

WIADOMOSCI *chemiczne*



2011

(65)

11-12

(773-774)

Szanowni Państwo,

Dla światowej społeczności chemików rok 2011 jest wyjątkowy. W tym roku obchodzimy setną rocznicę przyznania Nagrody Nobla, Marii Skłodowskiej-Curie za wydzielenie czystego radu oraz setną rocznicę utworzenia Międzynarodowego Zrzeszenia Towarzystw Chemicznych.

Dla uczczenia tych doniosłych wydarzeń Zgromadzenie Ogólne Narodów Zjednoczonych na wniosek dwóch ważnych światowych organizacji: Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) oraz Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Oświaty, Nauki i Kultury (UNESCO); proklamowało bieżący rok, Międzynarodowym Rokiem Chemii. Równocześnie Sejm Rzeczypospolitej Polskiej w hołdzie dla Marii Skłodowskiej-Curie za odkrycia, które przyczyniły się do światowego rozwoju nauki, przyjął uchwałę w sprawie ustanowienia roku 2011, Rokiem Marii Skłodowskiej-Curie.

Redakcja czasopisma *Wiadomości Chemicznych* także postanowiła w szczególny sposób uczcić te wydarzenia, wydając zeszyty specjalne zawierające artykuły napisane przez wybitnych chemików.

Oddajemy w Państwa ręce drugi z tych wyjątkowych zeszytów, w którym w bardzo przystępny sposób przedstawiono ważne aspekty współczesnej chemii. Wierzymy, że lektura tych publikacji przybliży czytelnikom wiele ważnych problemów, pobudzi entuzjazm dla twórczego rozwoju stając się inspiracją zarówno dla młodych jak i doświadczonych chemików.

Wyrażając swój szacunek, serdecznie dziękujemy wszystkim Autorom za trud włożony w przygotowanie swoich prac.

W imieniu Redakcji pragnę wyrazić najserdeczniejsze słowa podziękowania JM Rektorowi Uniwersytetu Wrocławskiego, prof. dr hab. Markowi Bojarskiemu za sfinansowanie tego zeszytu.

Prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Redaktor Naczelny

**O KILKU OSOBLIWOŚCIACH
W ODDZIAŁYWANIACH MOLEKUŁ**

**ON SOME PECULARITIES OF INTERMOLECULAR
AND INTRAMOLECULAR INTERACTIONS**

Lucjan Piela

*Uniwersytet Warszawski, Pracownia Chemi Kwantowej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: piela@chem.uw.edu.pl*



Lucjan Piel jest profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Warszawskiego, byłym kierownikiem Zakładu Chemii Teoretycznej i Krystalografii oraz Pracowni Chemii Kwantowej w Wydziale Chemii UW, członkiem Belgij-skiej Królewskiej Akademii Nauk i Europejskiej Akade-mii Nauk. Jego najważniejszymi dokonaniem nauko-wymi są: rozwiązanie problemu sił dalekiego zasięgu w periodycznych polimerach, opis dalekozasięgowych wkładów wymiennych, koncepcja nowej izomerii (mne-mon), koncepcja optymalizacji globalnej poprzez defor-mację funkcji optymalizowanej.

ABSTRACT

The ground state electronic energy represents a complicated function of the nuclear coordinates. Even for relatively small molecules this function may have many minima in the corresponding “energy landscape”, very often myriads of minima, each of them corresponding to a stable configuration of the nuclei. This is why predicting the lowest-energy conformation or configuration represents a formidable task. There were many attempts to solve this problem for protein molecules, for which it is believed their native conformation corresponds to the lowest free energy. The challenge to find this conformation from a given sequence of amino acids is known as a “second genetic code”. In fact all of these attempts based on some smoothing of the energy landscape. In the article some of these smoothing techniques are described, from a generic one to those, which finally turned out to be highly successful in finding native structures of globular proteins. When discussing the contributions to the conformational energy the importance of the hydrophobic effect as well as of the electrostatic interactions has been stressed. In particular it turned out that the dipole moments of the NH and of the CO bonds in proteins functioning in nature are oriented to good accuracy along the local intramolecular electric field. Thanks to enormous effort of the protein folding community it is possible to design such amino acid sequences, which fold to the desired protein 3D structure. A certain reliable theoretical technique of protein folding has been used to study a possibility of conformational autocatalysis. It turned out that a small protein of 32 amino acids, with carefully pre-designed amino acid sequence, exhibits indeed such an effect, which may be seen as a model of the prion disease propagation.

Keywords: global optimization, protein folding, dipole-dipole interaction, prion disease, autocatalysis

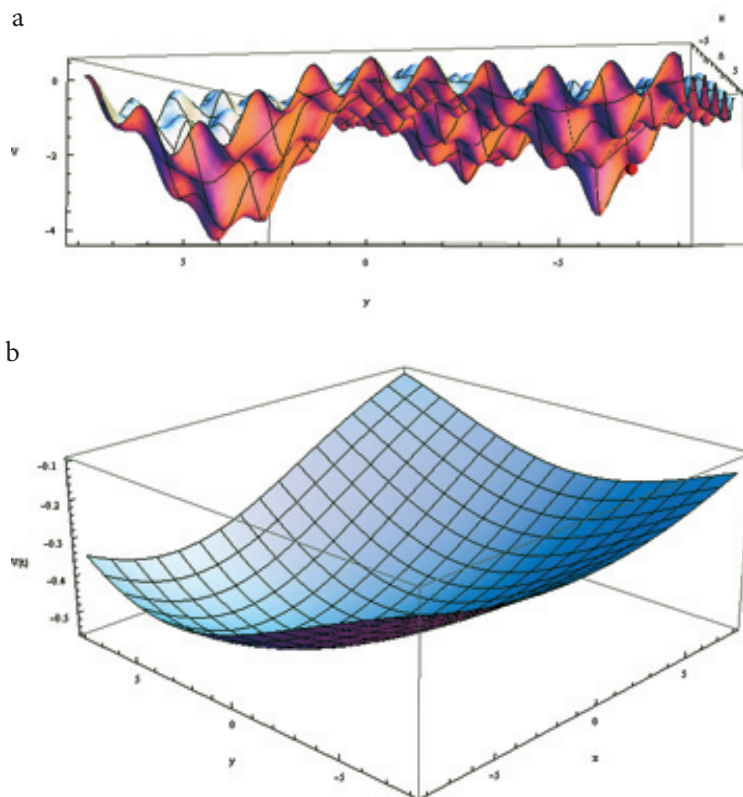
Słowa kluczowe: globalna optymalizacja, zwijanie białek, oddziaływanie dipol-dipol, choroba prionowa, autokataliza

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CASP	– ang. <i>Critical Assessment of Techniques for Protein Structure Prediction</i>
DEM	– ang. <i>Diffusion Equation Method</i>
EDMC	– ang. <i>Electrostatically Driven Monte Carlo</i>
PDB	– ang. <i>Protein Data Bank</i>
SCEF	– ang. <i>Self-Consistent Electrostatic Field</i>

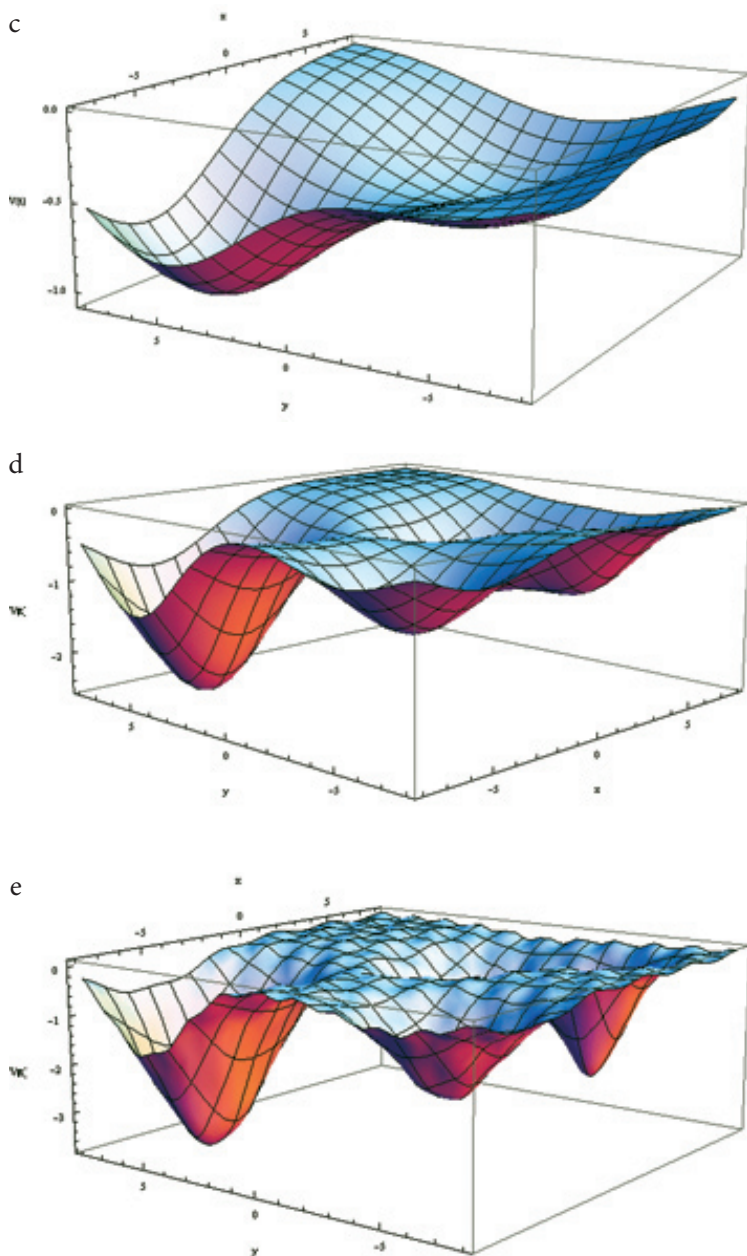
WPROWADZENIE

Zaproszenie redakcji „Wiadomości Chemicznych” traktuję jako zachętę do przystępnego opisu kilku zagadnień chemicznych z kręgu moich zainteresowań. Wybrałem kilka z nich, które w jakiś sposób wiążą się z optymalizacją energii konformacji makromolekuły.

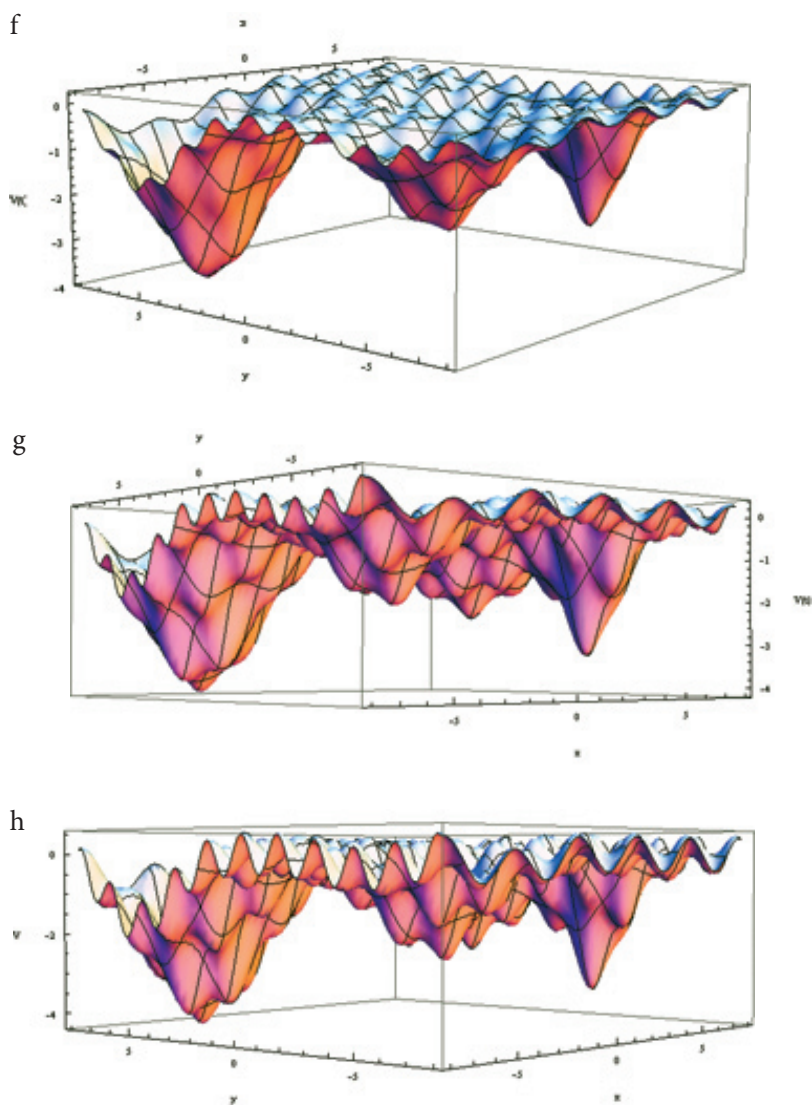


Rysunek 1. Zasada działania metody DEM znajdowania minimum globalnego pokazana na przykładzie funkcji $V(x,y) = -2\exp[-0,1(x-3)^2-0,2y^2]-3\exp[-0,5(x-5)^2-0,4(y+4)^2]-4\exp[-0,1(x+5)^2-0,2(y-5)^2]-2\exp[-0,2(x+5)^2-0,2(y+5)^2]-0,5\cos 2x\cos 4y$. Rysunek a pokazuje funkcję $V(x,y)$, czerwona kulka po prawej stronie rysunku wskazuje punkt startowy procedury optymalizacyjnej. Rysunek b odpowiada największej deformacji funkcji V . Optymalizacja wzdłuż minus gradientu funkcji zdeformowanej doprowadza do punktu jej jedyne minimum. Staje się on punktem startowym w optymalizacji funkcji pokazanej na Rys. c), itd. Ta procedura jest powtarzana i poprzez Rys. d,e,f,g doprowadza do znalezienia minimum globalnego funkcji V (Rys. h).

Figure 1. The principle of the DEM method designed for searching the global minimum of a function, in this example: $V(x,y) = -2\exp[-0,1(x-3)^2-0,2y^2]-3\exp[-0,5(x-5)^2-0,4(y+4)^2]-4\exp[-0,1(x+5)^2-0,2(y-5)^2]-2\exp[-0,2(x+5)^2-0,2(y+5)^2]-0,5\cos 2x\cos 4y$. Figure a shows $V(x,y)$, a sphere on the right-hand side of the picture indicates the starting point of the optimization procedure. Figure b corresponds to the largest deformation of V . Optimization along the minus gradient of the deformed function leads to the point of its single minimum. The point becomes the starting point in optimization of the function shown in Figure c), etc. This procedure is repeated and through Figs. d,e,f,g leads to the global minimum of V (Fig. h).



Rysunek 1. Ciąg dalszy
Figure 1. Continuation



Rysunek 1. Ciąg dalszy
Figure 1. Continuation

Problem optymalizacji energii konformacyjnej ma pewien istotny aspekt ogólny, skupimy się najpierw na optymalizacji (umownie: minimalizacji) funkcji danej wzorem matematycznym. Wtedy czasem udaje się znaleźć minimum globalne, nawet jeśli minimów lokalnych jest bardzo dużo, czasem astronomicznie wiele. Rysunek 1 ilustruje pewien nasz wkład w tym zakresie [1]. Pomysł jest bardzo prosty, pewnie zbyt prosty, aby być efektywnym w trudnych przypadkach, takich jak omawiany poniżej problem optymalnej struktury molekuly białka. Rysunek 1a przedstawia

funkcję o dość poważnej złożoności zależną (w celach ilustracyjnych) od dwóch zmiennych. Oczywiście, w podanym przypadku pokazany wycinek przestrzeni nie jest duży i nawet metoda przeszukiwania go za pomocą siatki punktów przyniosłaby tu sukces (znalezienie minimum globalnego). Jednak w przedstawianej idei godnym uwagi jest całkowicie inna strategia działania, która może być zastosowana w sytuacji, gdy takie właśnie „metody siłowe” przeszukiwania zawodzą (za dużo punktów na siatce). Polega ona na radykalnym uproszczeniu przez deformację (Rys. 1b) funkcji pierwotnej (Rys. 1a), znalezieniu minimum funkcji uproszczonej, a następnie stopniowym zmniejszaniu deformacji, przy każdym zmniejszeniu startując minimalizacją z pozycji minimum znalezionej dla poprzedniej, większej deformacji. W ten sposób posuwamy się poprzez Rys. 1c,d,e,f,g do Rys. 1h, co oznacza znalezienie minimum globalnego. Za tym opisem stoi, oczywiście, pewna matematyka, która określa wzór analityczny na funkcję zdeformowaną na każdym etapie deformacji (metoda DEM). Istota tej matematyki polega na wygładzaniu funkcji pierwotnej poprzez jej swoiste uśrednianie w otoczeniu każdego punktu przestrzeni i z różną szerokością uśredniania w zależności od parametru deformacji.

Jest rzeczą godną uwagi, że wygładzanie funkcji, choć inne niż wyżej opisane, stoi w istocie za wszystkimi opisanymi niżej ideami globalnej optymalizacji energii makromolekuł.

