcją praca zbiorowa obejmująca badania nad oddziaływaniem promieniowania z materią [21]. Do publikacji związanych z chemią polską zaliczyć też należy cykl zwięzłych życiorysów kolejnych prezesów Polskiego Towarzystwa Chemicznego drukowanych w „Orbitale” oraz

serię krótkich artykułów, które „Przemysł Chemiczny” zamieszczał w związku z przypadającymi w danym roku rocznicami urodzin lub śmierci poszczególnych uczonych polskich. Udziałem Polaków w rozwoju promieniotwórczości zajmuje się przebywający obecnie we Francji członek naszej Sekcji Józef Hurwic. Publikuje on nieznanne szczegóły dotyczące działalności Marii Skłodowskiej-Curie oraz opracował biografię Kazimierza Fajansa [22]. K. Kabzińska brała udział w opracowaniu polskiej korespondencji M. Curie-Skłodowskiej [23]. Zagadnieniami pozostającymi na pograniczu rozwoju polskiej chemii i farmacji zajmuje się Halina Lichočka [24].

Sytuacją chemików polskich w czasie II Wojny Światowej zajmowała się K. Kabzińska. Na Zjeździe Naukowym w Lublinie w 1995 r. wygłosiła referat plenarny p.t. „Chemicy polscy o okresie wojny i okupacji”. Materiały te opublikowane zostały w postaci trzech artykułów w „Przemysle Chemicznym” [25].

Rozwój polskiej terminologii chemicznej był tematem referatu na jednym ze Zjazdów PTCh i został opracowany w postaci oddzielnej publikacji [26].

S. Zamecki i R. Mierzecki opublikowali kilka opracowań dotyczących ogólnego rozwoju chemii. Dotyczą tego niezmiernie interesujące kilkadziesiąt *Notatek chaotycznych*, pióra Ignacego Z. Siemiona publikowanych regularnie przez „Wiadomości Chemiczne”. Pierwsza ich część dostępna jest w postaci druku zwartego [27]. Oprócz informacji merytorycznych zawierają one ujęcia syntetyczne i wiele materiału anegdotycznego.

Na sesjach i konferencjach organizowanych przez inne Sekcje PTCh, np. przez Sekcję Dydaktyczną i Sekcję Studencką członkowie Sekcji przygotowywali referaty dotyczące historii problemu omawianego w trakcie takiej konferencji.

Członkowie Sekcji brali udział w organizowanym przez Federację Europejskich Towarzystw Chemicznych (FECS) przygotowaniu listy stu najwybitniejszych chemików XVIII–XX w. oraz 10 najwybitniejszych chemików polskich tego okresu. Na nasz wniosek podobne listy 10 najwybitniejszych chemików w swoich krajach przygotowały Towarzystwa Chemiczne Czech, Słowacji i Węgier.

Sekcja współpracuje z Sekcją Historii Nauk Ścisłych Komitetu Historii Nauki i Techniki PAN, organizując wspólne posiedzenia referatowe. Poszczególni członkowie Sekcji PTCh wchodzi w skład Prezydium Komitetu. Sekcja współpracuje też z Instytutem Historii Nauki PAN.

Reprezentanci Sekcji wchodzi w skład Grupy Roboczej Historii Chemii FECS i biorą czynny udział w międzynarodowych seminariach tej grupy (1994, 1995, 1997, 1998) przedstawiając związek chemii polskiej z zagadnieniami omawianymi w trakcie tych seminariów, a także w odbywających się na Węgrzech Międzynarodowych Konferencjach Historii Chemii (1991, 1995, 1999, 2003) Dzięki temu na forum międzynarodowym przypomnieć można było zasługi Jędrzeja Śniadeckiego, Ignacego Łukasiewicza, Karola Olszewskiego, Ignacego Mościckiego [28], a także przedstawić stan nauczania chemii w Polsce w okresie rozbiorów [29], a na Kongresie Międzynarodowej Unii Historii Nauki w Liege w 1997 r. Krystyna Kabzińska omówiła działalność polskich chemików w latach 1939–1945 [30].

Temat Sesji Historii Chemii na XLVII Zjeździe PTCh – badania w dziedzinie nauk ścisłych w okresie ostatniego 50-lecia – jest w dużej mierze rozszerzeniem problemów dwu ostatnich Szkół Historii Chemii z lat 1990 i 1993. Będzie on kontynuowany przez Sekcję Historii Chemii Polskiego Towarzystwa Chemicznego przy współpracy Komisji Historii Nauk Ścisłych Komitetu Historii Nauki i Techniki PAN i obejmie chemię i fizykę. Liczymy na współudział w opracowaniu tego tematu przez licznych współpracowników poszczególnych zakładów naukowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Dąbkowska, *Dzieje Zespołu Historii Chemii*, *Analecta*, 1992, 1, Nr 2, s.185–211.
- [2] R. Mierzecki, *Działalność Sekcji Historii Chemii Polskiego Towarzystwa Chemicznego w latach 1977–1988*, *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, 1992, 37, Nr 3, 157–167.
- [3] *Jubileusz dwustulecia chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim 1783–1983*, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego*, Nr 858, 1988.
- [4] Z. Wojtaszek, H.Kuzyk, A. Morzyniec, J. Dubowy, K. Łopata, *Karol Olszewski*, PWN, Kraków, 1990.
- [5] Włodzimierz Hubicki, *Z dziejów chemii i alchemii*, WNT, 1991.
- [6] R. Bugaj, *Michał Sędziwój (1566–1636), Życie i pisma*, Ossolineum, 1968; *Traktat o kamieniu filozoficznym*, PWN, 1971.
- [7] Z. Szydło, *Water which does not wet hands*, Instytut Historii Nauki Polskiej PAN, Warszawa 1994, *Woda która nie moczy rąk* (tłumaczenie R. Mierzeckiego), WNT, 1997.
- [8] R. Mierzecki, *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*, PWN. Wyd. I. 1985, wyd. II 1987, wersja angielska *The Historical Development of Chemical Notions*, PWN i Kluwer, 1991; R. Sołowiec, *Rozwój podstawowych pojęć chemii*, WNT, 1986; W. Bergandy, *Od alchemii do chemii kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1997.
- [9] *Historyczny rozwój procesów technologicznych i wpływ metod badawczych na rozwój chemii*, Ossolineum, 1988.
- [10] *Szkoły naukowe chemików polskich*, Ossolineum, 1993.
- [11] I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, Wrocław, 1999.
- [12] I.Z. Siemion, *Reakcje imienne chemików Polaków*, PWN, Warszawa, 1987.
- [13] I.Z. Siemion, *O chemikach polskich doby zaborów*, Wrocław 1995.
- [14] Z. Ruziewicz, *Ludzie i dzieła, studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, Wrocław 1998.
- [15] K. Kabzińska, *Rola organizacji środowiskowych i muzeów w rozwoju historii polskiej chemii*, *Analecta*, 1993, Nr 2, 130–158.
- [16] K. Kabzińska, *Osiągnięcia polskich inżynierów chemików w okresie dwudziestolecia międzywojennego i pierwszych latach powojennych Polski*, [w:] *Inżynierowie polscy w XIX i XX wieku*, tom III, 1994, str.179–226.
- [17] R. Sołowiec, *Chemia w polskich uczelniach okresu międzywojennego. Katedry chemii nieorganicznej*, *Analecta*, 1993, Nr 2, 159–187.
- [18] R. Mierzecki, *Chemia w polskich uczelniach okresu międzywojennego, chemia fizyczna*, *Analecta*, 1995, Nr 4, 171–221.
- [19] S. Zamecki, *Wkład Wojciecha Świętosławskiego (1881–1968) do chemii fizycznej*, Ossolineum, 1981.
- [20] J. Kroh, *Moje życie i chemia radiacyjna, od II do III Rzeczypospolitej*, Fundacja Badań Radiacyjnych, Łódź, 1999.