Asocjat kilkuatomowy ma zwykle jedną lub najwyżej kilka stabilnych konfiguracji jąder. W próbce materii poddanej jakiemś eksperymentowi niezwykle rzadko mamy do czynienia z małym asocjatem, zwykle mamy tam bardzo wiele oddziałujących atomów. W realnych sytuacjach to prowadzi do astronomicznej liczby stabilnych konfiguracji. Jedyną metodą teoretyczną rozsądzenia, która z tych konfiguracji może być tą obserwowaną w doświadczeniu, jest obliczenie energii wszystkich tych konfiguracji, a następnie zastosowanie rozkładu Boltzmanna, aby zobaczyć prawdopodobieństwo wystąpienia każdej z nich. Im niższa energia tym większe to prawdopodobieństwo. Nie ma wiarygodnego sposobu, aby przewidzieć przed obliczeniami, czy energia danej konfiguracji będzie wysoka czy niska. W ten sposób teoretyk zderza się z problemem wielu stabilnych konfiguracji/konformacji układu, który w naszym przypadku będzie uważany za molekułę („problem wielu minimów”).

1. WYRÓŻNIONA ROLA ELEKTROSTATYKI

Oddziaływanie międzycząsteczkowe w próżni jest wypadkową wielu wkładów, z których najistotniejsze to: oddziaływanie elektrostatyczne, odpychanie walencyjne, oddziaływanie indukcyjne i oddziaływanie dyspersyjne. Dwa ostatnie wkłady w praktyce zawsze istnieją, są znaczne, są zawsze przyciąganiem i przy odpowiednim wyborze środków układu współrzędnych są tylko w małym stopniu anizotropowe. Oddziaływanie elektrostatyczne jest inne. Jest niezerowe tylko, gdy oddziałujące układy mają niezerowe trwałe multipole (dipole, kwadrupole, *etc.*). W takim

przypadku jest często (choć nie zawsze) oddziaływaniem dużym i, co najważniejsze, bardzo anizotropowym. Np. odwrócenie jednej z molekuł o 180° może dać zamianę przyciągania na odpychanie. To powoduje, że nawet w sytuacjach, gdy jest ono małe, oddziaływanie elektrostatyczne decyduje o charakterze powstałej *struktury* międzymolekularnej, choć niekoniecznie o *stopniu jej trwałości* (to może zapewnić np. oddziaływanie dyspersyjne). Równie ważne, choć z całkiem innego powodu, jest odpychanie walencyjne, które wynika z zakazu Pauliego i rośnie gwałtownie, gdy jakaś część jednej molekuly wchodzi na jakąś część drugiej molekuly (kolizja w przestrzeni). Widać z tego ostatniego, że dopasowanie kształtu oddziałujących molekuł – jest to podstawa chemii supramolekularnej – może zapewnić nie tylko odpowiednią ich bliskość i styk na dużej powierzchni, ale także odpowiednią ich orientację. W tej wymuszonej przez odpychanie walencyjne orientacji, oddziaływanie elektrostatyczne może pomagać (wzmacniać kompleks) lub przeszkadzać (osłabiać kompleks). Najsilniejsze kompleksy powstają z kooperacyjnego kompromisu pomiędzy oddziaływaniem elektrostatycznym i odpychaniem walencyjnym.

Energia oddziaływania punktowych dipoli μ_A i μ_B połączonych wektorem \mathbf{R} opisana jest następującym wzorem, tu podanym w dość nietypowej, ale bardzo użytecznej formie

$$E_{\text{dip-dip}} = (\mu_{A\text{perp}} \cdot \mu_{B\text{perp}} - 2\mu_{A\text{par}} \cdot \mu_{B\text{par}}) / R^3,$$

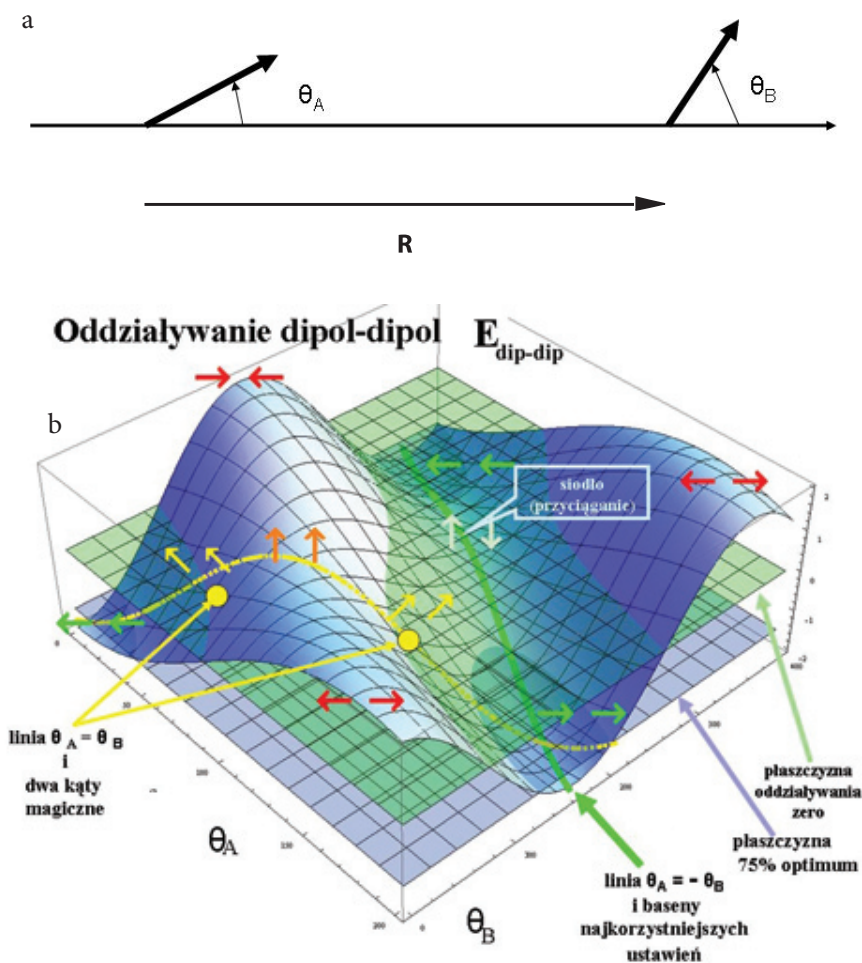
gdzie $\mu_{i\text{perp}}$ oznacza składową wektora μ_i prostopadłą do \mathbf{R} , a $\mu_{i\text{par}}$ oznacza składową wektora μ_i równoległą do \mathbf{R} .

Rysunek 2b przedstawia energię $E_{\text{dip-dip}}$ przy $\mu_A = \mu_B = \mu$ w jednostkach μ^2/R^3 (wtedy $|E_{\text{dip-dip}}| \leq 2$) jako funkcję kątów nachylenia dipoli do osi \mathbf{R} (θ_A i θ_B , Rys. 2a). Na pierwszy rzut oka powyższy wzór wygląda na banalnie prosty. Wydaje mi się jednak, a nie jestem w tym odosobniony [2], że wzór ten jednak informuje nas w sposób przejrzysty o pewnych ważnych, a czasem nawet nieoczekiwanych, cechach oddziaływania dipoli.

Na początku rzeczy dobrze znane. Widać, że oddziaływanie jest w wysokim stopniu anizotropowe, w zależności od orientacji dipoli mamy przyciąganie lub odpychanie. Najsilniejsze przyciąganie dwóch dipoli pojawia się przy ich współliniowości i zgodnym ustawieniu: $\rightarrow \rightarrow$ lub $\leftarrow \leftarrow$ ($E_{\text{dip-dip}} = -2$), najsilniejsze odpychanie zachodzi przy współliniowości i przeciwnym ustawieniu: $\rightarrow \leftarrow$ lub $\leftarrow \rightarrow$ ($E_{\text{dip-dip}} = 2$).

Mniej znane są dalsze wnioski z Rysunku 2b. Po pierwsze, ustawienie $\uparrow \downarrow$ lub $\downarrow \uparrow$ to nie minimum energii lecz punkt siodłowy (choć odpowiada mu przyciąganie $E_{\text{dip-dip}} = -1$). Najważniejsze jednak jest to, że wychodząc z konfiguracji $\rightarrow \rightarrow$ pewien ruch dipoli, a mianowicie pozwolenie dipolom zachowywać jednakowe, ale przeciwne odchylenia od łączącej je osi ($\theta_A = -\theta_B$) powoduje poruszanie się dnem kanionu o niskiej energii. Ten ruch zaczyna się od konfiguracji optymalnej $\rightarrow \rightarrow$ z $\theta_A = -\theta_B = 0$ poprzez konfiguracje typu $\nearrow \searrow$ do punktu siodłowego $\uparrow \downarrow$ lub $\downarrow \uparrow$. Ten kanion jest na początku (od strony optymalnych konfiguracji $\rightarrow \rightarrow$ oraz $\leftarrow \leftarrow$) *płaski*. Dlatego jakiegokolwiek dodatkowe (tzn. nieelektrostatyczne) oddziały-

wania, dla których optymalne ustawienia są inne niż $\rightarrow \rightarrow$ czy $\leftarrow \leftarrow$ (np. odpychanie walencyjne, dyspersyjne, indukcyjne, obniżenie energii wskutek superpozycji bazy funkcyjnej, itp.) z łatwością wpychają układ w ten kanion, *bez wielkiej straty na oddziaływaniu dipol-dipol*. Jest wobec tego zrozumiałe, że kąt między dipolami molekuł wody w dimerze wody to niemal kąt prosty ($\theta_A = -\theta_B = 45^\circ$), a mimo to jest to silne oddziaływanie elektrostatyczne dipol-dipol.



Rysunek 2. Energia oddziaływania dipol-dipol ($E_{\text{dip-dip}}$ w jednostkach μ^2/R^3) jako funkcja kątów θ_A i θ_B (Rys. a). Na Rysunku b widać, że zwiększanie przeciwnych odchyżeń od łączącej dipole osi ($\theta_A = -\theta_B$) powoduje poruszanie się dnem kanionu o bardzo niskiej energii. Z kolei zwiększanie takich wychyleń przy $\theta_A = \theta_B$ doprowadza do dwóch kątów magicznych, przy których $E_{\text{dip-dip}} = 0$.

Figure 2. Dipole-dipole interaction energy ($E_{\text{dip-dip}}$ in μ^2/R^3 units) as function of angles θ_A and θ_B (Fig. a). Figure b shows, that increasing the angular deviations in the opposite directions from the line connecting the two dipoles ($\theta_A = -\theta_B$) means moving along the bottom of a canyon of very low energy. On the other hand increasing the angular deviations with $\theta_A = \theta_B$ leads to two magic angles at which $E_{\text{dip-dip}} = 0$.

2. METODA SAMOUZGODNIONEGO POLA ELEKTROSTATYCZNEGO (SCEF)

Istotna część białek spotykanych w Przyrodzie ma określoną strukturę przestrzenną (konformacja natywna), którą białko uzyskuje na końcu czasem dość czasochłonnego procesu zwijania się w środowisku wodnym podczas i po jego syntezie w rybosomie. Czas zwijania białek ma ogromną rozpiętość (od milisekund do lat), a jest to zawsze bardzo długo w skali molekularnej i świadczy o złożonej kinetyce procesu zwijania. „Artykułem wiary” w tej dziedzinie jest, że konformacja natywna odpowiada minimum energii swobodnej molekuly białka, a ta jest określona przez sekwencję aminokwasów w tym białku („hipoteza termodynamiczna” Anfinsena [3]). W obecnym artykule skoncentrujemy się na przewidywaniu struktury przestrzennej białka z odpowiadającej mu sekwencji aminokwasów. Ten konkretny problem jest znany jako typowy problem wielu minimów, przy czym liczba tych minimów jest astronomiczna.

Weźmy np. oligomer alaniny $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{Ala})_{19}-\text{NHCH}_3$. Minimum globalne dla tego układu jest znane: to α -helisa. Byłoby dobrze, aby minimalizacja energii startująca z dowolnej konformacji tej molekuly dawała na końcu minimum globalne. Niestety, jakkolwiek metoda minimalizacji posługująca się gradientem energii utknie w najbliższym lokalnym minimum, a tych minimów jest ok. 10^{20} . To bardzo duża liczba. Wydaje się, że nic nam nie pomaga w przeszukiwaniu przestrzeni konformacyjnej, bo łańcuch białka zachowuje się trochę jak drut kolczasty, który zahacza sam o siebie. Jednak pewna rzecz zwróciła uwagę. Otóż, minimum globalne powstaje tutaj wskutek możliwości tworzenia wiązań wodorowych. I choć wiązanie wodorowe proste nie jest (tu nie miałem na myśli jego geometrii) i ma pewne wkłady kowalencyjne, to jednak, gdy trochę donor protonu oddalić, to już praktycznie mamy tylko elektrostatykę. A w oddziaływaniu międzycząsteczkowym elektrostatyka decyduje. Niewiele da się zrobić wbrew elektrostatyce.

Teoria oddziaływań międzycząsteczkowych w próżni daje nam pouczające informacje dotyczące również oddziaływań *wewnątrz* pojedynczych molekuly. Np. we wspomnianym oligomerze alaniny w konfiguracji α -helisy można zainteresować się, jak układają się względem lokalnego wewnątrz molekularnego pola elektrycznego dipole NH i CO wchodzące w skład sztywnych i płaskich jednostek $-\text{HN}-\text{CO}-$ z wiązaniem peptydowym (z tych jednostek zbudowany jest rdzeń łańcucha białek). Okazało się [4], że pozycje dipoli wzdłuż łańcucha są bardzo bliskie kierunkowi lokalnego pola elektrycznego: straty energetyczne z powodu odchylenia wynosiły 0,02 kcal/mol dla CO i 0,12 kcal/mol dla NH. Nie było tak na końcach helisy, gdzie od strony *N*-końca ta strata wynosiła 2,24 dla CO, a dla *C*-końca strata dla CO wynosiła 0,75 kcal/mol. Jeśli w konformacji α -helisy zrobiono świadomie błędy łamiące lokalnie α -helisę (próby przeprowadzano do czterech błędów), były one widoczne przez bardzo silnie zlokalizowane straty energetyczne oddziaływania dipol-pole w miejscu wprowadzenia błędu. Taki „błąd ustawienia dipoli” łatwo więc w ten sposób zlokalizować, a także przedstawić można diagnozę, jaka zmiana

konformacyjna jest potrzebna, aby błąd usunąć. Pokazano, że taka procedura usuwania defektów prowadzi do minimum globalnego z pewnych punktów przestrzeni konformacyjnej odległych od minimum globalnego. Metoda SCEF została użyta do kierowania procedurą Monte Carlo w metodzie EDMC [5] przewidywania struktury białek. Do pewnego stopnia można to więc uważać za metodę zastępowania funkcji optymalizowanej przez funkcję prostszą, zdeformowaną (tu nawiązanie do poprzedniej metody) wynikającą z elektrostatyki. Niedawno wykonano analizę ustawienia dipoli wzdłuż lokalnego pola elektrycznego dla 112 białek występujących w Przyrodzie [6]. Badania te potwierdziły nasz wcześniejszy wynik, że dipole CO i NH orientują się w znacznym stopniu wzdłuż pola elektrycznego i to nie tylko w dwóch najważniejszych motywach struktury drugorzędowej, α -helisach i β -karkach, ale także w innych elementach strukturalnych białek (jak np. pętle).

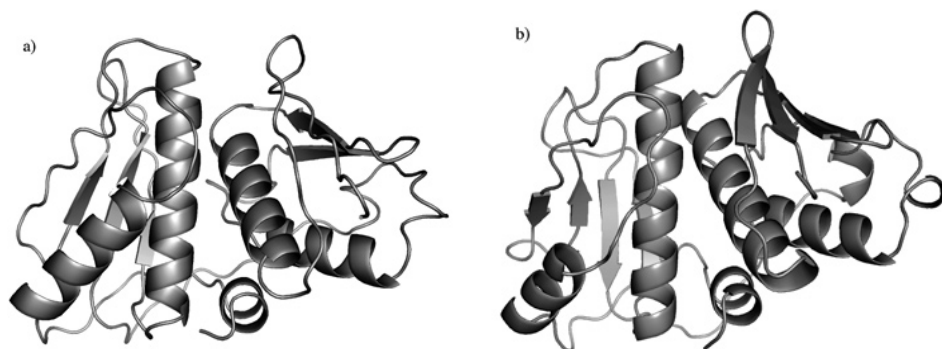
3. „DRUGI KOD GENETYCZNY”

Wielkim osiągnięciem współczesnej nauki jest praktyczne pokonanie problemu przewidywania kształtu przestrzennego białek globularnych (zagadnienie znane jako „drugi kod genetyczny”), przy ogromnym udziale uczonych polskich: głównie Krzysztofa Ginalskiego, Andrzeja Kolińskiego, Janusza Bujnickiego, Leszka Rychlewskiego. W roku 2004 w konkursie CASP z udziałem ponad 200 laboratoriów świata wyniki były następujące: 1. Ginalski (Polska), 2. Koliński-Bujnicki (Polska), 3. Baker (USA), 4. Skolnick-Zhang (USA), 5. Genesilico (Polska).