- [21] *Z polskich badań nad oddziaływaniem promieniowania z materią*, praca zbiorowa pod redakcją J. Kroh, Fundacja Badań Radiacyjnych, Łódź, 2003.
- [22] J. Hurwic, *Twórcy nauki o promieniotwórczości*, PWN, 1989; Kazimierz Fajans, Wrocław 1991.
- [23] K. Kabzińska, M.H. Malewicz, J. Piskurewicz, J. Rózewicz, *Korespondencja polska Marii Skłodowskiej-Curie 1881–1934*, Warszawa, 1994.
- [24] H. Lichočka, *Badania leczniczych wód mineralnych w Polsce (1800–1858) z perspektywy rozwoju chemii*, Warszawa, 1989; *Historia poszukiwania leku w roślinach w Polsce 1800–1856*, Warszawa, 2002.
- [25] K. Kabzińska, *Losy chemików w Powstaniu Warszawskim*, Przemysł Chemiczny 1994, Nr 8; *Chemicy polscy 1939–1945; walka o kadry*, Przemysł Chemiczny, 1995, nr 4; *Chemicy polscy 1939–1945; walka o Polskę*, Przemysł Chemiczny, 1995, Nr 5.
- [26] R. Mierzecki, *Rozwój polskiej terminologii chemicznej*, Ossolineum, 1988.
- [27] I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, Notatki chaotyczne*, Wrocław, 2002.
- [28] R. Mierzecki, *The Introduction of the French chemical Nomenclature in Poland*, w *Lavoisier in European Context*, red. B. Bensaude-Vincent i F. Abbri, Science History Publication, Canton Ma. (USA), 1995, Str. 79–86; R. Mierzecki, *The Polish Chemical Industry: Isolated Developments in a Divided Country*, [w:] *The Chemical Industry, 1850–1914*, red. E. Homburg, A.S. Travis i H.G. Schröter, Kluwer Academic Publishers, 1998, str. 59–71; H. Lichočka, *The Methodical Problems of Organic Chemistry in the first half of the 19th century. Jędrzej Sniadecki's Work*, „Technikatörténeti Szemle. Review of History of Technics”, 1996, 22, 183–192; H. Lichočka *Ignacy Mościcki (1867–1946) in the History of Science and Technology*, „Technikatörténeti Szemle. Review of History of Technics”, 2001/2002, 25, 181–187; H. Lichočka, *Women Chemists in Poland. Past and Present*, International Workshop on the history of Women in Science, Technology and medicine, Budapest, 1992. s. 881–84; H. Lichočka, *The Vilna Pharmaceutical Diary (1820–1822). The Journal's Character*, [w:] *The Pharmaceutical World's Press from its Beginnings to 1840*, Paris, 1990, s. 309–328; H. Lichočka, *The Cracow Pharmaceutical Diary (1834–1836)*, [w:] *The Pharmaceutical World's Press from its Beginnings to 1840*, Paris, 1990, s. 181–186; H. Lichočka, *Polish Scientific Journals of the First Half of the 19th Century as Channel of Scientific Communication in Chemistry*, (Budapest 2003) *Review of History of Technics* (w druku).
- [29] H. Lichočka, *Science in the Circumstances of Political Non-Existence, by Example of the History of Polish Chemistry*, XVIII International Congress of History of Science, Abstracts, Hamburg-Munich 1989, R4,11; R. Mierzecki, *Experimental practice and teaching chemistry in partitioned Poland during nineteenth century and after regaining of independence*, Warsztaty Europejskiej Fundacji Nauki, Lizbona, 1997 (w druku).
- [30] K. Kabzińska, *Underground Universities. Teaching Chemistry during the War and Occupation in Poland 1939–1945*, w *Institutions and Societies for Teaching, Research and Populatisation*, Brepols Publisher Turnhout, Belgium, 2002, str.135–139.

**DODATEK: REFERATY WYGŁASZANE NA SZKOŁACH HISTORII CHEMII
ORAZ ZJAZDACH PTCH**

SZKOŁY HISTORII CHEMII

I Szkoła 1984 r.

1. R. Mierzecki, R. Sołoniewicz, W. Bergandy – *Rozwój pojęć chemicznych*.
2. M. Kluz, K. Łopata – *200 lat chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim*.

3. E. Szczepaniec-Cięciak – *Karol Olszewski*.
4. J. Markowski – *Józef Markowski*.
5. D. Czakis-Sulikowska – *Rozwój chemii koordynacyjnej*.
6. K. Korzeniewski – *Rozwój koncepcji struktury wody*.
7. R. Dzik – *Rozwój materiałów elektrodowych*.
8. Z. Matysikowa – *Rola historii chemii w podręcznikach szkolnych*.
9. N. Skinder – *Dydaktyka chemii w Polsce po II Wojnie Światowej*.
10. A. Galska-Krajewska – *Historia Sekcji Dydaktycznej PTCh*.
11. J. Iwaszkiewicz-Nowak – *Elementy historii chemii przy omawianiu związków węgla*.
12. M. Dąbkowska – *Zapowiedź Mendelejewa istnienia dwitelluru-polonu*.

II Szkoła 1986 r.

1. R. Sołoniewicz – *Rozwój wzajemnego oddziaływania chemii i technologii chemicznej*.
2. M. Dąbkowska – *Pradzieje najstarszych działów przemysłu na ziemiach polskich (górnictwo, warzelnictwo, hutnictwo)*.
3. R. Sołoniewicz – *Rozwój metod produkcji podstawowych substancji nieorganicznych*.
4. I. Pollo – *Zagadnienia z dziejów chemii plazmy*.
5. Cz. Wronkowski – Ignacy Mościcki – *prekursor elektrochemicznej metody wytwarzania kwasu azotowego*.
6. K. Janio – *Historia zastosowania wymiany jonowej*.
7. E. Szczepaniec-Cięciak – *Technologia wodoru – przeszłość, teraźniejszość, przyszłość*.
8. R. Dzik – *Rozwój technologii elektrochemicznego otrzymywania chloru i jego związków tlenowych*.
9. E. Zielińska – *Rozwój technologii mineralnych materiałów wiążących gipsowych i wapiennych*.
10. J. Ejsymont – *Zmiany technologii przerobu ropy naftowej w aspekcie historycznym*.
11. W. Kisielow – *Wkład Stanisława i Ewy Pilatów w rozwój petrochemii*.
12. K. Kabzińska – *Rozwój technologii cukrownictwa i rola w niej Kazimierza Smoleńskiego*.
13. S. Strbanova – *Wpływ rozwoju przemysłu piwowarskiego na rozwój chemii*.
14. R. Mierzecki – *Ogólne tendencje w historycznym rozwoju metod technologicznych*.
15. R. Mierzecki – *Wpływ rozwoju metod fizycznych na rozwój chemii*.
16. D. Czakis-Sulikowska – *Historyczny zarys rozwoju chemii koordynacyjnej*.
17. W. Bergandy – *Zastosowanie praw i zasad chemii ilościowej do celów analitycznych*.
18. W. Bergandy – *Zastosowanie analizy spektralnej do identyfikacji pierwiastków w II połowie XIX wieku*.
19. W. Bergandy – *Krótką historią odkryć lantanowców*.
20. J. Morawiec – *Rozwój produkcji kwasu cytrynowego*.

III Szkoła 1988 r.

1. M. Dąbkowska – *Wytwórnictwo potasu w dawnej Polsce*.
2. A. Wątałski – *Rozwój przemysłu kwasu siarkowego w Polsce*.
3. R. Dzik – *Rozwój przemysłu chlorowego w Polsce*.
4. F. Kruszka – *Rozwój przemysłu sodowego w Polsce*.
5. I. Pollo – *Wytwarzanie tlenków azotu w Polsce w pierwszych dziesięcioleciach XX wieku*.
6. S. Strbanova – *Akademia Górnicza w Bańskiej Szczawnicy*.
7. J. Markowski – *Działalność naukowo-techniczna prof. I. Mościckiego*.
8. J. Ruciński – *Rozwój przemysłu gumowego w Polsce*.
9. J. Żurakowska-Orszagh – *Rozwój przemysłu tworzyw sztucznych w Polsce*.
10. K. Krukowska-Bondarzewska – *Rozwój przemysłu farmaceutycznego w Polsce*.

11. J. Szymanowski – *Rozwój technologii wytwarzania proszków do prania w Polsce.*
12. E. Szczepaniec-Cięciak – *Rozwój produkcji cieczy kriogenicznych w Polsce.*
13. K. Kabzińska – *Organizacje środowiskowe chemików polskich na przełomie XIX i XX wieku i ich rola w rozwoju przemysłu chemicznego.*
14. W. Bergandy – *Odzwierciedlenie rozwoju przemysłu w Polsce w książce technicznej.*
15. R. Mierzecki – *Jędrzej Śniadecki i jego uczniowie.*
16. R. Sołoniewicz – *Jędrzej Śniadecki jako chemik-analityk.*
17. R. Mierzecki – *200 lat nowoczesnej terminologii chemicznej.*
18. D. Sobczyńska – *Wilhelm Ostwald jako filozof, historyk nauki i jej reformator; w 100-lecie powstania chemii fizycznej.*

IV Szkoła 1990

1. J. Hurwic (Marsylia) – *Pojęcie szkoły naukowej.*
2. Z.R. Grabowski – *W kręgu Wiktora Kemuli.*
3. K. Zięborak – *Ebuliometria i azeotropia – prace Szkoły Wojciecha Świętosławskiego.*
4. A. Bylicki – *Szkoła karbochemii Wojciecha Świętosławskiego.*
5. W. Bergandy – *Chemia w Uniwersytecie Poznańskim 1919-1939.*
6. A.M. Wirtz-Cordier (Bruksela) – *Ernst Solvay and his influence on the world chemical industry.*
7. K. Kabzińska – *Szkoła Wiktora Lampego.*
8. J. Pinkava (Praha) – *The organic chemistry in Tšechoslovakia.*
9. S. Strbanova (Praha) – *Współpraca chemików czeskich i polskich w latach 1880–1914 (w języku słowackim).*
10. B. Bochwic – *Osman Achmatowicz i jego uczniowie.*
11. I.Z. Siemion – *O Szkole Chemicznej Bronisława Radziszewskiego.*
12. K. Łopata, Z. Kluz – *Karol Dziewoński i Jego Uczniowie.*
13. J. Lange – *Tadeusz Urbański i jego szkoła.*
14. H. Lichocka – *Jan Wolfgang (1771–1856) i jego uczniowie.*
15. R. Sołoniewicz – *Chemia nieorganiczna w polskich uczelniach akademickich w latach 1919–1939.*
16. M. Dąbkowska – *Włodzimierz Hubicki i jego uczniowie.*
17. B. Wąligóra – *Chemia fizyczna w Uniwersytecie Jagiellońskim i szkoła Fizykochemii Powierzchni Bogdana Kamińskiego.*
18. S. Wajda – *Szkoła prof. B. Jeżowskiej-Trzebiatowskiej, twórcy wrocławskiej szkoły chemii koordynacyjnej.*
19. S. Hodorowicz – *Korzenie krakowskiej krytalografii.*
20. K. Sławiński – *Historia badań chemiluminescencji w Polsce.*
21. H. Buchowski – *Chemia fizyczna na Politechnice Warszawskiej.*
22. I. Pollo, M. Brandel, B. Romaniewska, Z. Lysoń – *Fabryka Związków Azotowych w Mościcach jako kuźnia kadr naukowych.*
23. R. Mierzecki – *Chemia fizyczna na Uniwersytecie Warszawskim.*

V Szkoła 1993

1. W. Bergandy – *Alfons Krauze i Jego Szkoła Naukowa.*
2. R. Sołoniewicz, R. Mierzecki – *Lwowska Szkoła Chemii Nieorganicznej i Chemii Fizycznej.*
3. J. Ceynowa, L. Kreja, M. Kuik, M. Sierocka – *Szkoła Antoniego Basińskiego.*
4. K. Zięborak – *Szkoła Termochemiczna Wojciecha Świętosławskiego.*
5. R. Mierzecki – *Szkoły Mieczysława Centnerszvera.*
6. J. Kroh – *Łódzka Szkoła Chemii Radiacyjnej.*
7. Z. Jerzmanowska – *Roman Małachowski i jego Lwowska Szkoła Chemii Organicznej.*

8. T. Życzkowska – *Szkoła Chemii Teoretycznej Kazimierza Gumińskiego*.
9. L. Piela – *Warszawska Szkoła Chemii Kwantowej*.
10. W. Kania – *Wieżysław Kuczyński – wybitny chemik-technolog*.

REFERATY NA SEKCJI HISTORII CHEMII ZJAZDÓW POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

1990 Szczecin

1. R. Sołowiewicz – *Niektóre problemy historii chemii w dydaktyce chemii ogólnej*.
2. R. Mierzecki – *Początki rozwoju termodynamiki*.
3. R. Mierzecki – *Początki rozwoju elektrochemii*.
4. M. Dąbkowska – *Sztuką jest zataić sztukę alchemii*.

1991 Kraków

1. K. Kabzińska – *Metody indukcyjne we wczesnych pracach Marii Skłodowskiej-Curie*.
2. M. Dąbkowska – *Ilustrowane alegorie z alchemicznych traktatów*.
3. J. Markiewicz – *Z dziejów chemicznej toksykologii sądowej w Polsce*.
4. St. A. Hodorowicz – *Korzenie krakowskiej krystalografii*.
5. R. Mierzecki – *Chemia fizyczna w Uniwersytecie Warszawskim*.
6. R. Sołowiewicz – *Analiza historyczna rozwoju pojęcia elektroujemności*.
7. W. Jansen, R. Piosik – *Wynalezienie elektrody szklanej przez Fritza Habera i Zygmunta Klemensiewicza*.
8. E. Wyka – *Szkło chemiczne w zbiorach Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego*.

1992 Białystok

1. K. Kabzińska – *Polska korespondencja Marii Skłodowskiej-Curie*.
2. K. Zięborak – *70-lecie Chemicznego Instytutu Badawczego*.
3. R. Sołowiewicz – *Działalność katedr chemii nieorganicznej uczelni polskich w okresie międzywojennym*.
4. R. Mierzecki – *Rola Mariana Smoluchowskiego w utrwaleniu korpuskularnego poglądu na budowę materii*.
5. W. Bergandy – *Józef Rogaliński*.
6. R. Mierzecki – *Historyczny rozwój pojęcia entropii*.
7. H. Lichocka – *Chemiczne poszukiwania leków naturalnych; z dziejów chemii organicznej*.

1993 Toruń

1. J. Ceynowa – *Antoni Basiński*.
2. W. Bergandy – *Alfons Krause*.
3. R. Sołowiewicz – *Stulecie narodzin chemii koordynacyjnej*.
4. H. Lichocka – *Chemia w wykładach Adama Maksymiliana Kitajewskiego*.
5. K. Zięborak – *Józef Boguski, pionier badań w dziedzinie kinetyki chemicznej*.
6. J. Ryczkowski – *Od alchemii do katalizy*.
7. A. Galska-Krajewska – *Jan Harabaszski*.