Wiele technik numerycznych prowadzi do tego sukcesu, a wśród najbardziej skutecznych są metody opierające się na porównywaniu sekwencji aminokwasów w białku, którego strukturę chcemy znaleźć, z białkami, których strukturę już wyznaczono eksperymentalnie (przeważnie w kryształach). Wadą takiego podejścia jest przedkładanie skuteczności nad zrozumienie mechanizmu fizycznego oddziaływań. Są jednak metody oparte w znacznie większym stopniu na fizyce i chemii oddziaływań. Zakładają one, że postać natywna białka odpowiada konformacji o najniższej energii i że rodzina tych konformacji jest oddzielona od innych przez szeroką przerwę energetyczną [7]. Tak więc, „krajobraz energetyczny” przedstawiający energię konformacyjną molekuly białka jest podobny do lejka, co ułatwia zwijanie się białek (zarówno w Przyrodzie jak i ...w komputerze). Gdyby stworzyć białko o przypadkowej sekwencji aminokwasów, najprawdopodobniej nie miałyby ono tej przerwy energetycznej, nie byłoby efektu lejka i nie byłoby sposobu na uzyskanie białka niezawodnie w jednej natywnej konformacji. To oznacza, że znajomość głównych mechanizmów zwijania się białek pozwoliłaby na zaprojektowanie białka, które miałyby się niezawodnie zwinąć do pewnej konformacji. Takie wymaganie w dużym stopniu spełnia model Kolińskiego [8]. Opiera się on na wprowadzeniu pola siłowego czyli uproszczonego wyrażenia na energię konformacji polipeptydu. W tym celu łańcuch polipeptydowy ulega uproszczeniu przez pominięcie na początku wielu szczegółów atomowych (odpowiada to swoistemu wygładzaniu powierzchni

energii). Energia łańcucha zawiera zarówno człony zapewniające odpowiedni stopień jego sztywności (potencjał krótkozasięgowy) jak i możliwe oddziaływania odległych wzdłuż łańcucha, ale bliskich w przestrzeni aminokwasów. Te ostatnie oddziaływania uwzględniane są przez energetyczne kary i nagrody zgodne z obserwowaną w światowej bazie danych statystyką kontaktów aminokwas–aminokwas, z uwzględnieniem typowych dla białek oddziaływań ich podstawowych elementów strukturalnych (α -helisy i β -kartki). To narzędzie teoretyczne jest stosowane wraz z metodą Monte Carlo, w której automatycznie wybierane są konformacje o energii pasującej do założonej w symulacji komputerowej temperatury. W praktyce stosuje się równoczesną symulację Monte Carlo wielu replik układu odpowiadającego różnym temperaturom, z dopuszczeniem wymiany replik między tymi równoległymi procesami numerycznymi (metoda Monte Carlo with Replica Exchange).

Rysunek 3a pokazuje przewidzianą teoretycznie przez Kolińskiego i Bujnickiego strukturę białka porównaną ze strukturą krystalograficzną (Rys. 3b) podaną po tej predykcji w ramach CASP6 w 2004 roku. Białko jest jednym z 1877 białek pewnej bakterii (*Thermotoga maritima*) znalezionej w pobliżu gorących wód podmorskich związanych z aktywnością wulkaniczną. Zastosowany model Kolińskiego i Bujnickiego był jednym z najefektywniejszych w CASP6.



Rysunek 3. Rysunek a przedstawia teoretycznie przewidywaną strukturę jednego z białek bakterii *Thermotoga maritima* podaną przez Kolińskiego i Bujnickiego, Rysunek b strukturę tego samego białka znaną metodami rentgenostrukturalnymi. Pozycje atomów obu struktur różnią się średnio zaledwie o 2,9 Å, co jest uważane za zgodność bardzo dobrą.

Figure 3. Figure a shows the 3D structure of a protein (of the bacterium *Thermotoga maritima*) predicted theoretically by Koliński and Bujnicki, while Figure b shows the corresponding structure obtained from X-ray analysis of a crystal. The corresponding atomic positions differ (r.m.s.) by about 2,9 Å, which means a very good agreement.

4. AUTOKATALIZA KONFORMACYJNA – JAKO MODEL CHOROBY PRIONOWEJ

Model teoretycznego związania się białek może być zastosowany do sytuacji niezwykłych. Wyobraźmy sobie białko z sekwencją aminokwasów specjalnie zaprojektowaną tak, aby według opisanego modelu niezawodnie związało się do pewnej konformacji typu A, która jest jego konformacją natywną, odpowiadającą najniższej energii. Jednocześnie sekwencja użyta ma jeszcze inną cechę, a mianowicie może tworzyć także konformację typu B, diametralnie różniącą się od A. Białko ma związać się do pewnej konformacji natywnej, ale przy agregacji wielu molekuł białka może dojść do konkurencji dwóch rodzin konformacji: jednej podobnej do A a drugiej do B. Gdyby w oddziaływaniu międzymolekularnym niższą energię dawało oddziaływanie typu BB tak, że konformacja A w kontakcie z inną molekułą o konformacji B zmieniałaby się z AB na BB, to oznaczałoby to możliwość rozszerzania się „choroby konformacyjnej”.

Podjęto próbę takiego zaprojektowania sekwencji białka, aby opisana wyżej sytuacja się wydarzyła [9]. W tym celu w środku sekwencji aminokwasów umieszczone zostały dwie glicyny, aminokwasy znane z wyjątkowej giętkości (przyczyna: podstawnik w glicynie to atom wodoru). To powinno ułatwić tworzenie struktur zgiętych w połowie (typu „spinka do włosów”), pożądaných zarówno w planowanej strukturze α -helisy (ona odpowiadałaby wspomnianej konformacji A) jak i formy β (ta odpowiadałaby B). Dwie dalsze glicyny umieszczono w pozycjach 8 i 25, w miejscach ewentualnych zgięć w planowanej β -karcie. Kwasy glutaminowe i lizyny mają takie rozmieszczenie w sekwencji, które umożliwia stabilizację, o ile struktura jest α -helikalna (oddziałują one przez silne mostki solne $-\text{NH}_3^+ \dots \text{OOC}-$). Aby zwiększyć szansę utworzenia się struktur β , w sekwencji umieszczono charakterystyczny dla takich struktur układ walin i izoleucyn, które silnie się przyciągają poprzez efekt hydrofobowy związany ze strukturą wody. Struktura wody była tu uwzględniana tylko *implicite* poprzez potencjały statystyczne obliczone w obecności hydratacji białek z bazy danych PDB. Dokonując małych zmian w sekwencjach białek i następnie modelując związanie się tych białek do konformacji typu A, B, AA, AB, BB wybrano ostatecznie jedną sekwencję:

GVEIAVKGAEVA AKVGGVEIAVKAGEVA AKVG

(G = glicyna, V = walina, E = kwas glutaminowy, I = izoleucyna, A = alanina,
K = lizyna).

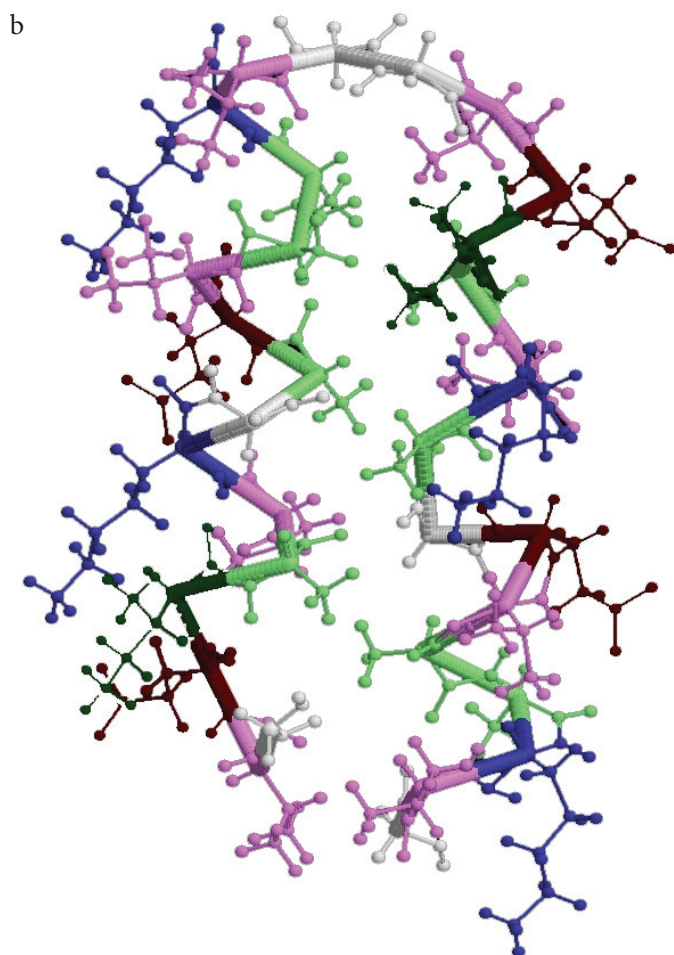
która jako jedyna spośród wielu zbadanych wykazała zjawisko autokatalizy konformacyjnej. Pojedyncza molekuła tego oligopeptydu w procedurze Monte Carlo osiąga globalne minimum energetyczne, któremu odpowiada dwuhelikalna wiązka (Rys. 4a,b), jeśli temperatura symulacji przewyższa pewną temperaturę minimalną. Poniżej tej temperatury, obok wspomnianej dwuhelikalnej wiązki, wykazuje stabilność czteroczłonowa baryłka β , Rys. 4c. Jeśli jednak mamy do czynienia z oddziaływaniem dwóch cząsteczek białka, i jedna z molekuł jest zamrożona w formie baryłki β

(z jakichkolwiek powodów, np. przez chemiczne lub fizyczne więzy, Rys.4d), a druga może się swobodnie zwijać, wtedy praktycznie zawsze zwija się ona do czterocząłowej baryłki β silnie oddziałującej międzycząsteczkowo z zamrożoną czterocząłową baryłką β (Rys. 4e). Dzieje się tak nawet wtedy, gdy ta druga molekula jest na starcie w swojej konformacji natywnej (Rys. 4d), wtedy się rozwinie i ponownie zwinie, ale do konformacji metastabilnej – baryłki β . Wykazano również, że trzecia molekula białka, w obecności już zwiniętej pary molekuł, zwija się podobnie, tworząc w ten sposób stos trzech czterocząłowych baryłek β , układ o niskiej energii.

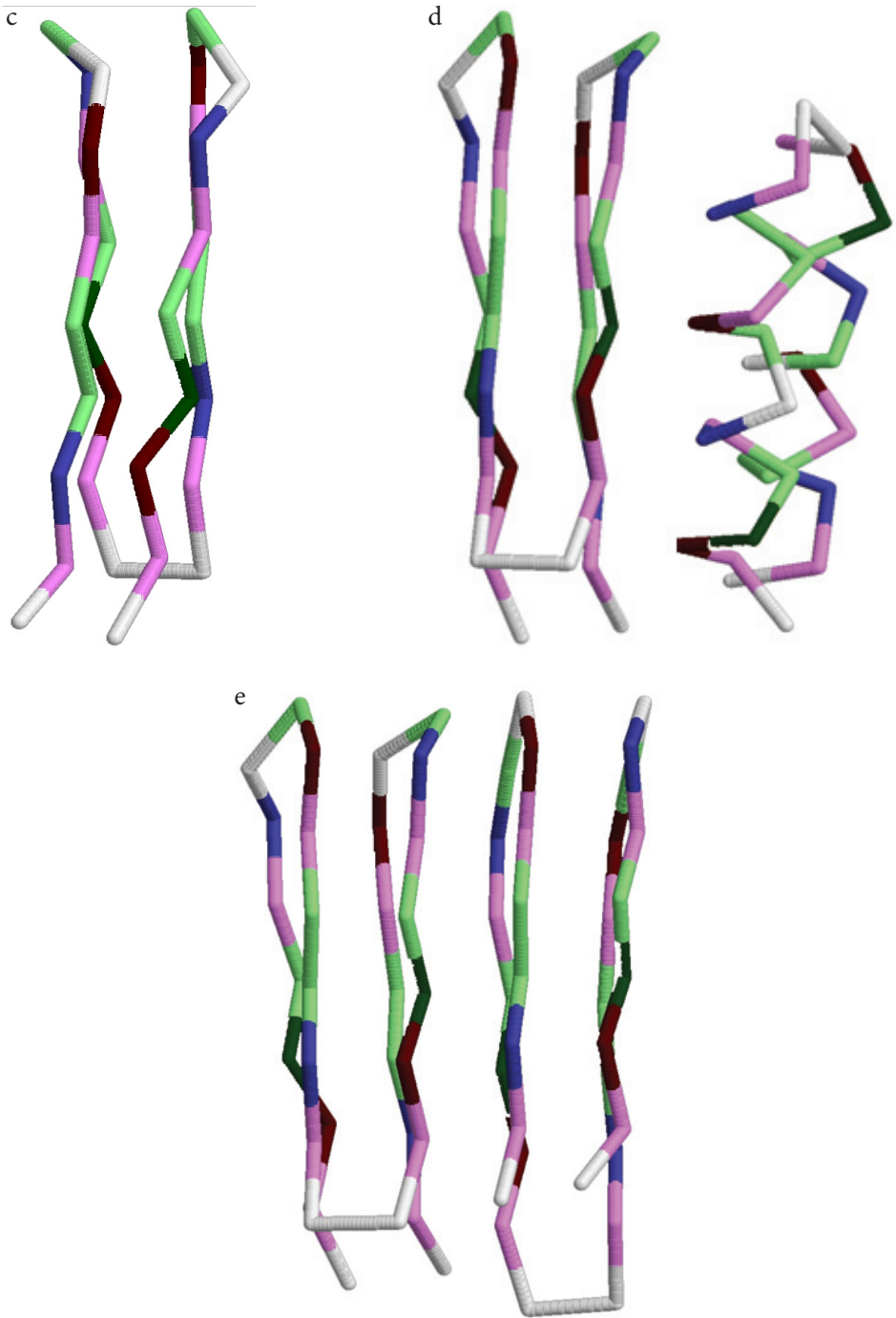


Rysunek 4. Autokataliza konformacyjna. Rysunek a przedstawia strukturę α -helikalnej wiązki białka o następującej sekwencji aminokwasów: GVEIAVKGAEVAAKVG GVEIAVKAGEVAAKVG (G = glicyna, V = walina, E = kwas glutaminowy, I = izoleucyna, A = alanina, K = lizyna) pokazaną w sposób uproszczony (każdy aminokwas jest jednym pseudoatomem). Ze struktur podobnych do a) da się odtworzyć reprezentację pełnoatomową (b). Jest to struktura odpowiadająca minimum globalnemu dla tego białka. Rysunek c pokazuje inną konformację tego samego białka, o energii wyższej niż minimum globalne, ale o sporej stabilności (stan metastabilny) wykazującą strukturę baryłki β . Rysunek d pokazuje konfigurację startową procedury Monte Carlo przy zamrożonej baryłce β , zaś Rysunek e wynik końcowy symulacji Monte Carlo.

Figure 4. Conformational autocatalysis. Figure a represents a two α -helix bundle of a protein with the following amino acid sequence: GVEIAVKGAEVAAKVG GVEIAVKAGEVAAKVG (G = glycine, V = valine, E = glutamic acid, I = isoleucine, A = alanine, K = lysine). This 3D structure is shown in a simplified way by representing a single amino acid by a sphere. The all atom representation of such structures can be recovered, as shown in Figure b for the two α -helix bundle. This structure corresponds to the global minimum of the protein molecule. In Figure c another conformation (metastable one) of the same protein is displayed, a β barrel, with a higher energy. In Figure d the starting configuration for the Monte Carlo procedure is given: the two α -helix bundle together with a frozen β barrel, while Figure e shows the final result: two interacting β barrels.



Rysunek 4. Ciąg dalszy
Figure 4. Continuation



Rysunek 4. Ciąg dalszy
Figure 4. Continuation

Wykazano w ten sposób tendencję wspomnianego oligomeru do autokatalizy konformacyjnej, czyli spontanicznego zwijania się molekuly, w obecności wyższej energetycznie konformacji innej molekuly tego białka, do takiej samej wyższej energetycznie konformacji, z zyskiem energetycznym wynikającym z oddziaływań międzymolekularnych. „Zła konformacja” (ta wyższa energetycznie) samorzutnie rozprzestrzenia się w układzie. Podobne zachowanie wykazują białka w groźnych chorobach prionowych.