1994 Warszawa

1. J. Hurwic – *Maria Skłodowska-Curie jako chemik*.
2. R. Mierzecki – *200-lecie śmierci A. Lavoisiera*.

3. K. Kabzińska – *Losy chemików w Powstaniu Warszawskim*.
4. R. Mierzecki – *50-lecie śmierci profesorów Uniwersytetu Warszawskiego Mieczysława Centnerszera i Kazimierza Jablczyńskiego*.
5. K. Zięborak – *Uczniowie i współpracownicy Ignacego Mościckiego*.
6. M. Cieślak-Golonka – *Kobiety w kręgu naukowym Marii Skłodowskiej-Curie*.
7. R. Łopata, E. Wyka – *Kontakt profesorów uniwersytetu Jagiellońskiego z Marią Skłodowską-Curie*.
8. W. Bergandy, A. Burewicz – *Twórca dydaktyki chemii w Polsce, Jan Harabaszewski*.

1995 Lublin

1. Z.R. Grabowski – *Wiktor Kemula w 10-tą rocznicę śmierci*.
2. K. Kabzińska – *Chemicy polscy w latach wojny i okupacji 1939–1945*.
3. K. Zięborak – *Wkład Polaków w założenie i rozwój Wydziału Nauk Matematyczno-Przyrodniczych na Uniwersytecie we Fryburgu*.
4. E. Szczepaniec-Cięciak – *Stulecie skroplenia argonu*.
5. R. Mierzecki – *Badania z dziedziny chemii fizycznej w Polsce w latach 1919–1939*.
6. W. Bergandy – *Prof. Jan Suszko (1889–1972), Poznańska Szkoła Chemii Organicznej*.

1996 Poznań,

1. R. Mierzecki – *Przyczyny wzrostu ciężaru ciał kalcynowanych zgodnie z filozofami od XIII do XVIII w.*
2. K. Zięborak – *METAN, 80 rocznica założenia stowarzyszenia badawczego*. [Stowarzyszenie założone zostało we Lwowie w 1916 r., obecnie działa w Warszawie jako Instytut Chemii Przemysłowej im. Ignacego Mościckiego].
3. E. Szczepaniec-Cięciak – *Kartki z historii studenckich organizacji naukowych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie*.
4. W. Bergandy – *Prof. Antoni Galecki (1882–1962) twórca fizykochemii w Poznaniu*.
5. M. Cieślak-Golonka – *Kobiety w nauce, pani prof Bolognesi*.
6. W. Ferenc – *Znaczenie transmutacji w procesie otrzymywania sztucznego złota*.

1997, Gdańsk

1. J. Hurwic – *Teoria kwantykulowa Kazimierza Fajansa*.
2. A. Górski – *Tadeusz Miłobędzki (1873–1959), Warszawski pozytywista*.
3. A. Górski – *Jan Wiktor Zawidzki (1866–1929), Europejski chemik na przełomie XIX i XX w.*
4. K. Zięborak – *Szkoła technologiczna Ignacego Mościckiego*.
5. W. Reimschüssel – *Alicja Dorabalska (1897–1975), uczona i osobowość*.
6. E. Szczepaniec-Cięciak – *Wpływ uczonych krakowskich na rozwój krtogeniki*.
7. J. Markowski – *Działalność naukowa Filipa Waltera Neryusza (1810–1847)*.
8. W. Wojnarowski – *Wilhelm Klemm (1896–1985), nestor nieorganicznej chemii ciała stałego*.
9. T. Sokołowska – *Działalność Adolfa Butenandta, profesora Politechniki Gdańskiej w latach 1933–39*.
10. W. Bergandy – *Znaczenie szkoły chemii nieorganicznej Adolfa Krauzego na rozwój badań nad katalizą heterogeniczną*.

1998 Wrocław

1. R. Mierzecki – *Echa odkrycia polonu i radu w prasie polskiej w latach 1898–1901*.
2. K. Kabzińska – *Związki Marii Skłodowskiej-Curie z pracownikami naukowymi Warszawy*.

2000, Łódź,

1. K. Zięborak – Edward Józefowicz (1900–1975) – Uczony i Wychowawca.
2. B. Oprządek – *Anna Chrzęszczewska (1892–1988) Profesor chemii organicznej w Uniwersytecie Łódzkim.*
3. M. Michalska – *Zofia Jerzmanowska (1906–2000).*
4. K. Zięborak – *Stanisław Kostanecki (1860–1910).*
5. K. Łopata – *Leon Marchlewski (1869–1946) – Pierwszy prezes PTCh.*
6. E. Szczepaniec-Cięciak – *Krakowski Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego w latach 1920–2000.*
7. R. Mierzecki – *Ignacy Łukasiewicz (1822–1882), Pionier światowego przemysłu naftowego.*
8. K. Kabzińska – *Newtonowska filozofia przyrody jako podstawa nauczania chemii w liceach polskich w latach trzydziestych i czterdziestych XX w.*
9. P. Nowak – *Historia polskiej fototechniki.*
10. R. Mierzecki – *200 lat <Początków Chemii> J. Śniadeckiego.*

2002 Kraków

1. R. Mierzecki – *Eugeniusz Kwiatkowski jako historyk chemii.*
2. R. Mierzecki – *Formowanie się pojęcia <związek chemiczny>.*
3. E. Szczepaniec-Cięciak – *Historia zastosowania ciekłego azotu.*

2003, Lublin,

1. R. Mierzecki – *Echa nagrody Nobla dla Marii Skłodowskiej-Curie w prasie polskiej w 1903 r.*
2. R. Mierzecki – *Starożytny atom – podzielny?!*

Roman Mierzecki

NOWE WYDAWNICTWA



Loretta Jones i Peter Atkins, *Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004, s. 1316, okładka twarda, tłum. Jerzy Kuryłowicz.

Tłumaczenie z amerykańskiego IV wydania książki *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, W.H. Freeman & Co., Nowy York, 2000 jest wydarzeniem na polskim rynku książki chemicznej. Już sam oryginał zasługuje na komentarz, aby pokazać polskiemu czytelnikowi jak wielkie znaczenie ma w środowisku amerykańskim nowoczesne nauczanie chemii. Przetłumaczony podręcznik nie jest po prostu książką. Jest fragmentem ogromnego przedsięwzięcia edukacyjnego w zakresie chemii. W jego skład wchodzi obok książki następujące pozycje oferowane przez wydawnictwo Freeman (do wyd. III): CD: zestaw animowanych ilustracji materiału podręcznika na nośniku elektronicznym; *Student's Study Guide*: przewodnik dla studentów; *Student Solution Manual*: rozwiązania problemów zamieszczonych w książce; *Chemistry in the Laboratory*: opis 44 doświadczeń wstępnych w laboratorium chemicznym; *Student Companion*: materiały pomocnicze do samodzielnej pracy studenta; *Instructor's Resource Manual*: przewodnik dla wykładowcy; *Test Bank*: zbiór tematów kolokwium testowych do materiału podręcznika; *General Chemistry Videodisc*: filmowane na kasecie wideo (lub dostępne na CD) 100 eksperymentów chemicznych; *Overhead Transparencies*: ponad 200 przezroczyc. Cały ten przebogaty materiał oraz sama książka podlega nieustannym innowacjom, których zasięg najlepiej ilustrują zmiany na liście autorów. Wydanie I (1989) firmowane było przez samego P.W. Atkinsa (autora najpowszechniej znanego dziś podręcznika chemii fizycznej dostępnego również w tłumaczeniu polskim). Wydanie II (1992): P.W. Atkins i J. Beran; wydanie III (1997) P.W. Atkins i L. Jones; wydanie IV (2000): L. Jones i P.W. Atkins. Tworzony w ten sposób ciągle na nowo podręcznik jest więcej niż tekstem; jest złożoną, niesłychanie efektowną kompozycją techniki drukarskiej i ilustracyjnej połączoną z głębokim zamysłem pedagogicznym.

Podręcznik zawiera materiał do nauczania rocznego kursu chemii na studiach wyższych niechemicznych lecz zakres i sposób prezentacji chemii zasadniczo odbiega od znanych w Polsce merytorycznych standardów nauczania przedmiotu. Autorzy zakładają niewielką lub żadną wiedzę chemiczną na wejściu i prowadzą czytelnika (studenta) kolejno przez następujące zagadnienia: „Elementarz chemiczny: reakcje, równania, stechiometria” (rozdział 1–4); „Stany skupienia” (rozdział 5 i 10); „Termochemia” (rozdział 6); „Molekularny obraz materii” (rozdział 7–9); „Równowagi chemiczne, roztwory” (rozdział 12–15); „Systematyka chemiczna” (rozdział 19–21); „Termodynamika, elektrochemia, kinetyka” (rozdział 16–18); „Chemia jądrowa” (rozdział 22). Rozdziały mają wyraźnie zróżnicowany poziom: materiał pierwszych siedmiu doskonale nadawałby się do nauczania chemii na poziomie liceum, podczas gdy prezentacja wiązań chemicznych, termodynamiki i kinetyki czy chemii jądrowej mogą być z powodzeniem wykorzystane na poziomie studiów wyższych.

Dobór materiałów odzwierciedla nową filozofię nauczania chemii: nie opiera się na systematyce własności chemicznych (jak dawne podręczniki), ani nie akcentuje przesadnie własności kwantowych materii (jak w wielu nowych dziełach). Nie znajdziemy w książce tajników produkcji kwasu siarkowego ani opisu mechanizmu podstawiania w pierścieniu aromatycznym. Znajdziemy natomiast rozliczne opisy skuteczności chemii ukryte pod hasłem *chemia stosowana*. np.: otrzymywanie leków z morza, gazy cieplarniane, dziura ozonowa, ognie sztuczne, środki przeciwsłoneczne, ciekłe kryształy, medycyna nuklearna, polimery przewodzące, kwaśny deszcz, paliwa raketowe, materiały fotochemiczne, szkło i ceramika itd. Są w książce i obszerniejsze opisy zatytułowane *Problemy praktyczne*, a wśród nich m.in.: Chemia w aptece; Energia dla przyszłości; Napoje dla sportowców; Co znajduje się w naszej wodzie; Pojazdy elektryczne – a nawet – Kolonizacja Marsa. Swoją misję autorzy wyjaśniają już w przedmowie: „...chodzi o powiązanie tego, co obserwujemy w naszym otoczeniu, z interpretacją chemika posługującego się pojęciami atomów, cząsteczek i energii”.

Opisany zakres materiału oraz metoda nauczania nie posiada odpowiednika w programach studiów w Polsce, które nawet na studiach nie chemicznych bywają tradycyjnie specjalizowane – odrębnie wyklada się chemię nieorganiczną, organiczną, fizyczną a własności grup pierwiastków lub związków chemicznych są ciągle podstawą nauczania. Książka Atkinsa i Jones nie jest zatem podręcznikiem wspomagającym konkretny wykład. Jest przebogatym rezerwuarem wiedzy chemicznej dla studenta i ucznia, z którego można nawet korzystać bez pomocy wykładowcy. W zakresie treści będzie przydatna jako bazowy podręcznik na wszystkich studiach niechemicznych.

Aby oddać ducha książki podaję garść szczegółowych spostrzeżeń, wynotowanych przy jej lekturze. Nowoczesna: omówione są zagadnienia, które chemia odkryła w okresie ostatnich lat 10–20, np. fullereny, półprzewodniki wysokotemperaturowe, poliacytylen, reakcje oscylacyjne i wiele innych. Atrakcyjna: zamieszczono liczne ilustracje obrazujące osiągnięcia chemiczne w technologiach kosmicznych. Wrażliwa na zagadnienia środowiskowe: oczyszczanie ścieków i spalin, chemia rolna, meteorologia. Precyzyjna w objaśnianiu języka chemii: np. trudne terminy dyfuzję i efuzję objaśniono po prostu graficznie. Szczegółowa: objaśniono drobiazgowo nawet najprostsze z pozoru zagadnienia: przeliczanie jednostek, miejsca znaczące w obliczeniach itp. Przystępna: posługując się świetnymi diagramami zilustrowano trudno dostępne wyobraźni doświadczenie Rutherforda czy Sterna-Gerlacha. Bogata w odnośniki historyczne: zamieszczono liczne fotografie i notki biograficzne wielkich postaci w chemii.

Szczególną cechą podręcznika L. Jones i P. Atkinsa jest powszechnie używane modelowe obrazowanie atomów i cząsteczek oraz ich zespołów: faz, roztworów, gazów itd. Liczne i znakomite obrazki nie pojawiają się tam dla ozdoby. Autorzy twierdzą że „...poznanie ‘osobowości’ atomów i cząsteczek umożliwia przewidywanie ich zachowania”. Jest w takim ilustracyjnym i modelowym podejściu wielka wartość dydaktyczna: oglądając na obrazkach poruszające się cząsteczki gazu student rozumie ich realność. Jest i niebezpieczeństwo: gotów uwierzyć, że są zielone lub czerwone – i sztywne, jak pingpongowe piłeczki... Perfekcyjne ilustracje atomów, cząsteczek i orbitali odsuwają od studenta myśl, że świat taki istnieje tylko w wyobraźni, jako niedostępny narzędziom bezpośredniej obserwacji.

Chemia ogólna Jones i Atkinsa jest bogata w przemyślane pomoce dydaktyczne dla studenta: obok wspomnianych wyżej ilustracji praktycznych i historycznych, jest w każdym rozdziale *instrumentarium* (nie bardzo szczęśliwe tłumaczenie angielskiego terminu *toolbox*). To ilustrowane krok za krokiem rozwiązanie problemu rachunkowego lub myślowego, po którym następują *przykłady* (w charakterze oddzielonych od tekstu wstawek). Na końcu rozdziałów zebrano bardzo liczne zadania, ułożone w bliźniacze pary. Odpowiedź do pierwszego jest w książce, do drugiego trzeba wypracować samemu. Bardzo atrakcyjne są pojawiające się sekcje *Badanie materii*. To prezentacja metod chemicznych powszechnie znanych, a tajemniczych np.: chromatografia, działanie pehametrów i in.

Nowoczesna forma wydania książki dorównuje atrakcyjnością jej treści. Znakomicie ilustrowana w kolorze, starannie wydana, zachowuje wartości swego amerykańskiego pierwowzoru. Przemawia do czytelnika ogromna ilość fotografii: wiele wykonano w laboratorium więc czytelnik chociaż tu zobaczy, że roztwór CuSO_4 jest niebieski. Wiele pochodzi z natury (obrazy minerałów), są również fotografie instalacji przemysłowych.

Zainteresowani mogą sięgnąć do uzupełniających materiałów internetowych, które w podręczniku są wskazywane. Chemia jawi się czytelnikowi jako pełen życia, przebogaty, nieco tajemniczy, ale niezwykle atrakcyjny obraz wiedzy, obejmujący cały obserwowany świat, włączając i nas samych – nie brak w książce elementów biochemii.

Książka Jones i Atkinsa otwiera nowy rozdział w nauczaniu chemii na każdym poziomie. Powinna otworzyć również dyskusję w środowisku nauczycieli, jak unowocześnić zakres merytoryczny przedmiotu wykorzystując ten dostępny podręcznik, który dla nauczyciela chemii w szkole będzie niezwykle wartościową pomocą. Postawi nowe wymagania wykładowcom chemii na wszystkich rodzajach studiów niechemicznych, dla których przemyślany, sprawdzony standard oraz poziom książki szczególnie się nadaje. Dziś nauczanie chemii dla niespecjalistów bazuje na intuicyjnych pomysłach wykładowców a pomocami bywają mało profesjonalne skrypty, lub zbyt zaawansowane podręczniki. Obecnie nawet najbardziej przywiązani do swego starego stylu nie mogą nie zauważyć, jak wielką wartość oferuje im książka Jones i Atkinsa. Chemia wykładana tak nowocześnie potrafi być pociągająca! Książka powinna trafić i na wydziały chemiczne – niech wykładowcy chemii zobaczą jak atrakcyjny potrafi być warsztat dydaktyczny w tej dziedzinie; lada chwila i polscy studenci będą się tego domagać. Inne podręczniki chemii obecne na rynku wydadzą się wkrótce anachroniczne, a wartość nowych, które w Polsce powstaną będzie mierzona przez porównanie z tym właśnie.