UWAGI KOŃCOWE

Podane przykłady pokazują, że współczesne metody teoretyczne przewidywania struktury natywnej białek globularnych radzą sobie nawet w dość skomplikowanych sytuacjach. Główną przyczyną powodzenia jest swego rodzaju wygładzanie powierzchni energii potencjalnej (choć inne niż to omówione na początku artykułu) poprzez operowanie pseudoatomami reprezentującymi całe aminokwasy czy, w przypadku niektórych z nich, jeszcze dodatkowymi pseudoatomami. Do sukcesu tych metod przyczynia się także użycie metody Monte Carlo Replica Exchange i wykorzystanie potencjałów empirycznych opartych na częstości występowania par aminokwas-aminokwas w banku danych strukturalnych Protein Data Bank.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Piela, J. Kostrowicki, H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3339.
- [2] L. Kocbach, S. Lubbad, *Phys. Educ.*, 2010, **45**, 345.
- [3] Ch.B. Anfinsen, R.R. Redfield, W.L. Choate, J. Page, W.R. Carroll, *J. Biol. Chem.*, 1954, **207**, 201.
- [4] L. Piela, H.A. Scheraga, *Biopolymers*, 1987, **26**, S33.
- [5] D.R. Ripoll, H.A. Scheraga, *Biopolymers*, 1988, **27**, 1283.
- [6] D.R. Ripoll, J.A. Vila, H.A. Scheraga, *Proc. Natl Acad. Sci. (USA)*, 2005, **102**, 7559.
- [7] E.I. Shakanovich, A.M. Gutin, *Proc. Natl Acad. Sci. (USA)*, 1993, **90**, 7195.
- [8] M. Boniecki, P. Rotkiewicz, J. Skolnick, A. Koliński, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, 2003, **17**, 725.
- [9] E. Małolepsza, M. Boniecki, A. Koliński, L. Piela, *Proc. Natl Acad. Sciences (USA)*, 2005, **102**, 7835.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 listopada 2011

STRUKTURALNE KONSEKWENCJE WIĄZANIA WODOROWEGO

STRUSTURAL CONSEQUENCES OF THE H-BONDING

Tadeusz M. Krygowski¹, Halina Szatyłowicz²

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

² *Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: halina@ch.pw.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Metody chemii kwantowej w badaniach wiązania wodorowego
 - 1.1. Wybór metody obliczeniowej
 - 1.2. Badania wiązań wodorowych
2. Modelowe układy – pochodne fenolu i aniliny
 - 2.1. Strukturalne konsekwencje międzycząsteczkowego wiązania wodorowego
 - 2.1.1. Efekty bliskiego i dalekiego zasięgu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



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

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

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

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

Dr hab. inż. Halina Szatyłowicz ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (1980 r.), z którym związała swoją dotychczasową działalność zawodową i naukową. Doktorat obroniła w 1992 r., promotorem był Prof. dr hab. Henryk Buchowski, zaś stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych uzyskała w 2009 r. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego PW.

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

ABSTRACT

Hydrogen bonding belongs to the most important chemical interactions in life and geochemical processes as well as in technologies, that is documented in many review articles [1–10], monographs [11–17] and numerous publications. Figure 1 presents how “popular” are studies concerning hydrogen bonds (the term H-bond/bonding/bonded in a title, key-words or in abstract) in the last decade. First information about H-bond formation appeared at the end of XIX and a few other at beginning of XX centuries [19–24]. Most common definition of H-bonding stems from Pauling [27], whereas the newest IUPAC definition was published very recently [26].

Most frequently H-bonding is experimentally described by geometry parameters [28, 32] – results of X-ray and neutron diffraction measurements, but NMR and IR/Raman spectroscopies are also in frequent use. Characteristic of interactions by H-bonding is usually discussed in terms of energies [29–31], with use of various quantum chemical theories [54–57] and applications of various models as AIM [35, 41, 42, 45–48] and NBO [43, 44] which allowed to formulate detailed criteria for H-bond characteristics [35, 48]. H-bonds are classified as strong, mostly covalent in nature [7, 29, 34], partly covalent of medium strength [35] and weak ones, usually non-covalent [7, 29, 34, 35].

Theoretical studies of H-bonding mainly concern equilibrium systems, however simulation of H-bonded complexes with controlled and gradually changing strength of interactions [61–71] are also performed. The latter is main source of data referring to effect of H-bonding on structural properties: changes in the region of interactions, short and long-distance consequences of H-bonding.

Application of the model [61] based on approaching hydrofluoric acid to the basic center of a molecule and fluoride to the acidic one, (Schemes 2 and 3) allows to study changes in molecular structure of *para*-substituted derivatives of phenol and phenolate [62, 64] in function of $d_{B...H^+}$ or other geometric parameter of H-bond strength (Fig. 2). It is also shown that CO bond lengths in these complexes is monotonically related to H-bond formation energy and deformation energy due to H-bond formation [65]. Alike studies carried out for *para*-substituted derivatives of aniline and its protonated and deprotonated forms [77, 78, 81] give similar picture (Fig. 3). AIM studies of anilines [77, 78] lead to an excellent dependence of logarithm of electron density in the bond critical point and geometric parameter of H-bond strength, $d_{B...H}$ presented in Figure 4. Substituents and H-bond formation affect dramatically geometry of amine group [66] in H-bonded complexes of aniline as shown by changes of pyramidalization of bonds in amine group (Fig. 5).

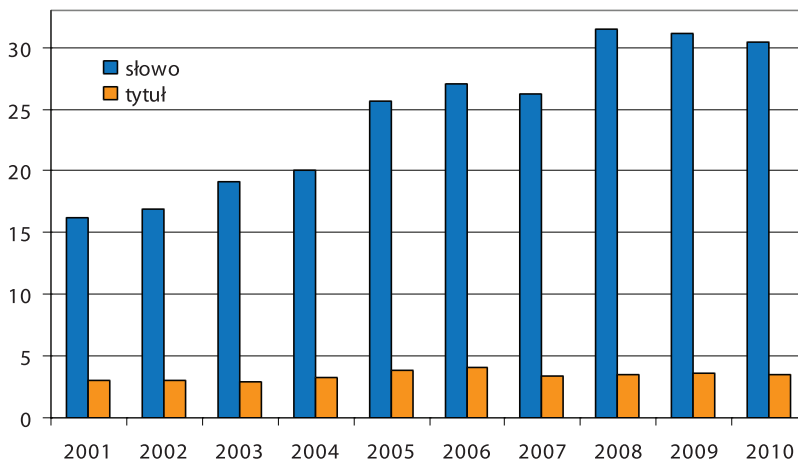
Some short- and long-distance structural consequences of H-bonding are shown by means of changes in ipso angle (for amine group) in the ring and *ipso-ortho* CC bond lengths (Fig. 6). Moreover, the mutual interrelations are in line with the Bent-Walsh rule [84, 86]. Changes of the strength of H-bonds in complexes of *p*-substituted aniline and its protonated and deprotonated derivative are dramatically reflected by aromaticity of the ring⁶⁶ estimated by use of HOMA index [87, 88] (Fig. 7), where strength of H-bonding is approximated by CN bond lengths. Scheme 4 presents application of the SESE [91] (Substituent Effect Stabilization Energy) for description in an energetic scale joint substituent and H-bond formation effects.

Keywords: H-bond, substituted phenols, substituted anilines, aromaticity, AIM, NBO

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, podstawione fenole, podstawione aniliny, aromatyczność, AIM, NBO

WPROWADZENIE

Wiązanie wodorowe należy do najważniejszych oddziaływań chemicznych zarówno w procesach życiowych jak i geochemicznych oraz w technologiach, co dokumentują liczne artykuły przeglądowe [1–10] monografie [11–17] i publikacje. Liczba prac naukowych dotyczących wiązania wodorowego podwoiła się w ostatnim dziesięcioleciu, osiągając ponad 11 tys. już w 2008 r. [18]. Codziennie ukazuje się ponad 30 prac, w których wiązanie wodorowe znajduje się w tytule, abstrakcie lub w słowach kluczowych ([18] Rys. 1).



Rysunek 1. Liczba artykułów dotyczących wiązania wodorowego opublikowanych jednego dnia w ostatnim dziesięcioleciu; słowo – termin wiązanie wodorowe występuje w tytule, abstrakcie lub słowach kluczowych, tytuł – termin wiązanie wodorowe występuje tylko w tytule pracy.

Figure 1. Number of papers concerning H-bonding published daily in the last decade; yellow column means articles with H-bond only in the title, blue ones when the term is in the title, abstract or key words.

Zjawisko tworzenia wiązania wodorowego zostało zauważone już w 1891 r. przez Nernsta (ang. *dimeric association of molecules with hydroxyl group*) [19]. Od tego odkrycia do wprowadzenia obowiązującego współcześnie terminu „wiązanie wodorowe” minęło prawie 30 lat. Werner, opisując w 1902 r. substancje zdolne do tworzenia wiązań wodorowych użył wyrażenia „Nebervalenzen”, co w swobodnym tłumaczeniu oznacza „dodatkową (uboczną) walencyjność” [20]. W 1912 r., Moore i Winmill badając asocjacje z udziałem wiązania wodorowego użyli określenia „*weak union*” [21]. Termin „wiązanie wodorowe” pojawił się po raz pierwszy w publikacji Latimera i Rodebusha [22] (*hydrogen nucleus held between 2 octets constitutes a weak „bond”*), prawie równocześnie z określeniem „mostek wodorowy” (*hydrogen bridge: „a hydrogen kernel held between two atoms*), wprowadzonym przez Hugginsa [23]. Autorem pierwszej pracy przeglądowej na temat wiązania wodorowego jest Huggins [24], zaś pierwszą monografię opracowali Pimentel i McClellan [11].

Różnorodność oddziaływań związanych z wiązaniem wodorowym [25] wymaga sformułowania najogólniejszej jego definicji, obejmującej wszystkie przypadki, gdyż w literaturze znaleźć można ich kilkadziesiąt. W 2004 r. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) powołała grupę roboczą, której zadaniem było sformułowanie takiej definicji oraz zaproponowanie zaleceń, do jakich przypadków należy ograniczyć stosowanie terminu „wiązanie wodorowe”. Zgodnie z zaleceniem Unii „*the hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X-H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which is evidence of bond formation*” [26].

Dużą popularnością cieszy się stare określenie zaproponowane przez Linusa Paulinga [27]: „*Under certain conditions, an atom of hydrogen is attracted by rather strong forces to two atoms instead of only one, so that it may be considered to be acting as a bond between them. This is called hydrogen bond*”.

Oddaje ono istotę oddziaływań, które określane są mianem wiązania wodorowego. Zasadniczo rozróżnia się dwa typy wiązań wodorowych:

- (i) wiązania międzycząsteczkowe, oraz
- (ii) wiązania wewnątrzcząsteczkowe.

Schematycznie można je przedstawić jak na Schemacie 1:



Schemat 1. Ogólny schemat wiązania wodorowego; R^1 i R^2 to fragmenty cząsteczek lub jonów, których częścią jest protono-donorowa grupa A-H oraz protonoakceptorowa grupa B.

Scheme 1. General scheme of the hydrogen bond, R^1 and R^2 denote part of the molecule or ion that contain proton-donor and proton acceptor group, respectively.

W przypadku wiązań międzycząsteczkowych R^1A-H oraz BR^2 są niezależnymi indywiduami chemicznymi, natomiast wiązania wewnątrzcząsteczkowe mają miejsce wówczas gdy R^1 i R^2 są ze sobą połączone wiązaniami kowalencyjnymi. W obu przypadkach podstawową charakterystykę stanowią (i) struktura geometryczna układu $AH\dots B$ oraz (ii) energia oddziaływań. W dużym stopniu te dwie charakterystyki są ze sobą skorelowane.

Głównym źródłem eksperymentalnej struktury geometrycznej wiązań wodorowych są pomiary dyfraktometryczne, najczęściej promieni X, rzadziej neutronów w kryształach lub elektronów w fazie gazowej. Zaletą pomiarów rentgenowskich jest ich łatwa dostępność, jednak poważną wadą jest niemożność dokładnego wyznaczenia położenia protonu w wiązaniu. Wynika to z faktu, że dyfrakcja promieni X dokonuje się na elektronach atomów, a wodór w wiązaniu wodorowym jest bardzo ubogi w elektrony. W niektórych przypadkach określenie położenia z danych rentgenowskich jest jednak możliwe na podstawie odległości $A\dots B$, choć trudno ocenić dokładność tego empirycznego podejścia [28]. W krystalicznych ciałach stałych udokumentowano istnienie całej gamy oddziaływań – od bardzo mocnych do słabych wiązań wodorowych, czy też oddziaływań dyspersyjnych [29–31]. Nieocenio-

nym źródłem informacji są wyniki badań krystalograficznych zebrane w *Cambridge Structural Database* [32] (CSD).

Zasadniczo dwa parametry geometryczne służą do opisu wiązania wodorowego: są to odległość między ciężkimi atomami wiązania wodorowego $A...B$, $d_{A...B}$, oraz odległość między protonem i jego akceptorem, $d_{H...A}$. Obie wielkości są traktowane także jako jakościowe miary „siły” wiązania wodorowego. Czasem wykorzystuje się dodatkowo długość wiązania A–H oraz wiązania jakim B łączy się z R^2 (Schemat 1), (najczęściej C=O, N=O, C=N, *etc.*), które również zależą od energii oddziaływań. Parametry te są dosyć często wzajemnie skorelowane [9, 33]. Co więcej, popularne charakterystyki wiązania wodorowego oparte na innych właściwościach fizykochemicznych tego fragmentu układu, takie jak pasma absorpcji w widmach IR lub Ramana, przesunięcia chemiczne w widmach NMR dosyć często dobrze korelują z obu parametrami geometrycznymi [11, 12].

Jak już wspomniano, wiązania wodorowe mogą znacznie różnić się energią. Powodem jest fakt, że termin „wiązanie wodorowe” obejmuje grupę oddziaływań, których natura może być bardzo różna. Stosując energię jako kryterium klasyfikacji wyróżnić możemy następujące rodzaje wiązań wodorowych:

- (i) bardzo silne i silne o naturze, w dużym stopniu, wiązań kowalencyjnych i o energii zbliżonej do dolnej granicy energii wiązań kowalencyjnych [7, 29, 34];
- (ii) pośrednie, częściowo kowalencyjne [35];
- (iii) słabe, niekowalencyjne, o energii nieco tylko przewyższającej energię typowych oddziaływań van der Waalsa [7, 29, 34, 35].

Utworzenie wiązania wodorowego powoduje nie tylko „zaburzenie” obejmujące „miejsce” oddziaływań, czyli uczestniczące atomy donora i akceptora protonu, ale również rozprzestrzenia się na dalsze obszary cząsteczki (cząsteczek). Upraszczając, można wyróżnić tzw. efekty bliskiego i dalekiego zasięgu. Większość prac poświęconych układom z wiązaniem wodorowym dotyczy tego właśnie wiązania oraz najbliższego jego otoczenia, a także relacji między różnymi parametrami je opisującymi [10]. Wiele prac poświęconych jest wpływowi wiązania wodorowego na właściwości chemiczne, fizykochemiczne i biochemiczne takich układów [13, 16, 36–40]. Stosunkowo niezbyt dużo prac poświęconych jest systematycznym badaniom daleko zasięgowych konsekwencji wiązań wodorowych, chociaż wiadomo, że oddziaływania te odgrywają zasadniczą rolę w procesach życiowych. Oczywiście, przesłedzenie tego typu efektów wymaga doboru odpowiedniego obiektu badań – powinien to być kompleks z jednym międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, w którym role donora i akceptora protonu są wyraźnie rozdzielone. Dodatkowo, jedna z cząsteczek tworzących kompleks powinna być odpowiednio duża i posiadać grupy funkcyjne pozwalające na rejestrację zmian wynikających z utworzenia wiązania wodorowego.

1. METODY CHEMII KWANTOWEJ W BADANIACH WIĄZANIA WODOROWEGO

W badaniach wiązania wodorowego coraz częściej sięga się do obliczeń metodami kwantowo-chemicznymi [7, 15]. Metody te oprócz możliwości wyznaczenia struktury geometrycznej i określenia energii wiązania umożliwiają także otrzymanie innych informacji charakteryzujących wiązania i oddziaływania. W połączeniu z coraz precyzyjniejszymi pomiarami eksperymentalnymi stanowią one nieocenione źródło informacji nie tylko dotyczących wpływu wiązania wodorowego na strukturę utworzonego kompleksu i zmian w rozkładzie gęstości elektronowej, ale również pozwalają na wyodrębnienie efektów związanych z „otoczeniem” badanego kompleksu, np. efekt rozpuszczalnikowy. Wzrost znaczenia metod obliczeniowych wynika także z ogromnego postępu w technikach i możliwościach obliczeniowych w połączeniu z powstaniem i rozwojem nowych teorii łączących mechanikę kwantową z chemią klasyczną, takich jak atom w cząsteczce (ang. *Atoms in Molecules*, AIM) [41, 42] czy też koncepcja naturalnych orbitali wiązań [43] (ang. *Natural Bond Orbital*, NBO) [44]. Teoria AIM jest przykładem połączenia doświadczenia tradycyjnego i *in computro* [45–47] umożliwiając otrzymanie właściwości charakteryzujących wiązania, takich jak na przykład: gęstości ładunku, jej laplasjanu, gęstości energii wyznaczane w punkcie krytycznym wiązań. Parametry te są kluczowe w opisie wiązań wodorowych (kryteria Kocha–Popeliera) [35, 48] Obie koncepcje (AIM i NBO) umożliwiają również oszacowanie gęstości ładunku na poszczególnych atomach, zaś NBO – obsadzenia elektronami poszczególnych orbitali oraz ocenę udziału struktur kanonicznych w opisie właściwości całej cząsteczki lub jej fragmentów.

1.1. WYBÓR METODY OBLICZENIOWEJ

Ze względu na dużą zmienność mocy i charakteru oddziaływań realizowanych przez wiązania wodorowe [29, 35] istotny jest wybór odpowiedniego poziomu obliczeń [49, 50], czyli metody i bazy orbitali atomowych [51, 52] (nazywanej skrótowo bazą funkcyjną). Stosowana metoda powinna uwzględniać korelację elektronową, zaś baza funkcyjna powinna zawierać funkcje polaryzacyjne i rozmyte (dyfuzyjne). W przypadku doświadczeń porównawczych (np. badania wpływu podstawnika w anilinie na kształt grupy aminowej) konieczne jest zastosowanie tego samego poziomu obliczeń do wszystkich badanych obiektów. Przy doborze metody istotnym argumentem jest także wielkość badanego kompleksu – kilka, kilkanaście czy też kilkadziesiąt atomów ciężkich (czyli nie licząc atomów wodoru), co związane jest z kosztem wykonywanych obliczeń.