Ludwik Komorowski

Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, praca zbiorowa, red. Jacek Namieśnik, Wojciech Chrzanowski i Patrycja Szpinek, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk.

To obszerne opracowanie powstało dzięki 5. Programowi Ramowemu Unii Europejskiej, a dokładniej akcji tworzenia tzw. Centrów Doskonałości w krajach kandydujących do UE. Jedno z takich centrów powstało przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, zaś wydanie kompendium – podsumowania najważniejszych i najbardziej aktualnych zagadnień w dziedzinach będących przedmiotem zainteresowania tego Centrum – było jednym z celów, które znalazły się we wniosku.

Ciekawe, że omawiana książka jest właściwie powtórzeniem i rozwinięciem (dodano aż 12 rozdziałów) już poprzednio wydanej wersji anglojęzycznej.

Nowe horyzonty... są pracą zbiorową i składa się na nią aż 36 rozdziałów, napisanych przez niemal 80 autorów. Nie można więc w krótkiej recenzji omówić merytorycznej strony każdego z rozdziałów. Można natomiast odnieść się do całości przedsięwzięcia.

Układ rozdziałów jest naturalny. Pierwszy rozdział traktuje o analityce jako odrębnej dziedzinie wiedzy, wymieniając podziały, trendy, zastosowania, wprowadzając zupełnie nieraz podstawowe pojęcia. Jest to rozdział napisany ze znanstwem i zamiłowaniem przez profesora Jacka Namieśnika, i może być, minimalnie zmieniony, podstawą osobnego wykładu specjalizacyjnego z analityki ogólnej i środowiskowej.

Kolejne rozdziały dotyczą już zagadnień mniej czy więcej szczegółowych i sięgną do nich bezpośrednio zainteresowani. Znajdziemy tu więc rozdziały przeglądowe (np. wspomniany wyżej wykład o analityce środowiskowej w ogóle, czy rozdział 2 o współczesnych technikach chromatograficznych) jak i zdecydowanie specjalistyczne; tych ostatnich jest zresztą większość. Redaktorzy starali się, aby poziom poszczególnych rozdziałów nie był za bardzo zróżnicowany i to się bez wątpienia udało. Właściwie trudno znaleźć rozdział, który by wyraźnie odbiegał na niekorzyść pozostałych pod jakimkolwiek względem.

Świetnym pomysłem było umieszczenie na końcu książki wyboru terminologii fachowej. I nie jest to wcale klasyczny słowniczek, bowiem mamy tu podział na kalki z języków obcych, terminy będące po prostu błędnym tłumaczeniem z innych języków, skróty myślowe czy zwykły żargon. Całość uzupełnia alfabetyczny wykaz akronimów i skrótów, z jakimi można się spotkać w literaturze fachowej (tak polskiej jak angielskiej).

Trudno jest znaleźć słabe punkty omawianej książki. Ma ona jednak pewien mankament, o którym nie można tu nie wspomnieć. Jest to drobny druk, bardzo męczący dla oczu przy dłuższym czytaniu. Biorąc pod uwagę rozmiary (prawie 800 stron) można przypuszczać, że strona edytorska została zdominowana przez rozmiar tekstu. Oszczędność miejsca dotknęła także (a może przede wszystkim) ilustracje: niektóre są po prostu mało czytelne przy tak znacznym pomniejszeniu (np. rysunki w rozdziale 24.). Ubocznym efektem tego mankamentu są odwrócone lustrzanie rysunki na stronie 605: Redaktorzy i korektorzy nie zauważyli tego błędu, zapewne właśnie z powodu nadmiernego pomniejszenia. Oszczędność miejsca i związana z tym nadmierna miniaturyzacja zamieniła sympatyczny pomysł – umieszczenie fotografii Autorów na stronach V–XII w karykaturę, bo zdjęcia formatu 10 × 13 mm powielone średniej jakości drukiem nie mają prawa przypominać oryginałów. I nie przypominają...

Niezależnie jednak od powyższej krytyki trzeba podkreślić ogrom pracy edytorskiej Redaktorów, dzięki czemu książka nie sprawia wcale wrażenia zlepku niezależnych od siebie artykułów różnych autorów, ale wręcz przeciwnie – jest zwartą, przemyślaną całością. Jeśli zaś dodać do tego trudności, jakie się przed Redaktorami piętrzyły oraz ograniczenia czasowe (wszystko to opisano w słowie wstępnym), można jedynie wyrazić podziw dla tego przedsięwzięcia, a ściślej do jego wyników.

Nowe horyzonty... powinny znaleźć się w bibliotece każdej instytucji zajmującej się analizą chemiczną, a już z pewnością tych zainteresowanych analityką środowiskową.

Jacek Gliński

Misja chemii, pod redakcją Bogdana Marcińca, Wydawnictwo Poznańskie, Poznań 2004, ISBN 83-7177-353-6, 363 s.

Opracowanie zbiorowe, pod tytułem *Misja chemii* zostało wykonane pod redakcją Bogdana Marcińca przez zespół ok. 40 specjalistów z poszczególnych dziedzin chemii i nauk pokrewnych, reprezentujących Komitet Chemii Polskiej Akademii Nauk jako inicjatora tego przedsięwzięcia. Celem opracowania, z jednej strony, było dokonanie oceny stanu badań w Polsce w obszarze chemii pod koniec XX wieku a z drugiej, wskazanie nie tylko uczonym ale również całemu społeczeństwu roli i znaczenia chemii dla perspektywnego rozwoju kraju.

Misja chemii jest na pewno zlepkiem autorskich opracowań i w pewnym stopniu sumą wizji prezentowanych przez poszczególne osoby lub zespoły autorów. Z przeprowadzonych analiz wynika jednak aktualny obraz chemii w Polsce. Jeśli osiągnięcia chemii w Polsce oceniać według standardów Filadelfijskiego Instytutu Informacji to nie jest źle i pozycja chemii w rankingu światowym jest wysoka, chociaż więc nauki (chemii w szczególności) z gospodarką praktycznie nie istnieje.

Jak wygląda zatem przyszłość chemii w Polsce? *Misja chemii* próbuje dać na to odpowiedź, proponując rozwijanie badań w priorytetowych obszarach, które zgodnie z prognozami będą dominować w Unii Europejskiej w najbliższych latach. Są to obszary badań w których chemia styka się z biologią i medycyną (obszar BIO), z technologią informacyjną (obszar INFO) oraz, co chemii jest dość bliskie, z technologią nowych materiałów (obszar TECHNO). Postęp w badaniach i technologii we wszystkich wymienionych obszarach jest limitowany rozwojem badań chemicznych szczególnie w dziedzinie zaawansowanej syntezy, głównie w oparciu o procesy katalityczne. Oryginalnym wnioskiem *Misji chemii*

jest zalecenie wykorzystania integracji badań podstawowych, prowadzonych w najlepszych krajowych placówkach naukowych w celu zaproponowania atrakcyjnej oferty wytwarzania produktów innowacyjnych.