Największą popularnością we współcześnie prowadzonych obliczeniach kwantowo-mechanicznych cieszą się MP2 – metoda rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera–Plesseta [53, 54] (ang. *second-order Møller–Plesset perturbation method*) oraz B3LYP – trójparametrowy funkcjonał hybrydowy zaproponowany przez Becke

[55] z członem korelacyjnym Lee-Yang-Parra [56] (ang. *Becke-style 3-parameter density functional method using the Lee-Yang-Parr correlation functional*). Wynika to z faktu, że można je z sukcesem zastosować do rozwiązywania problemów o bardzo różnorodnym charakterze. MP2 uwzględnia korelację elektronową poprzez obliczenie poprawek do energii do rzędu drugiego włącznie. B3LYP należy do grupy metod opartych na teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory, DFT*). W tym przypadku korelacja elektronowa uwzględniona jest poprzez zastosowanie funkcjonału korelacyjno-wymiennego, którego postać nie jest znana *a priori*. Wykorzystywane są różne przybliżenia [51], które uzyskano dobierając potencjały tak aby otrzymane wyniki były jak najbardziej zgodne z doświadczeniem (w tym sensie metody DFT są metodami półempirycznymi), a najczęściej stosowanym jest właśnie funkcjonal B3LYP. Nie ustają prace nad znalezieniem lepszych postaci funkcjonałów (np. M05, M06) [57], ponieważ dotychczas stosowane zawodzą w przypadku słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, a w szczególności oddziaływań dyspersyjnych [58, 59]. Zaletą metod DFT jest możliwość badania układów kilkusetatomowych, czyli np. biocząsteczek lub biomakrocząsteczek.

1.2. BADANIA WIĄZAŃ WODOROWYCH

Obiektami badań teoretycznych najczęściej są układy równowagowe, dla których uzyskane wyniki obliczeń można porównać z danymi doświadczalnymi (struktura krystaliczna, widma NMR, oscylacyjne, *etc.*) [15]. Ważną grupę stanowią badania symulacyjne, zarówno dotyczące układów równowagowych jak i nierównowagowych. W tym pierwszym przypadku mogą to być np. badania efektu kooperacji, w którym śledzi się odpowiedź układu na utworzenie dodatkowego wiązania wodorowego pomiędzy istniejącym już kompleksem a nową cząsteczką [60]. Przykładem badań nierównowagowych może być określenie wpływu zmiany mocy wiązania wodorowego, symulowanej zmianą jego długości, na geometrię kompleksu. Obliczenia takie, prowadzące do optymalizacji geometrii układu, można przeprowadzić trzema metodami, stosując: (i) ustalone odległości atomów donora i akceptora protonu uczestniczących w wiązaniu wodorowym [61–67]; (ii) ustalone odległości pomiędzy protonem i akceptorem protonu [68–70]; (iii) symulację zmiany położenia protonu przy ustalonej odległości pomiędzy atomami donora i akceptora protonu [71]. W każdym z powyżej wymienionych przypadków możliwe jest obliczenie energii oddziaływań oraz określenie ich natury (elektrostatyczne, kowalencyjne) [35].

Energię międzycząsteczkowego wiązania wodorowego, ΔE , w układzie A-H...B, niezależnie od stosowanej metody obliczeniowej, można wyrazić jako różnicę energii produktu i substratów reakcji, w której A-H jest donorem a B akceptorem protonu:



Uwzględniając błąd superpozycji bazy [72] (BSSE) otrzymujemy:

$$\Delta E = E_{\text{AH...B}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) - E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH}}) - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{B}}) + \text{BSSE} \quad (2)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \text{BSSE} = & E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) - E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) + \\ & + E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie: $E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}})$ oznacza energię cząsteczki AH, E_{AH} , obliczoną dla jej struktury geometrycznej takiej jak w kompleksie, $\text{opt}_{\text{AH...B}}$ i w bazie kompleksu, $\text{baza}_{\text{AH...B}}$. Pozostałe oznaczenia należy rozumieć analogicznie.

Jeżeli układ z wiązaniem wodorowym jest stabilny, otrzymana wartość energii wiązania jest ujemna. Bardzo często w literaturze podawana jest jej wartość bezwzględna, co fizycznie odpowiada efektowi energetycznemu reakcji przeciwnej, czyli dysocjacji kompleksu (produktu reakcji (1)).

Utworzenie połączenia AH...B można podzielić na dwa umowne procesy: (i) deformację i (ii) oddziaływanie. Deformacja to zmiana struktury geometrycznej AH i B spowodowana ich uczestnictwem w kompleksie, czyli przejście od ich struktury molekularnej przy braku oddziaływań (AH i B są nieskończenie daleko od siebie) do struktury jaką przyjmują w kompleksie. Energia deformacji, ΔE_{def} jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{def}} = & E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) - E_{\text{A}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH}}) + E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{A...B}}) - \\ & - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{B}}) \end{aligned} \quad (4)$$

Jej wartość jest zawsze dodatnia, ponieważ zmiana struktury geometrycznej, w odniesieniu do struktury optymalnej – czyli o energii najniższej – jest zawsze wymuszona. W literaturze można spotkać inny termin energii deformacji – energia przygotowania do oddziaływań [73].

Drugi proces, zgodnie z metodą supramolekularną [51], jest „czystym” oddziaływaniem. Zysk energetyczny spowodowany jest zmianą rozkładu gęstości elektronicznej produktu i substratów reakcji (1), przy czym te ostatnie mają już strukturę geometryczną taką jak w kompleksie, $\text{opt}_{\text{AH...B}}$. Energię oddziaływania (interakcji), ΔE_{int} , przedstawia poniższe wyrażenie:

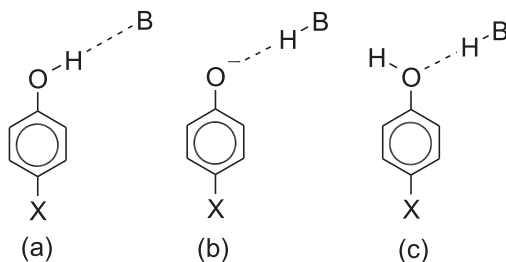
$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{AH...B}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) - E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{AH...B}}; \text{opt}_{\text{AH...B}}) \quad (5)$$

Suma energii obu procesów jest równoważna równaniu (2) i jest dostępna bezpośrednio z wyników doświadczeń. Nie można jednak doświadczalnie wyznaczyć jej poszczególnych składowych. Energia wiązania wodorowego i energia oddzia-

ływania często są używane w literaturze jako synonimy, a nie zawsze treść pracy umożliwia stwierdzenie dokładnego sensu użytego określenia.

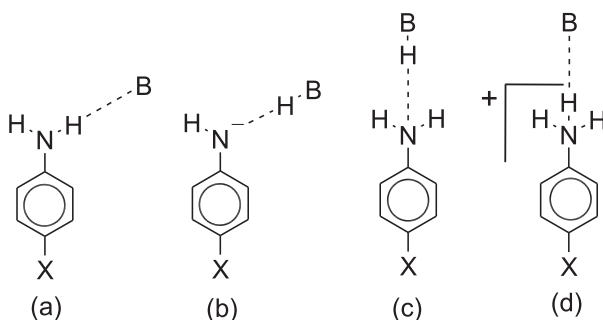
2. MODELOWE UKŁADY – POCHODNE FENOLU I ANILINY

Wśród najczęściej spotykanych wiązań wodorowych wyróżnić należy przypadki, w których grupy z atomami tlenu lub azotu są donorami lub akceptorami protonu. Dotyczy to pochodnych hydroksybenzenu (fenolu) i aminobenzenu (aniliny), które są bardzo dogodnymi układami modelowymi do badania skutków powstawania wiązań wodorowych. We wszystkich tych przypadkach można łatwo porównać wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych (wiązanie wodorowe) i wewnątrzcząsteczkowych (wpływ podstawnika) na strukturę cząsteczki. Możliwe rodzaje asocjatów z jednym wiązaniem wodorowym w *para* podstawionych pochodnych fenolu i aniliny przedstawiają Schematy 2–3. Poza asocjatem, w którym atom tlenu grupy hydroksylowej fenolu jest akceptorem protonu (Schemat 2c), dla wszystkich pozostałych przeprowadzono systematyczne badania strukturalnych konsekwencji wiązania wodorowego. Wykorzystując szeroki zakres podstawników, od silnie elektronodonorowych po silnie elektronoakceptorowe, dokonano zarówno obliczeń równowagowych (czyli pełna optymalizacja struktury geometrycznej układu) jak i modelowania oddziaływań o wzrastającej sile wiązania wodorowego symulowanej poprzez przybliżanie centrów kwasowych (HB) lub zasadowych (B) do atomów tlenu (Schemat 2a,b) lub azotu tlenu (Schemat 3). W pierwszym przypadku jako donory (HB) i akceptory (B) protonów wybrano HF i F⁻, HCN i CN⁻ oraz cząsteczkę H₂O, która ma charakter amfoteryczny, w tym sensie, że może być zarówno donorem i akceptorem protonu. W przypadku modelowania oddziaływań o zmiennej mocy wiązania wodorowego [61–67] wzrastającą moc kwasu symulowano przybliżaniem fluorowodoru, natomiast zasady – przybliżaniem F⁻. Symulację wykonano przy założeniu liniowości wiązania wodorowego. Odległość pomiędzy atomami fluoru i tlenu (lub azotu) zmniejszano od 4 Å do jej wartości w kompleksie optymalnym lub momentu zamiany ról donora i akceptora protonu (przeskok protonu), z krokiem 0,2 Å. Przy lokalizacji przeskołu protonu krok ten odpowiednio zmniejszano. Na przykład, w modelowaniu oddziaływań o zmiennej mocy w asocjatach *p*-X-PhOH...F⁻, przy pewnej zadanej odległości pomiędzy atomami tlenu i fluoru, powstaje układ *p*-X-PhO⁻...HF. Wartość odległości, przy której następuje taka zamiana, zależy od podstawnika X [64]. O typie kompleksu optymalnego (równowagowego) decyduje różnica kwasowości, w tym przypadku fenolu i HF, w fazie gazowej.



Schemat 2. Połączenia poprzez wiązanie wodorowe pochodnych fenolu (B oznacza grupę donorową lub akceptorową protonu w zależności od rodzaju asocjatu).

Scheme 2. Interactions of phenol derivatives *via* H-bonding; B denotes proton donating or accepting groups, dependent on kind of the associate.

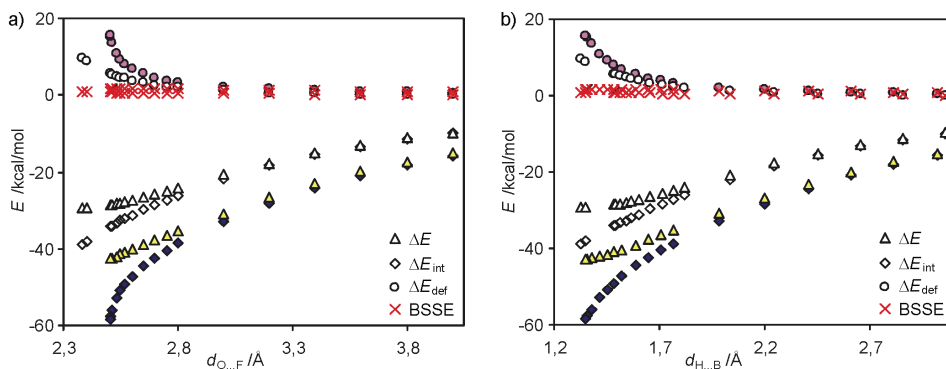


Schemat 3. Połączenia poprzez wiązanie wodorowe pochodnych aniliny (B oznacza grupę donorową lub akceptorową protonu w zależności od rodzaju asocjatu).

Scheme 3. Interactions of aniline derivatives *via* H-bonding; B denotes proton donating or proton accepting groups, dependent on kind of the associate.

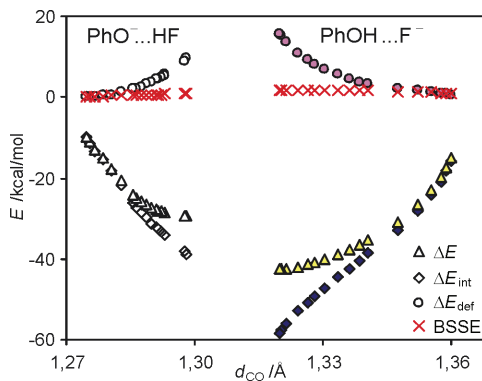
Jak już wspomniano, miarą mocy wiązania wodorowego może być jego długość. Relacje między długością wiązania wodorowego i energią wiązania (Równanie 2), energią oddziaływania (Równanie 5), energią deformacji (Równanie 4) oraz BSSE (Równanie 3) dla kompleksów $\text{PhOH}\dots\text{F}^-$ i $\text{PhO}^-\dots\text{HF}$ przedstawiono na Rysunku 2. Charakter zmienności energii wiązania wodorowego w funkcji jego długości (Rys. 2b) jest podobny do uzyskanego z wyników dyfrakcji rentgenowskiej dla 83 kompleksów z wiązaniem wodorowym [74] ($\text{X}\text{-H}\dots\text{O}$, $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$) oraz wyników obliczeń przeprowadzonych dla różnorodnych układów z wiązaniem wodorowym [8, 62-67]. Jak wynika z Rysunku 2, w przypadku odległości atomów tlenu i fluoru równych i większych od 3 \AA ($3 \leq d_{\text{O}\dots\text{F}} \leq 4 \text{ \AA}$) wartości energii wiązania wodorowego, ΔE , i energii oddziaływania, ΔE_{int} , są prawie identyczne. Oznacza to, że energia deformacji, ΔE_{def} , jest bliska zero i, co więcej, porównywalna z wartością błędu superpozycji bazy (BSSE). Energia deformacji, ΔE_{def} , rośnie i energia oddziaływania, ΔE_{int} , maleje gdy wiązanie wodorowe jest coraz krótsze ($d_{\text{O}\dots\text{F}} < 3 \text{ \AA}$), zaś ich suma, czyli energia wiązania wodorowego, osiąga minimum dla kompleksu równowagowego $\text{PhO}^-\dots\text{HF}$ (Rys. 2). Do takich samych wniosków prowadzi analiza odnośnych

zależności dla układu $\text{PhNH}_2 \dots \text{F}^-$ [8]. Wyniki podziału energii wiązania na energię oddziaływania i energię deformacji są podobne do otrzymanych przy zastosowaniu metody lokalizacji rozkładu ładunku [75, 76] (ang. *localized charge distribution*, LCD) w analizie oddziaływań o zmiennej mocy wiązania wodorowego w układach $\text{HOH} \dots \text{OH}_2$ i $\text{HOH} \dots \text{OH}^-$.



Rysunek 2. Zależność energii wiązania [65] (trójkąty); energii oddziaływania (romby); energii deformacji (koła) oraz wartości BSSE (krzyżyki), od długości wiązania wodorowego wyrażonej jako (a) odległość atomów ciężkich wiązania wodorowego, $d_{\text{O} \dots \text{P}}$ oraz (b) odległość protonu i akceptora protonu, $d_{\text{H} \dots \text{B}}$, dla asocjatów $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (kolorowe wypełnienie oznaczeń) i $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$.

Figure 2. Relation between the H-bonding energy [65] (triangles); interaction energy (diamonds); deformation energy (circles); values of BSSE (crosses) and H-bond length expressed as (a) distance between the heavy atoms, $d_{\text{O} \dots \text{F}}$, and (b) distance between proton and accepting atom, $d_{\text{H} \dots \text{B}}$, for $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (colored filling) and $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$ systems.

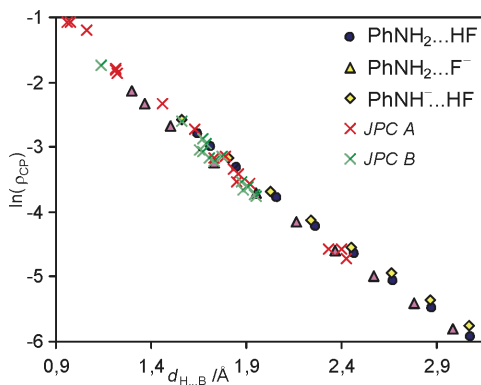


Rysunek 3. Zależność energii wiązania (trójkąty), oddziaływania (romby), deformacji (koła) oraz wartości BSSE (krzyżyki) od długości wiązania C-O, d_{CO} , dla asocjatów $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (kolorowe wypełnienie oznaczeń) i $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$) [65].

Figure 3. Dependence of H-bonding energy (triangles), interaction energy (diamonds), deformation energy (circles) and BSSE (crosses) on the CO bond length, d_{CO} , for $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (colored filling) and $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$ systems [65].

Rysunek 3 przedstawia wpływ siły wiązania wodorowego (energii wiązania, oddziaływania i deformacji) na długość wiązania C–O w symulowanych układach fenolu z F⁻ i fenolanu z fluorowodorem. Analogiczne zmienności występują w podobnych kompleksach aniliny [8]. Z zależności tych wynika, że długość wiązania C–Y (Y = O, N) może być przyjęta za miarę mocy oddziaływań. Zmiany długości wiązania C–Y wynikające ze zmiany mocy oddziaływań zależą od roli atomu Y w wiązaniu wodorowym: czy atom Y jest (i) donorem, czy też (ii) akceptorem protonu. W pierwszym przypadku (C–Y–H...F) wzrost mocy oddziaływań powoduje skracanie wiązania C–Y. Przeciwny efekt wiązania wodorowego, tzn. wydłużenie tego wiązania ma miejsce w drugim przypadku (C–Y...HF).

Do analizy symulowanych oddziaływań o zmiennej mocy w kompleksach [77]: PhNH₂...HF, PhNH₂...F⁻ i PhNH⁻...HF zastosowano teorię AIM. Wyniki analizy potwierdziły występowanie wiązań wodorowych w sensie kryteriów zaproponowanych przez Popelier [42]. W całym badanym zakresie długości wiązań wodorowych występują punkty krytyczne (oznaczane w dalszym tekście jako CP – ang. *critical point*) wiązania (pierwsze kryterium Popelier), w których jest odpowiednia wartość gęstości elektronowej, ρ_{CP} (drugie kryterium Popelier). Trzecie kryterium Popelier (dotyczy wartości laplasjanu, $\nabla^2\rho_{CP}$) spełniają asocjaty o odległościach pomiędzy atomami azotu i fluoru równych lub krótszych od 3,4 Å ($d_{O...F} \leq 3,4$ Å, co odpowiada $d_{H...B} < 2,5$ Å). Wartości laplasjanu są dodatnie w całym zakresie badanych oddziaływań, natomiast w przypadku wiązań wodorowych, $d_{H...B}$, krótszych niż ok. 1,8 Å wartości gęstości całkowitej energii elektronowej w punkcie krytycznym wiązania, H_{CP} , są ujemne, co wskazuje na częściowo kowalencyjny ich charakter [35]. Dodatkowo, porównanie uzyskanych zależności gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania, ρ_{CP} od długości wiązania wodorowego, z wynikami analizy kompleksów optymalnych [35] i rezultatami badań doświadczalnych [78] (Rys. 4) potwierdza zasadność zarówno wyboru zakresu zmienności modelowanych oddziaływań, jak i zastosowanej metody ich symulacji. Do tego samego wniosku skłaniają zmienności Laplasjanu oraz gęstości (całkowitej, H_{CP} , potencjalnej, V_{CP} , i kinetycznej, G_{CP}) energii elektronowej w punkcie krytycznym wiązania wodorowego w funkcji długości tego wiązania, $d_{H...B}$.



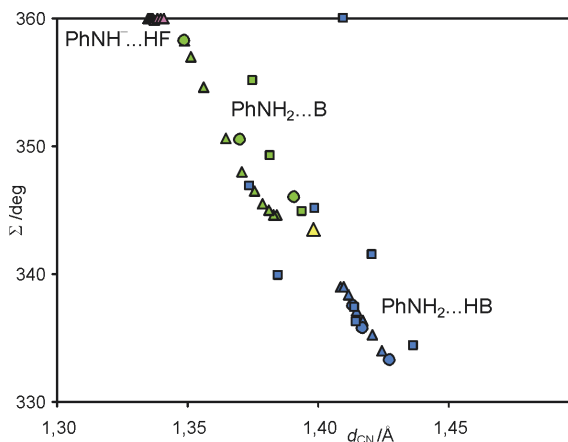
Rysunek 4. Zależność logarytmu naturalnego gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania wodorowego, $\ln(\rho_{cp})$, w funkcji jego długości, $d_{H...B}$, dla asocjatów o zmiennej mocy oddziaływań [77] $\text{PhNH}_2...F^-$, $\text{PhNH}^-...HF$ i $\text{PhNH}_2...HF$, kompleksów optymalnych – dane literaturowe (JPC B) [35] i dla danych doświadczalnych (JPC A) [78].

Figure 4. Dependence of natural logarithm of electron density in the bond critical point of the H-bond, $\ln(\rho_{cp})$, on its length, $d_{H...B}$, for systems with varying strength of interaction [77] $\text{PhNH}_2...F^-$, $\text{PhNH}^-...HF$ and $\text{PhNH}_2...HF$, equilibrium complexes – results taken from literature (JPC A) [35] and experimental data (JPC B) [78].

Metodę rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (ang. *Symmetry Adapted Perturbation Theory*, SAPT) [79] zastosowano do określenia udziałów fizycznych oddziaływań w równowagowych i symulowanych układach [77], $\text{PhNH}_2...HF$, $\text{PhNH}_2...F^-$ i $\text{PhNH}^-...HF$. Wiązania wodorowe w jonowych formach badanych kompleksów ($\text{PhNH}_2...F^-$ i $\text{PhNH}^-...HF$) (tzw. *charge-assisted hydrogen bonds*) [80, 81] są znacząco silniejsze niż w kompleksach obojętnych – $\text{PhNH}_2...HF$. Obliczona wartość energii oddziaływań jest prawie identyczna z wyznaczoną z równania (5). Jej głównymi składnikami są: (i) energia elektrostatyczna, E_{elst}^{10} , (ii) energia indukcyjna, $E_{ind-resp}^{20}$, (iii) energia oddziaływań wymiennych (odpychanie walencyjne), E_{exch}^{10} , (iv) energia wymiennie-indukcyjna, $E_{exch-ind,r}^{20}$. Dwa pierwsze wkłady mają wartości ujemne, czyli są to oddziaływania przyciągające (elektrostatyczne i indukcyjne), zaś pozostałe z wymienionych są odpychające. W przeciwieństwie do oddziaływań elektrostatycznych i indukcyjnych te ostatnie w małym stopniu zależą od sumarycznego ładunku kompleksu. Oddziaływania elektrostatyczne ukazują szczególną siłę wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem jednego ze składników asocjatu. Wartości bezwzględne energii elektrostatycznej kompleksów jonowych są znacząco większe niż układów obojętnych w całym symulowanym zakresie długości wiązań wodorowych. Różnica w oddziaływaniach indukcyjnych uwiadcza się tylko w przypadku dłuższych wiązań wodorowych.

2.1. STRUKTURALNE KONSEKWENCJE MIĘDZYCZĄSTECZKOWEGO WIĄZANIA WODOROWEGO

Omówione powyżej zależności upoważniają do analizy wpływu zmiany siły międzycząsteczkowego wiązania wodorowego na strukturę geometryczną bliższych i bardziej odległych od centrum reakcji części cząsteczki uczestniczącej w oddziaływaniach, czyli sprawdzenia jak daleko sięgają skutki wiązania wodorowego. Wyniki obliczeń układów symulowanych i równowagowych porównano z dostępnymi wynikami badań krystalograficznych, CSD [32], kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych fenolu [61–65, 82] i aniliny [66, 67, 83].



Rysunek 5. Zależność piramidalizacji grupy aminowej, Σ , w funkcji długości wiązania C-N, d_{CN} , w kompleksach pochodnych aniliny (Ph-NH^+ , Ph-NH_2) z wiązaniem wodorowym (Schemat 3a–c, $X = \text{H}$). Kółka oznaczają kompleksy optymalne [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 lub $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), trójkąty – modelowane układy o zmiennej mocy wiązania wodorowego ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), kwadraty – sumę kątów wyznaczoną z pomiarów rentgenostrukturalnych. Kolor wypełnienia znaku wskazuje typ kompleksu, zaś żółte wypełnienie trójkąta oznacza izolowaną (nie oddziaływującą) anilinę.

Figure 5. Dependence of the pyramidalization of amine group, Σ , on CN bond length, d_{CN} , in H-bond complexes of aniline derivatives (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Schemes 3a,b,c, $X = \text{H}$). Circles denote optimal complexes [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 or $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), triangles stand for modeled system with varying strength of H-bonding ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), squares are for sum of angles taken from X-ray diffraction measurements. Color indicates type of complexes, whereas yellow is for an isolated (not interacting) aniline.

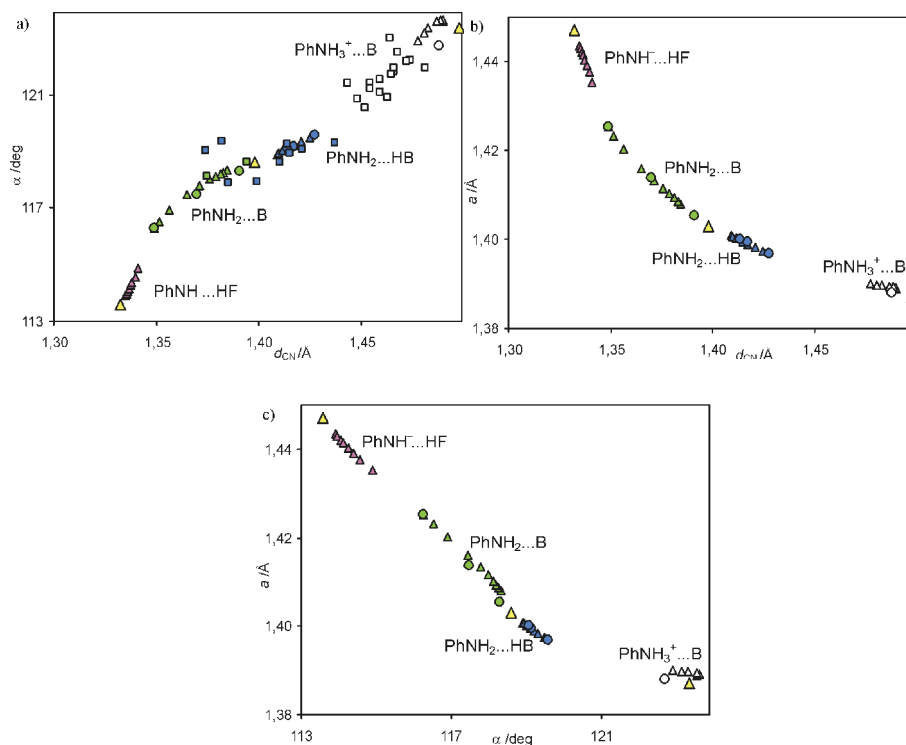
Kształt, czyli piramidalizację grupy aminowej można mierzyć na przykład jako sumę, Σ , trzech kątów pomiędzy wiązaniami na atomie azotu. Σ równe 360° oznacza strukturę płaską. W przypadku podstawionych pochodnych aniliny (Schemat 3) kształt grupy aminowej zależy zarówno od oddziaływań międzycząsteczkowych – wiązanie wodorowe, jak i wewnątrzcząsteczkowych (zmiana podstawnika w pozycji *para* w pochodnych aniliny). Jednak te pierwsze powodują większą zmianę piramidalizacji grupy uczestniczącej w wiązaniu wodorowym niż podstawnik w pozycji *para* [66]. W obliczeniach uwzględniono trzy rodzaje oddziaływań: $-\text{NH}^+\dots\text{HB}$, $-\text{NH}_2\dots\text{B}$, $-\text{NH}_2\dots\text{HB}$ (Schemat 3a–c); $B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 ; $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH .

Wszystkie typy oddziaływań występują w fazie gazowej, natomiast w fazie stałej (CSD) tylko dwa ostatnie.

Największy wpływ na zmianę kształtu grupy aminowej mają oddziaływania typu $-\text{NH}_2 \dots \text{B}$ (Rys. 5). Wzrost mocy wiązania wodorowego powoduje wypłaszczenie grupy $-\text{NH}_2$ w przypadku oddziaływań typu $-\text{NH}_2 \dots \text{B}$, zaś zwiększa piramidalizację jeżeli azot jest akceptorem protonu ($-\text{NH}_2 \dots \text{HB}$) [66].

2.1.1. EFEKTY BLISKIEGO I DALEKIEGO ZASIĘGU

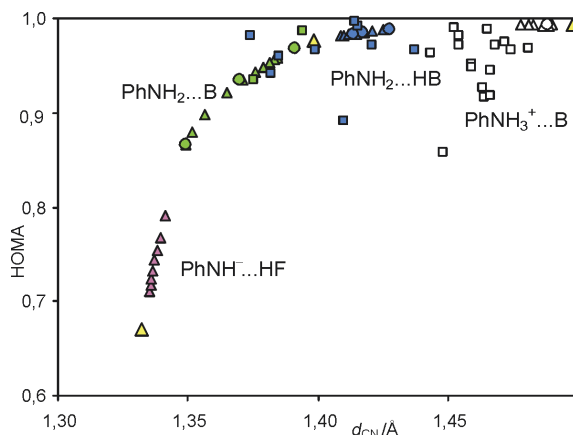
Powyższe rozważania dotyczą bezpośrednio wiązania wodorowego, czyli „centrum reakcji”. Rozległość zmian wywołanych międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym jest znacznie większa, co uwidaczniają efekty bliskiego i dalekiego zasięgu, zaś uogólniając można to określić „efektem transmisji”. Wzrost mocy oddziaływań powoduje zmiany gęstości elektronowej na atomach donora i akceptora protonu. Stosownie do roli tego atomu w wiązaniu wodorowym, długość wiązania C–Y, Y = N, O, maleje (lub rośnie) – zmienia się stan hybrydyzacji obu atomów. W przypadku atomu azotu, w cząsteczce aniliny, zmiana ta uwidacznia się w kształcie grupy aminowej uczestniczącej w oddziaływaniach, potwierdzają to również wyniki NBO pokazujące adekwatne zmiany obsadzenia wolnej pary atomu azotu i wiązania C–N [66, 67]. Atom węgla, którego orbitale w przypadku benzenu przyjmują hybrydyzację sp^2 , reaguje odpowiednio na zmianę podstawnika, dostosowując charakter orbitali. Charakter wiązania C–Y zmienia z sp^2 (Y = H) na sp^{2-2x} (lub odpowiednio sp^{2+2x}), a w dwóch pozostałych wiązaniach – *ipso-orto* – CC z sp^2 na sp^{2+x} (lub sp^{2-x}). Potwierdzają to wyniki analizy NBO kompleksów aniliny o wzrastającej sile wiązania wodorowego [77]. Zmiany udziału charakteru p w zhybrydowanych orbitalach atomu węgla, wynikające ze wzrostu mocy oddziaływań, są zgodne z regułą Benta-Walsha [84, 85]. Schematy ilustrujące regułę można znaleźć między innymi w pracy przeglądowej [8]. Jeżeli atom Y jest donorem (akceptorem) protonu, to adekwatnie do zmian charakteru wiązań, skrócenie (wydłużenie) wiązania C–Y powoduje wydłużenie (skrócenie) obu wiązań *orto-ipso*, a , pierścienia i zmniejszenie (zwiększenie) wartości kąta *ipso*, α (kąt w pierścieniu przy węglu połączonym z grupą oddziaływującą poprzez wiązanie wodorowe). Opisane powyżej zmienności parametrów geometrycznych obserwuje się w przypadku kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych fenolu [82, 86] i aniliny [67, 77]. Należy podkreślić, że wzajemne zależności długości wiązań C–Y i a oraz kąta α uzyskane na podstawie danych doświadczalnych potwierdzają zarówno wyniki obliczeń przeprowadzonych dla asocjatów równowagowych jak i układów symulowanych, a ilustruje to Rysunek 6.



Rysunek 6. Zależności (a) kąta α vs długość wiązania C-N, d_{CN} ; (b) a vs d_{CN} ; (c) a vs α ; w kompleksach pochodnych aniliny (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+) z wiązaniem wodorowym (Schemat 3, $X = \text{H}$). Kółka oznaczają kompleksy optymalne [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 lub $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), trójkąty – modelowane układy o zmiennej mocy wiązania wodorowego ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), kwadraty – struktura geometryczna wyznaczona z pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (CSD). Kolor wypełnienia znaku wskazuje typ kompleksu, zaś żółte wypełnienie trójkątów oznacza izolowane (nie oddziaływujące) pochodne aniliny.

Figure 6. Dependences of (a) ipso angle α on bond length C-N, d_{CN} ; (b) a on d_{CN} ; (c) a on α ; for H-bonded complexes of aniline derivatives (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+ , Scheme 3, $X = \text{H}$). Circles stand for optimal complexes [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 or $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), triangles – modeled systems with varying H-bonding strength ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), squares represent data from X-ray diffraction measurements (CSD). Color indicates the kind of complexes but yellow is for isolated molecules.

Zmiany długości wiązań *orto-ipso*, a , i kąta α (np. Rys. 6), spowodowane wzrostem mocy wiązania wodorowego, przekazywane są do dalszych części pierścienia benzenowego. Reakcję pierścienia, na bodziec zewnętrzny jakim jest międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe, można obserwować badając cykliczną delokalizację π -elektronową, czyli aromatyczny charakter pierścienia [6]. Spośród wielu indeksów aromatyczności najbardziej przydatny jest geometryczny indeks HOMA [87, 88]. Jego zaletą jest możliwość porównania wyników strukturalnych badań doświadczalnych i obliczeń (Rys. 7). Wartość indeksu HOMA równa 1 oznacza układ w pełni aromatyczny, zaś 0 – układ niearomatyczny (np. struktury Kekulé benzenu).