Wobec ograniczonych możliwości wzrostu finansowania nauki przez państwo i słabego zainteresowania ciężkiego przemysłu chemicznego, jedyną nadzieję autorzy *Misji* pokładają w roli jaką mogą odegrać w rozwoju technologii innowacyjnych małe i średnie przedsiębiorstwa. Z taką wiarą można się zgodzić, chociaż sprzężenie badań podstawowych, na wysokim poziomie, z dość niepewną wizją ich wykorzystania przez małe i średnie przedsiębiorstwa to perspektywa mało atrakcyjna i wątpliwa.

A może skoro już jesteśmy w strukturach Unii Europejskiej tam znajdziemy partnerów do współpracy? Na razie mamy *Misję chemii*, monografię złożoną z 15 opracowań autorskich, które stwarzają bazę dla przygotowania programów strategicznych nie tylko dla rozwoju chemii i nauk pokrewnych ale również dla rozwoju nowych technologii zwiększających atrakcyjność i konkurencyjność polskiej gospodarki.

Z powyższych powodów *Misję chemii* należy uznać za opracowanie bardzo potrzebne, które być może przyczyni się do wykreowania nowej filozofii roli nauki i techniki w zrównoważonym rozwoju gospodarczym Polski.

Józef J. Ziółkowski

Andrzej Huczko, *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, BEL Studio Sp. z o.o., Warszawa 2004, ss. 475, okładka twarda.

Nanorurki węglowe to pierwsza w języku polskim monografia poświęcona tym fascynującym nowym nanostrukturom węglowym. W odróżnieniu od poprzedniej książki autora, prezentującej nowo odkrytą odmianę alotropową węgla – fulereny (*Fulereny*, wyd. PWN Warszawa 1999), powstawała ona jednak znacznie dłużej. Fulereny były bowiem (i nadal są) niezwykle intrygującym obiektem badań, ale jak dotąd – przede wszystkim o charakterze podstawowym. Zaś tematyka nanorurek ma znacznie bardziej interdyscyplinarny charakter; unikatowe ich właściwości wskazują na realne możliwości intrygujących aplikacji, które zaczynają się już – prototypowo – pojawiać. Stąd niezwykle szerokie spektrum ich badań, zaś liczba opublikowanych prac – oszałamiająca. Dla podejmującego trud syntezy tematyki – podstawowa trudność to selekcja dostępnych wyników badań oraz decyzja o przerwaniu uaktualniania już opracowanych fragmentów powstającej książki w sytuacji, gdy niemal każdy dzień przynosi nowe doniesienia w Internecie, a ukazujące się co dwa tygodnie kolejne zeszyty prestiżowych czasopism, m.in. „Carbon” czy „Chemical Physics Letters” zawierają po kilkanaście publikacji poświęconych nanorurkom. Jak to zresztą podsumował niedawno Prof. Zettl z kalifornijskiego Uniwersytetu w Berkely: „Gdybym miał spisać perspektywiczne obszary zastosowań fulerenów – potrzebowałbym jedną stronę, podczas gdy dla nanorurek całą książkę” (ang. *If I where to write down all the different applications, I'd have a sheet with fullerene application and a book for nanotubes*).

W książce przedstawiono, na tle ogólnej charakterystyki węgla, jego nowo odkryte odmiany oraz nowe osiągnięcia w badaniach nad fulerenami; osobny rozdział poświęcono najnowszemu „nanowęglom”: „cebulkom”, kapsułkom i „strączkom grochu” oraz nanorurkom niewęglowym. Podstawowa jednak treść książki to historia odkrycia i metody otrzymywania nanorurek węglowych, mechanizmy ich powstawania, charakterystyka właściwości fizykochemicznych, wreszcie rozliczne perspektywiczne, jak też realizowane zastosowania.

Treść książki opiera się przede wszystkim na ogólnie dostępnych danych źródłowych (publikacje i książki naukowe, Internet), jak również na doświadczeniu zawodowym autora, bowiem badania nano-

struktur węglowych stanowią od lat temat wiodący w kierowanej przez niego Pracowni Chemii Płazmy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Nie można zapominać, iż z uwagi na unikatowe właściwości nanorurek węglowych, czy innych nowych „nanowęgli” oraz szerokie ich możliwości aplikacyjne, znaczna część badań nad nimi ma charakter poufny. Znajdują jednak one swe odbicie w liczbie publikowanych patentów, bądź w realizowanych już komercyjnych zastosowaniach, nie zaś publikacjach naukowych.

Interdyscyplinarny charakter książki sprawia, że zainteresuje ona zarówno studentów uniwersyteckich i politechnicznych studiów fizycznych, chemicznych, elektronicznych oraz inżynierii materiałowej, jak i pracowników wyższych uczelni oraz instytutów naukowo-badawczych. Jest to książka dla wszystkich tych, którzy interesują się najnowszymi trendami nanotechnologii w fizykochemii ciała stałego, elektronice i inżynierii materiałowej.

Redakcja

A.G. Whittaker, A.R. Mount, M.R. Heal, seria *Krótkie wykłady, Chemia fizyczna*, tłumaczenie z języka angielskiego Małgorzata Gallus, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003, 316 s., okładka miękka.

Książka jest tłumaczeniem pozycji wydanej przez wydawnictwo BIOS (grupa Oxford University Press) w serii *Instant Notes*, w której ukazało się już ponad 20 pozycji, obejmujących głównie przedmioty medyczo-biologiczne (biologia, ekologia, genetyka, immunologia, mikrobiologia i in.). Na język polski przetłumaczono już 4 pozycje z tej serii, wszystkie o charakterze chemicznym (chemia organiczna, nieorganiczna, biochemia, chemia fizyczna).

Autorzy postawili sobie za cel napisanie książki informacyjnej i poglądowej dla studentów pierwszych lat. W innym miejscu wstępu piszą, że również jako repetytorium dla studentów nauk przyrodniczych. W takim założeniu tkwi programowa sprzeczność: chemia fizyczna na żadnym kierunku studiów nie bywa wykładana na pierwszym roku, ani w Polsce ani w rodzinnym kraju autorów z powszechnie znanych powodów: do jej studiowania niezbędny jest elementarny warsztat chemii, fizyki i matematyki, którego autorzy *Krótkiego wykładu...* jawnie nie wymagają od swoich czytelników. Jednak książka trafia w ważny obszar edukacji przyrodniczej: wspinały rozwój metod instrumentalnych o charakterze chemicznym, zarówno analitycznych jak badawczych sprawił, że są one powszechnie stosowane poza obszarem chemii. Powszechna komputeryzacja obsługi tych metod sprawia, że wykonanie precyzyjnego pomiaru stężenia, potencjału czy absorpcji i skuteczne przetworzenie wyników staje się rutyną dla personelu pozbawionego nawet elementarnego wykształcenia chemicznego. Książka Whittakera i in. będzie w takiej sytuacji pomocna. Nie polecałbym jej jednak studentom, bowiem brak w niej jakichkolwiek dowodów, czy nawet głębszego uzasadnienia podawanych twierdzeń, praw, wzorów. Gęsta od wcale nieoczywistych stwierdzeń i wzorów materia chemii fizycznej traci na tym swój walor logiczny: nie sposób w tej książce zauważyć, jak proste podstawy termodynamiki fenomenologicznej służą do zbudowania całej konstrukcji myślowej w nauce o fazach, elektrochemii do kinetyki włącznie. Student byłby skazany na przyjmowanie informacji na wiarę oraz wkuwanie na pamięć – to najgorsza recepta w studiowaniu chemii fizycznej. Zamiar autorów, aby stworzyć książkę użyteczną dla nieprzygotowanych sprawił, że powstał leksykon wiedzy tajemnej, której liczne zakłęcia można przyswoić, nie sposób ich jednak pojąć.

Zakres materiału jaki obejmuje książka jest ambitny, godny najpoważniejszych podręczników, zapewne aby jej zapewnić uniwersalne zastosowanie. Odrębny rozdział poświęcono *Kwantowej naturze świata fizycznego* oraz *Wiązaniom* choć powszechnie zagadnienia są raczej przmiotem innych działów chemii. Wśród typowych działów chemii fizycznej zamieszczono nawet *Termodynamikę statystyczną* oraz *Spektroskopię* brak natomiast wyodrębnionych zagadnień powierzchniowych.