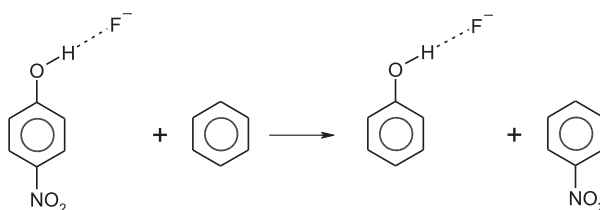


Rysunek 7. Zależność indeksu aromatyczności HOMA w funkcji długości wiązania C-N, d_{CN} , w kompleksach pochodnych aniliny (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+) z wiązaniem wodorowym (Schemat 3, $X = \text{H}$). Kółka oznaczają kompleksy optymalne [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 zaś $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), trójkąty – modelowane układy o zmiennej mocy wiązania wodorowego ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), kwadraty – geometrie z pomiarów rentgenostrukturalnych (CSD). Kolor wypełnienia znaku wskazuje typ kompleksu, zaś żółte wypełnienie trójkątów oznacza izolowane (nie oddziaływujące) pochodne aniliny.

Figure 7. Dependence of aromaticity index HOMA on CN bond length, d_{CN} , in H-bonded complexes of aniline derivatives (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+ , Scheme 3, $X = \text{H}$). Circles denote optimal complexes [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 and $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), triangles – modeled systems with varying H-bonding strength ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), squares represent data from X-ray diffraction measurements (CSD). Color indicates the kind of complexes but yellow is for isolated molecules.

Wpływ siły oddziaływań międzycząsteczkowych, wyrażonej długością wiązania C-N, na indeks aromatyczności HOMA pierścienia fenyłowego aniliny ilustruje Rys. 7. Aromatyczność pierścienia zależy od rodzaju oddziaływań: $-\text{NH}^+\dots\text{HB}$, $-\text{NH}_2\dots\text{B}$, $-\text{NH}_2\dots\text{HB}$, $-\text{NH}_3^+\dots\text{B}$, i ich mocy. Wyniki obliczeń asocjatyw o zoptymalizowanej strukturze geometrycznej są zgodne z wynikami symulacji układów o wzrastającej mocy wiązania wodorowego (Rys. 7). Charakter zmienności nie zależy od metody obliczeń: B3LYP/6-311+G** i MP2/aug-cc-pVDZ (asocjaty równowagowe, Schemat 3, $X = \text{NO}$, NO_2 , CHO , H , OH), ale wyniki B3LYP są bliższe uzyskanym z analizy danych doświadczalnych [83]. Analogiczną zależność oraz zgodność wyników obliczeń (B3LYP/6-311+G**, *para*-podstawione pochodne) z danymi opartymi na strukturze geometrycznej wyznaczonej eksperymentalnie (CSD) kompleksów różnorodnie podstawionych pochodnych fenolu [64]. Inne miary mocy oddziaływań, takie jak odległość atomów ciężkich wiązania wodorowego w kompleksach fenoli [62, 63] lub przesunięcie chemiczne protonu uczestniczącego w oddziaływaaniach [64], również potwierdzają ich wpływ na aromatyczność pierścienia fenyłowego. Zastosowanie innej miary aromatyczności – indeksów NICS [89, 90] prowadzi do identycznego wniosku [62, 83]. Wzajemne relacje indeksów HOMA i NICS wskazują na ich równoważność [62, 83], przy czym ten ostatni zastosowano tylko w przypadku geometrii kompleksów optymalnych i układów symulowanych.

Wzrost mocy oddziaływań $-\text{NH}_2 \dots \text{B}$ i $-\text{OH} \dots \text{B}$ powoduje obniżenie aromatyczności pierścienia. Para elektronów typu p atomu donora protonu w coraz większym stopniu uczestniczy w efekcie mezomerycznym (skrócenie długości wiązania C–N i wydłużenie a , zielone trójkąty na Rysunku 5b) i w konsekwencji następuje coraz większa lokalizacja elektronów π w pierścieniu. Jeżeli atomy azotu i tlenu są akceptorami protonu (np. $-\text{NH}^- \dots \text{HB}$ i $-\text{O}^- \dots \text{HB}$) wzrost siły wiązania wodorowego powoduje coraz większą delokalizację elektronów π .



Schemat 4. Schemat reakcji do wyznaczenia SESE w układach $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \dots \text{F}^-$ o zmiennej mocy wiązania wodorowego.

Scheme 4. Scheme of the reaction for estimation SESE for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \dots \text{F}^-$ systems with varying strength of H-bonding.

Najdalszą częścią układu w odniesieniu do centrum reakcji – międzycząsteczkowego wiązania wodorowego – jest podstawnik w pozycji *para*. Jego rola w tych oddziaływaniach może być różnorodna, może je (i) wspomagać lub (ii) osłabiać, i/lub (iii) sam ulegać zmianom (np. strukturalnym). Wzajemne „relacje” obu podstawników, z których jeden uczestniczy w wiązaniu wodorowym, mogą powodować wzrost lub obniżenie aromatyczności pierścienia. Ich obopólny wpływ określa SESE [91] (ang. *substituent effect stabilization energy*). Na przykład, wzrost mocy oddziaływań międzycząsteczkowych w układach $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \dots \text{F}^-$ zwiększa wartość SESE, oszacowanie zgodnie ze Schematem 4, co oznacza mniejszą delokalizację π -elektronową (wartości indeksu HOMA maleją) [62]. W przypadku oddziaływań $-\text{O}^- \dots \text{HF}$ zależność jest odwrotna. Porównanie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych i efektu podstawnika na kształt grupy aminowej $p\text{-X}$ -aniliny (Schemat 3b,c), wspomniane już wcześniej, wskazuje na większe znaczenie tych pierwszych. Szczegółowe omówienie wyżej wymienionych problemów, i ich wzajemnych relacji, można znaleźć w artykułach [62, 64, 66] oraz pracach przeglądowych [8, 86, 92].

PODSUMOWANIE

Efekt międzycząsteczkowego oddziaływania poprzez wiązanie wodorowe może rozprzestrzenić się na bardziej odległe obszary utworzonego asocjatu. Zasięg zmian zależy od rodzaju i mocy oddziaływań, oraz od cech specyficznych samej cząsteczki. Symulacja oddziaływań o zmiennej mocy wiązania wodorowego pozwala na śledzenie zmian w układzie, z efektami dalekiego zasięgu włącznie. Wyniki modelowania

układów o wzrastającej sile oddziaływań – symulowanej poprzez zmianę parametrów geometrycznych i elektronowych – są zgodne w wynikami pełnej optymalizacji. Porównanie wyników obliczeń (faza gazowa) z wynikami analizy doświadczalnych danych strukturalnych kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych fenolu i aniliny w pełni potwierdza możliwość, zasadność i celowość zastosowanej metody symulacji. Znacznie większy rozrzut wyników analizy opartej na doświadczalnie zmierzonych parametrach strukturalnych można uzasadnić nie tylko czynnikami, które wpływają na dokładność pomiarów, takich jak np. jakość otrzymanych monokryształów, ale również cechami specyficznymi fazy stałej. Dodatkowym źródłem większego rozrzutu, obserwowanego w korelacjach opartych na danych eksperymentalnych, jest znacznie większa różnorodność kompleksów w ciałach stałych.

Różnorodność wiązań wodorowych, które stanowią pomost pomiędzy oddziaływaniami van der Waalsa, a wiązaniami kowalencyjnymi, utrudnia opracowanie jednolitej teorii opisującej te oddziaływania. Rozległość zmian w cząsteczce, spowodowana jej uczestnictwem w tworzeniu kompleksu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, jest bardzo duża – obserwuje się zarówno efekty bliskiego jak i dalekiego zasięgu. Przedstawione korelacje, choć daleko im do uniwersalności, mają w wielu przypadkach charakter bezsporny. Ich zastosowanie pozwala nie tylko na śledzenie efektów wywołanych utworzeniem wiązania wodorowego, ale również – w niektórych przypadkach – na sterowanie właściwościami cząsteczki.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.A. Kollman, L.C. Allen, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 283.
- [2] B. Chen, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 163.
- [3] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [4] R. Custelcean, J. Jackson, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1963.
- [5] A. Katrusiak, *Crystall. Rev.*, 2003, **9**, 91.
- [6] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [7] S.J. Grabowski, *Annu. Rep. Chem., Sec. C*, 2006, **102**, 131.
- [8] H. Szatyłowicz, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, **21**, 897.
- [9] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597.
- [10] artykuły [w:] *Hydrogen Bonding – New Insights*, Ed. S.J. Grabowski, Springer, Dordrecht, 2006.
- [11] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, WH Freeman and Co., San Francisco, 1960.
- [12] *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments*, Eds: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [13] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [14] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [15] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding, A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [16] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [17] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond – Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [18] ISI Web of Science, 2011.

- [19] W. Nernst, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1891, **8**, 110.
- [20] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, 1902, **322**, 261.
- [21] T.S. Moore, T.F. Winmill, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1912, **101**, 1635.
- [22] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1419.
- [23] M.L. Huggins, Undergraduate Thesis, University of California, 1919.
- [24] M.L. Huggins, *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, 407.
- [25] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1619.
- [26] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.
- [27] C.L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, s. 449–504, pierwsze wydanie w 1939.
- [28] S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 5683.
- [29] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 565.
- [30] K. Biradha, *Cryst. Eng. Comm.*, 2003, **5**, 374.
- [31] M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm.*, 2004, **6**, 130.
- [32] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380.
- [33] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.*, 2000, **552**, 1.
- [34] R. Parthasarathi, V. Subramanian, N. Santhymurthy, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 3349.
- [35] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6444.
- [36] T. Dziembowska, B. Szczodrowska, T.M. Krygowski, S.J. Grabowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 1994, **7**, 142.
- [37] D. Ekonomiuk, M. Kiełbasiński, A. Koliński, *Acta Biochim. Polonica*, 2005, **52**, 741.
- [38] M. Terazima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 545.
- [39] B. Furtig, J. Buck, V. Manoharan, W. Bernal, A. Jäschke, P. Wenter, S. Pitsch, H. Schwalbe, *Biopolymers*, 2007, **86**, 360.
- [40] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109.
- [41] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- [42] P.L.A. Popelier, *Atoms in Molecules – An Introduction*, Pearson Education, Harlow, 2000.
- [43] Tłumaczenie terminu zaczerpnięte z pracy: P.M. Wojciechowski, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 193.
- [44] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- [45] T.S. Koritsanszky, F. Coppens, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1583.
- [46] P.R. Mallinson, G.T. Smith, C.C. Wilson, E. Grech, K. Woźniak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**, 4259.
- [47] I.S. Konovalova, Y.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, B.V. Paponov, O.V. Shishkin, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8550.
- [48] U. Koch, P. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9747.
- [49] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 143.
- [50] I. Rozas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2782.
- [51] L. Piel, *Idee Chemii Kwantowej*, PWN S.A., Warszawa, 2003.
- [52] W. Kołos, J. Sadlej, *Atom i Cząsteczka*, Wydanie drugie, WNT, Warszawa, 2007.
- [53] C. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- [54] R. Krishnan, J.A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, **14**, 91.

- [55] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [56] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785.
- [57] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 157.
- [58] M.J. Calhorda, *Chem. Commun.*, 2000, 801.
- [59] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, *J. Phys. Chem A*, 2004, **108**, 5692.
- [60] M. Ziólkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczyński, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6514.
- [61] T.M. Krygowski, J.E. Zachara, H. Szatyłowicz, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 110.
- [62] T.M. Krygowski, J.E. Zachara, H. Szatyłowicz, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 7038.
- [63] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J.E. Zachara, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, **44**, 2077.
- [64] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J.E. Zachara, *J. Chem. Inf. Model.*, 2005, **45**, 652.
- [65] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 7232.
- [66] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, P. Hobza, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 170.
- [67] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *J. Mol. Struct.*, 2007, **844**, 200.
- [68] E. Kwiatkowska, I. Majerz, A. Koll, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**, 130.
- [69] I. Majerz, E. Kwiatkowska, A. Koll, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 833.
- [70] I. Majerz, E. Kwiatkowska, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2007, **831**, 106.
- [71] S. Scheiner, T. Kar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6970.
- [72] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553.
- [73] C. Fonseca Guerra, T. van der Wijst, F.M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 3032.
- [74] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170.
- [75] M.S. Gordon, J.H. Jensen, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 536.
- [76] L.C. Remer, J.H. Jensen, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 9266.
- [77] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, J.J. Panek, A. Jezierska, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 9895.
- [78] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 272.
- [79] B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1887.
- [80] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1023.
- [81] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 909.
- [82] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *Polish J. Chem.*, 2004, **78**, 1719.
- [83] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, J.E. Zachara-Horeglad, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 875.
- [84] A.D. Walsh, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, **2**, 18.
- [85] H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 275.
- [86] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, *Trends Org. Chem.*, 2006, **11**, 37.
- [87] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3839.
- [88] T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33**, 70.
- [89] P.v.R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N.J.R.v.E. Hommes, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2465.
- [90] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P.v.R. Schleyer, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 273.
- [91] A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 818.
- [92] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *Advances in Quantum Chemical Bonding Structure*, Ed. M.V. Putz, Transworld Research Network, Trivandrum, 2008, rozdz. 12 (s. 287–308).

WIĄZANIE WODOROWE I INNE ODDZIAŁYWANIA TYPU KWAS LEWISA–ZASADA LEWISA

THE HYDROGEN BOND AND THE OTHER LEWIS ACID–LEWIS BASE INTERACTIONS

Sławomir J. Grabowski^{1,2*}

¹ *Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU
and Donostia International Physics Center (DIPC),
P.K. 1072, 20080 Donostia, Euskadi, Spain*

² *IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Euskadi, Spain
e-mail: s.grabowski@ikerbasque.org*

Abstract

1. Typy oddziaływań
2. Teoria Badera jako narzędzie opisujące oddziaływania
3. Wiązanie wodorowe
4. Wiązanie diwodorowe
5. Wiązanie wodorkowe (odwrotne wiązanie wodorowe)
6. Wiązanie halogenowe
7. Wiązanie halogenowo-wodorkowe
8. Różnorodność oddziaływań kwas Lewisa–zasada Lewisa

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



prof. Sławomir Grabowski, obronił pracę magisterską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 1981 roku pod opieką profesora Andrzeja Lesia (promotorem pracy był profesor Włodzimierz Kołos) a w roku 1986 obronił pracę doktorską na tymże wydziale, której promotorem był prof. dr hab. Tadeusz M. Krygowski. W roku 1998 obronił rozprawę habilitacyjną na Wydziale Chemii Politechniki Łódzkiej. W roku 2005 pracując na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego otrzymał tytuł profesora. Od roku 2009 pracuje na stanowisku profesora w Uniwersytecie Kraju Basków w San Sebastian.

Odbýwał staże naukowe oraz pracował w renomowanych ośrodkach naukowych w kraju i za granicą, jak na przykład, E.T.H Zentrum w Zurychu, Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytecie w Uppsali, Uniwersytecie w Grenoble, Uniwersytecie w Jackson, Uniwersytecie w Fukuoka.

Jest autorem i współautorem ponad stu trzydziestu publikacji o zasięgu międzynarodowym oraz 6 rozdziałów w monografiach naukowych wydanych przez takie wydawnictwa jak Elsevier, Royal Chemical Society, Viley-VCH, Springer i inne. Jest również edytorem książki *Hydrogen Bonding – New Insights* (Springer, 2006). Należy do komitetów redakcyjnych pism *Journal of Physical Organic Chemistry* oraz *Computational and Theoretical Chemistry* (poprzednio *Journal of Molecular Structure – Theochem.*). W tym roku zakończył pracę w komitecie redakcyjnym pisma *Structural Chemistry*. Wielokrotnie prezentował wykłady podczas konferencji w kraju i za granicą, kilkanaście razy na zaproszenie (tzw. *invited lectures*).

Zainteresowania naukowe S. Grabowskiego dotyczą oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych, przede wszystkim wiązania wodorowego i diwodorowego. W badaniach stosuje metody kwantowo-chemiczne oraz analizuje dane eksperymentalne, przede wszystkim w oparciu o wyniki pomiarów z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich i dyfrakcji neutronów.

ABSTRACT

Hydrogen bond is analyzed very often since its importance in numerous chemical, physical and biological processes is very well known. It covers the broad range of various interactions; sometimes this is the subject of discussions and polemics if some of them may be classified as hydrogen bonds. This is because there are numerous definitions of hydrogen bond interaction, often they are hardly accepted since they are not univocal. For example one can mention different types of the proton acceptors for hydrogen bonds; one center electronegative atoms, multi-center acceptors such as π -electrons or even σ -electrons. There are the other interactions which play the key role in various processes and phenomena. All are often named as no-covalent interactions but the other term, Lewis acid–Lewis base interactions seems to be more accurate. One can mention halogen bond, hydride bond or dihydrogen bond. These interactions may be treated as counterparts or competitors of hydrogen bond. The common characteristic for them, including hydrogen bond, is the electron charge transfer from the Lewis base to the Lewis acid. It was found that the amount of this transfer corresponds roughly to the strength of the interaction.