Wydaje się, że merytoryczny poziom książki ucierpiał wskutek nadmiernej dążności aby pokazać, że „chemia fizyczna nie jest potworem...” (cytat z przedmowy). Najpoważniejszą ofiarą tej metody jest dyskusja równowag fazowych oraz chemicznych. Stałą równowagi, autorzy definiują po prostu jako iloraz reakcji, oszczędzając czytelnikowi wysiłku w zrozumieniu potencjału chemicznego (który jednak później i tak się przelotnie pojawia). Stosują następnie związek stałej równowagi i ΔG , z równą swobodą do reakcji chemicznych oraz równowag fazowych. Nie cofają się przed określeniem stałej równowagi dla procesu topnienia, sublimacji lub osmozy co jest zabiegiem wybitnie niestandardowym, choć formalnie pozbawionym błędu. Kluczowe pojęcie równowagi chemicznej w warunkach izotermiczno-izobarycznych nie jest w ogóle dyskutowane. Podejście takie wywoła zdumienie nawet studenta chemii, który zaliczył tylko jeden semestr obowiązkowego wykładu chemii fizycznej. W części molekularnej autorzy nie oszczędzają natomiast czytelnika, podając mu do wierzchnia równanie Schroedingera oraz funkcję falową, choć w poprzednich rozdziałach nawet pojęcie różniczki zupełnej uważali za zbyt trudne. Nie definiują momentu dipolowego, lecz swobodnie dyskutują oddziaływania międzycząsteczkowe. W tych warunkach pełna prezentacja spektroskopii na 40 stronach druku przestaje dziwić: książka ma być przecież listą faktów.

Techniczny sposób prezentacji zastosowany przez autorów jest bliski encyklopedycznemu. Rozdziały (9) są podzielone na bardzo krótkie sekcje (łącznie 58), z których każda zaczyna się od tabelarycznego zestawienia zagadnień (hasła) wraz z ich syntetyczną prezentacją. Materiał sekcji jest omawiany w nie powiązanych ze sobą paragrafach, zgodnych z listą zapowiedzianych haseł. Rysunki stosunkowo nieliczne, schematyczne i mało atrakcyjne, niekiedy wskutek uproszczenia wręcz błędne, jak prostoliniowe wykresy fazowe, jednoskładnikowe na rys. 1 w D4. Wzory nie są numerowane, co utrudnia nawigację między rozdziałami, odwoływania zastosowano do numerów całych sekcji: mądremu wystarczyłoby...

Krótkie wykłady: Chemia fizyczna jest pożyteczną książeczką, której autorzy trafnie wyczuwają zapotrzebowanie nie chemików na postawy wiedzy fizykochemicznej. Jednak trzeba jasno odróżnić taki informacyjny styl nauczania zagadnień występujących w rozmaitych dziedzinach chemii (analitycznej, nieorganicznej, fizycznej) oraz fizyki od przedmiotu chemia fizyczna, który dziś posiada w pełni ukształtowany obszar oraz metodykę nauczania. Studiowanie chemii fizycznej metodą proponowaną w książce Whittakera i in. przynosiłoby więcej szkody niż pożytku. Już dziś wykładowca chemii fizycznej (nie tylko w Polsce) nazbyt często napotyka zjawisko studiowania pamięciowego, bezużytecznego, lecz stanowiącego jedyne wyjście przy braku podstaw. Jest charakterystyczne, że w angielskiej serii *Instant Notes* nikt nie podjął się dotąd napisania książki z obszaru fizyki ani matematyki. I słusznie! Przedmiotów tych nie można studiować jako listy faktów, chemii fizycznej też nie. W przeciwieństwie do chemii organicznej, nieorganicznej czy biochemii zawierających bardzo obszerny materiał faktograficzny. Najlepszym miejscem dla książki *Krótkie wykłady: Chemia fizyczna* będzie półka w bibliotece personelu technicznego, obcującego na co dzień z eksperymentem fizykochemicznym, a zainteresowanego lub zmuszonego o poszerzenia wiedzy o zagadnienia fizykochemiczne. Oni najpełniej mogą zrealizować wizję autorów aby „... pomóc Czytelnikowi, niezależnie od jego przygotowania, w wyrobieniu sobie własnej opinii o tym przedmiocie” (cytat z przedmowy). Do tego celu książka rzeczywiście się nadaje.

Ludwik Komorowski

SPROSTOWANIE

Przepraszamy Czytelników za błędnie podany tytuł książki Petera W. Atkinsa *Podstawy chemii fizycznej*, recenzowanej przez L. Komorowskiego w zesz. 5-6/2003 s. 563 *Wiad. Chem.*

Poprawny tytuł brzmi: *Chemia fizyczna*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

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

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

Rysunki (mogą być kolorowe, ale za dopłatą do druku) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunki. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych**, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

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

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

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

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2005 r. wynosi 120 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 60 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

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

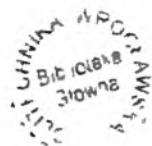
Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2005 wraz ze składką członkowską wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płać 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płać 30 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 10 zł).

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

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

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

Anna ŁABUDZIŃSKA-RADWAN: Janina Świętosławska-Żółkiewska. W rocznicę śmierci .	783
Mirosław JABŁOŃSKI: Niekonwencjonalne wiązania wodorowe. II. Natura przesunięcia do wyższych częstości	791
Janina KOPYRA, Wiesława BARSZCZEWSKA, Iwona SZAMREJ: Mechanizm i kinetyka wychwytu elektronów przez haloetany	815
Iwona SKIERA, Zdzisław PARYZEK: Reakcje rozszczepienia laktonów – zastosowanie w syntezie organicznej	845
Anna TOMASZKIEWICZ-POTĘPA, Otmar VOGT: Juglon – biologicznie aktywny metabolit roślin <i>Juglandaceae</i>	881
Agnieszka OLEJNICZAK: Karborany i metalokarborany. Cz. I. Karborany	895
Elżbieta SKRZYDLEWSKA, Maria BALCERZAK: Wielopierwiastkowa analiza materiałów opakowaniowych techniką ICP–TOFMS	915
Paweł DZYGIEL, Piotr P. WIECZOREK: Zastosowanie ekstrakcji i technik membranowych do rozdzielania stereoizomerów aminokwasów i ich pochodnych	943
Krzysztof KILIAN, Krystyna PYRZYŃSKA: Zastosowanie reakcji kompleksowania metali porfirynami w analizie chemicznej	963
Krystyna SROGI, Mariusz MINKINA: Jakość wyników analitycznych w śladowej analizie nieorganicznej	983
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LIV. O pracach analityczno-chemicznych w XVIII-wiecznej Polsce	1009
Z historii chemii	
Józef HURWIC: Okoliczności przyznania Nagród Nobla dla Marii Skłodowskiej-Curie . .	1021
Kronika	1029
Nowe wydawnictwa	1039

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

Wojciech BOCIAN, Lech KOZERSKI: Zastosowanie spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych ligandów organicznych i biocząsteczek	
Andrzej EICHART: Strategie NMR wyznaczania struktur białek w roztworze	
Zofia GDANIEC: Spektroskopia NMR w baaniach strukturalnych kwasów nukleinowych. Część I	
Adam GRYFF-KELLER: Rozróżnianie molekuł a spektroskopia NMR w cieczy	
Stefan JANKOWSKI: Badanie dynamiki układów za pomocą spektroskopii NMR	
Wiktor KOŹMIŃSKI: Podstawowe techniki eksperymentalne spektroskopii NMR w fazie ciekłej	
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LV. Profesor Zamojski i „Wiadomości Chemiczne”	