In recent years the σ -hole concept was introduced and developed and it was applied to the Lewis base–Lewis acid interactions. According to this concept the atomic centers are characterized by the presence of the regions of positive and negative electrostatic potentials; very often both regions are detected even for atoms which are commonly known as electronegative ones. In such a way halogen atoms, especially if connected by covalent bond with carbon, may act as Lewis acids and also as Lewis bases. In the first case the halogen bond is formed, recently extensively studied.

In this review the characteristics of different Lewis base–Lewis acid interactions are given as well as their common features are presented.

Keywords: hydrogen bond, halogen bond, hydride bond, Lewis acid–Lewis base interaction, The ‘Atoms in Molecules’ theory

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, wiązanie halogenowe, wiązanie wodorkowe, oddziaływanie kwas Lewisa–zasada Lewisa, teoria ‘Atomy w Cząsteczkach’

1. TYPY ODDZIAŁYWAŃ

Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem, które odgrywa kluczową rolę w wielu procesach fizyko-chemicznych i biochemicznych [1]; można tu wymienić procesy przeniesienia protonu [2, 3], rozmieszczenie cząsteczek w kryształach [4], wpływ tych oddziaływań na strukturę cząsteczek i makrocząsteczek o znaczeniu biologicznym [5]. Istotna jest rola wiązania wodorowego dla procesów życiowych [6, 7]. Można wymienić liczne monografie i artykuły dotyczące własności wiązania wodorowego [1, 3, 5, 8–10]; należy jednak zaznaczyć, iż w ostatnich latach wzrosła liczba prac dotyczących innych oddziaływań również istotnych w wielu procesach chemicznych i biologicznych i konkurencyjnych wobec wiązania wodorowego [11]. Przykładowo są to: wiązanie halogenowe [12], wiązanie litowe [13], wodorkowe [14]. Wszystkie one mogą być zaklasyfikowane jako oddziaływania niewiążące, oddziaływania niekowalencyjne albo oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa [15]. Często w literaturze stosowany jest termin oddziaływania van der Waalsa, lub kompleksy van der Waalsa ale tych terminów nie należy stosować wobec wiązania wodorowego i innych oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa czy też wobec agregatów połączonych takimi oddziaływaniami. Wiązanie wodorowe i inne oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa zostaną scharakteryzowane w tym przeglądzie; wcześniej jednak wyjaśnione będzie znaczenie podanych już terminów.

Cząsteczka wodoru i para atomów helu są najprostszymi przykładami dwóch skrajnych przypadków oddziaływań: wiązania kowalencyjnego oraz oddziaływania między niezwiązanymi kowalencyjnie atomami. Wiązania kowalencyjne charakteryzują się energiami rzędu ~ 100 kcal/mol; w przypadku dwóch atomów helu, o stabilności układu decyduje oddziaływanie dyspersyjne będące skutkiem oddziaływania chwilowych multipoli. Często w takich przypadkach mówi się o oddziaływaniu van der Waalsa, rozumianemu jako suma odpychania związanego z nakładaniem się chmur elektronowych oddziałujących podukładów oraz wymienionego wcześniej przyciągania dyspersyjnego [11]. Takie układy charakteryzują się energiami oddziaływania rzędu $\sim 0,1$ – 1 kcal/mol. Energiom związanym z siłami przyciągającymi przyjęto przypisywać znak ujemny, natomiast energiom związanym z siłami odpychającymi znak dodatni. Stabilne energetycznie agregaty, dimery bądź kompleksy charakteryzują się ujemną całkowitą energią oddziaływania. W tym przeglądzie dla wartości energii w tekście będzie pomijany znak, jednak jeśli będą podawane wartości dekompozycji energii oddziaływania, wtedy znak dodatni lub ujemny będzie uwzględniany.

Istnieją różnorodne schematy dekompozycji energii oddziaływania różniące się w większym lub mniejszym stopniu [16], występują też różnorodne nazwy składowych takiej dekompozycji: najczęściej mówi się o dodatniej energii wymiany (ang. *exchange energy*, EX), oraz ujemnych energiach polaryzacji (ang. *polarization energy*, POL), przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer energy*, CT) i energii elektrostatycznej (ang. *electrostatic energy*, EL) [17]. Dodatkowo należy uwzględnić energię związaną z korelacją elektronów (ang. *correlation energy*, CORR), której

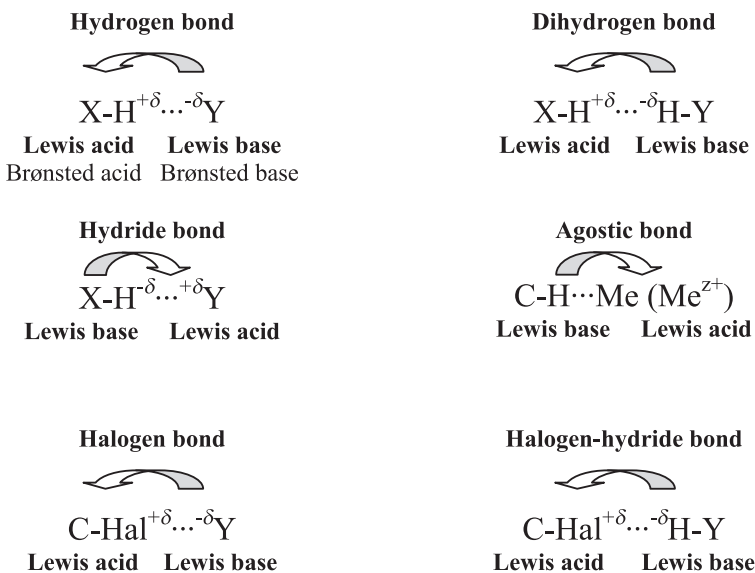
główną składową ujemną jest wspomniana wcześniej energia dyspersyjna (ang. *dispersion energy*, DISP). Ze względu na trudności z dokładnym podziałem energii na składowe CT i POL czasami w dekompozycji uwzględnia się ich sumę, tak zwaną energię delokalizacji oddziaływania (ang. *delocalization energy*, DEL) [18,19]. Tak więc można w przybliżeniu dokonać podziału energii oddziaływania (ΔE) według poniższego schematu (równanie 1).

$$\Delta E = EX + EL + DEL + CORR, \quad DEL = CT + POL \quad (1)$$

W przybliżeniu POL związana jest ze zmianą rozkładu gęstości elektronowej w wyniku oddziaływania składowych danego układu (np. dwie oddziałujące cząsteczki w dimerze wody), przy czym ta zmiana dotyczy redystrybucji gęstości elektronowej w oddziałujących składowych. CT jest wynikiem przeniesienia ładunku między oddziałującymi składowymi, natomiast energia elektrostatyczna to oddziaływanie między ładunkami i trwałymi multipolami, czyli suma oddziaływań ładunek–ładunek, ładunek–dipol, dipol–dipol, dipol–kwadrupol itd.

W przypadku cząsteczki wodoru, H_2 , można mówić o energii dysocjacji potrzebnej na rozerwanie wiązania kowalencyjnego. W przypadku dwóch oddziałujących atomów helu ($He...He$) podstawowymi składowymi energii oddziaływania są energia wymiany i energia dyspersyjna; czyli o stabilności dwóch atomów helu decydują tak zwane oddziaływania van der Waalsa. Te ostatnie decydują również o trwałości wielu układów, przykładem tego są kryształy gazów szlachetnych, znane są prace o trwałości dimerów takich niepolarnych cząsteczek, jak na przykład metan; znaleziono liczne trwałe energetycznie dimery metanu [20].

Wiązania kowalencyjne charakteryzują się ogromnymi energiami w porównaniu z kompleksami van der Waalsa (energia dyspersji i energia wymiany), pierwsze z nich są 100–1000 razy większe od tych drugich. Przyjęto nazywać oddziaływania, które nie są wiązaniami chemicznymi oddziaływaniami niewiązącymi lub oddziaływaniami niekowalencyjnymi (ang. *non-covalent interactions*). Jednak istnieje szerokie spektrum oddziaływań o energiach pomiędzy wymienionymi przypadkami H_2 i $He...He$. Można tu wymienić oddziaływania kwas Lewisa–zasada Lewisa, gdzie często ważne a nawet dominujące są inne niż w przypadku kompleksów van der Waalsa składowe energii, są to wkłady POL, CT i EL. Wydaje się, iż w przypadku oddziaływań kwas Lewisa–zasada Lewisa istotna jest energia CT, choć nie zawsze musi być to dominujący wkład przyciągający (ujemny) w całkowitej energii. Istotne jest również istnienie dwóch oddziałujących centrów, charakteryzujących się odpowiednio dodatnim i ujemnym ładunkiem. Przykładowo, w dimerze wody, atom wodoru o dodatnim ładunku jednej cząsteczki wody oddziałuje z atomem tlenu o ujemnym ładunku drugiej cząsteczki, to połączenie jest klasyfikowane jako wiązanie wodorowe.



Schemat 1. Przykłady oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa.

Scheme 1. Examples of the Lewis acid–Lewis base interactions. Reprinted with permission from [15]. Copyright (2006) American Chemical Society.

Schemat 1 prezentuje przykłady oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa. Obok wiązania wodorowego (ang. *hydrogen bond*) wymieniono wiązanie diwodorowe (ang. *dihydrogen bond*), wiązanie wodorkowe (ang. *hydride bond*), wiązanie agostic (ang. *agostic bond*), wiązanie halogenowe (ang. *halogen bond*) i wiązanie halogenowo-wodorkowe (ang. *halogen-hydride bond*). Wiązanie wodorowe przedstawiono na schemacie jako X-H...Y, takie oznaczenie będzie stosowane dalej w tym przeglądzie. X–H jest w literaturze nazywane wiązaniem donorowym (X donor protonu), natomiast Y jest akceptorem protonu. Dla wszystkich oddziaływań, na schemacie strzałką zaznaczono przeniesienie ładunku elektronowego z zasady Lewisa do kwasu Lewisa. Takie przeniesienie ładunku jest również jedną z głównych cech tego typu oddziaływań. Należy zaznaczyć, iż wiązanie wodorowe może być również rozpatrywane jako oddziaływanie typu kwas Brønsteda–zasada Brønsteda [21].

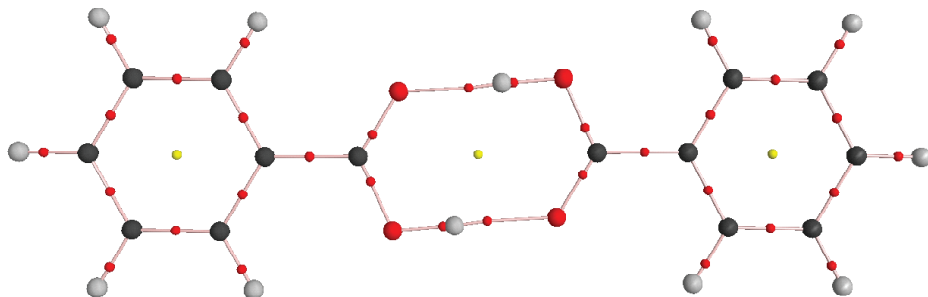
Zanim zostaną w tym przeglądzie opisane wymienione tu oddziaływania, wydaje się celowe krótkie opisanie teorii Badera, która okazała się w ostatnich latach użytecznym narzędziem do opisu oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych [22, 23].

2. TEORIA BADERA JAKO NARZĘDZIE OPISUJĄCE ODDZIAŁYWANIA

Teoria „Atomy w Cząsteczkach” (ang. *Atoms in Molecules*) [22] została opracowana przez Profesora Richarda Badera z McMaster University w Kanadzie (oznaczana dalej w tym przeglądzie jako AIM). Jedną z głównych idei AIM jest podział badanych układów na atomy. Atomy tworzące takie układy jak cząsteczki, kompleksy czy też większe agregaty mają swoje granice oraz właściwości. Cechy przyporządkowane poszczególnym atomom w większym bądź mniejszym stopniu zostają zachowane jeśli są analizowane w różnorodnych układach.

Teoria AIM okazała się przede wszystkim bardzo przydatnym narzędziem do analizy różnorodnych oddziaływań, w tym oddziaływań typu kwas Lewisa-zasada Lewisa. Nie wnikając w aparat matematyczny tej teorii można stwierdzić, że AIM polega na analizie gęstości elektronowej rozpatrywanych układów, cząsteczek, jonów, dimerów i większych agregatów a nawet kryształów. Do badania gęstości elektronowej, którą można rozpatrywać jako funkcję trzech współrzędnych przestrzennych x , y i z , wykorzystywana jest analiza matematyczna. Jeśli gradient gęstości elektronowej jest równy zero, wtedy można wyznaczyć położenia punktów krytycznych tej funkcji, czyli maksimów, minimów oraz punktów siodłowych. Maksima (nazywane *atraktorami*) odpowiadają położeniom atomów; pozostałe punkty krytyczne to; punkt krytyczny wiązania (ang. *bond critical point*, BCP), punkt krytyczny pierścienia (ang. *ring critical point*, RCP) i punkt krytyczny klatki (ang. *cage critical point*, CCP). Punkt krytyczny wiązania (BCP) dotyczy pary oddziałujących atomów i leży na ścieżce wiązania (ang. *bond path*, BP). Ścieżka wiązania to linia łącząca dwa atraktory, czyli maksima gęstości elektronowej odpowiadające atomom. Charakteryzuje się ona maksymalną gęstością elektronową. Oznacza to, że przesunięcie punktu leżącego na ścieżce wiązania, w dowolnym kierunku poza tę ścieżkę powoduje obniżenie gęstości elektronowej. Trudno wyobrazić sobie taką sytuację ponieważ gęstość elektronowa jest funkcją trzech współrzędnych (x , y i z), zatem mamy do czynienia z przestrzenią czterowymiarową. Można jednak tę sytuację porównać do postrzeganej przez nas w trzech wymiarach rzeczywistości. Atraktory to maksima, tak jak dwa wierzchołki górskie. Można przejść z jednego do drugiego szczytu po przełęczy, czyli po drodze położonej maksymalnie wysoko, taka droga odpowiada ścieżce wiązania. Najniżej położone na przełęczy miejsce odpowiada minimum gęstości elektronowej na ścieżce wiązania i jest punktem krytycznym wiązania (BCP). Należy zaznaczyć, iż ścieżki wiązania odpowiadają nie tylko wiązaniom chemicznym ale także parom atomów, które oddziałują stabilizująco. Punkt krytyczny pierścienia (RCP) dotyczy zamkniętego pierścienia oddziałujących atomów (połączonych ścieżkami wiązań), przykładem jest tu pierścień benzenowy. Ze względu na to, że ścieżka wiązania niekoniecznie dotyczy wiązania kowalencyjnego, to RCP może pojawiać się w innych przypadkach. Przykładem jest pseudo-pierścień, który jest wynikiem wewnątrz-cząsteczkowego wiązania wodorowego w aldehydzie malonowym. W płaszczyźnie pierścienia RCP charakteryzuje się minimalną gęstością elektronową. Jest to w pewnym sensie sytuacja analogiczna do istnienia

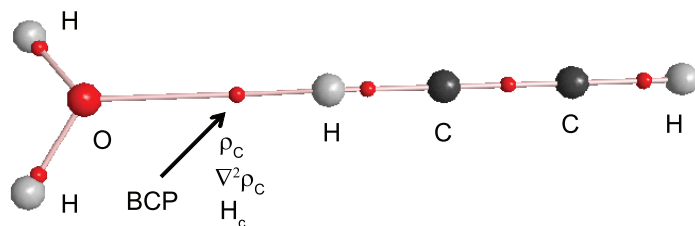
kotliny otoczonej górami. Punkt krytyczny klatki (CCP) związany jest z minimum lokalnym danego układu, takie punkty dotyczą przestrzennych układów zamkniętych ścieżkami wiązań (np. w fullerenach).



Schemat 2. Graf molekularny dimeru kwasu benzoesowego.

Scheme 2. Molecular graph of the benzoic acid dimer. Reprinted with permission from [24]. Copyright (2011) American Chemical Society.

Schemat 2 przedstawia graf molekularny dimeru kwasu benzoesowego. Większe koła odpowiadają atraktorom, mniejsze innym punktom krytycznym. Punkty krytyczne wiązań leżą na ścieżkach wiązań. Można też zaobserwować trzy punkty krytyczne pierścieni, dwa wewnątrz pierścieni benzenowych i jeden w centralnym miejscu schematu, wewnątrz pierścienia utworzonego przez grupy karboksylowe połączone dwoma wiązaniami wodorowymi. Schemat 3 pokazuje kompleks wody i acetylenu połączone wiązaniem wodorowym typu C-H...O. W literaturze przedstawiono szereg korelacji między charakterystykami punktu krytycznego proton... akceptor (H...Y) i parametrami geometrycznymi oraz energetycznymi. W przedstawionym kompleksie występuje kontakt H...O (strzałką zaznaczono punkt krytyczny odpowiadający temu oddziaływaniu). Niektóre z charakterystyk BCP korelują z parametrami odpowiadającymi mocy wiązania wodorowego, jest to, na przykład, gęstość elektronowa w punkcie krytycznym (ρ_c). Inne ważne charakterystyki przedstawione na Schemacie 3 to laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym ($\nabla^2\rho_c$) oraz całkowita gęstość energii elektronowej w tym punkcie (H_c). Dwie składowe tej ostatniej to energia potencjalna (V_c) oraz energia kinetyczna (G_c). Informacji o charakterze wiązania wodorowego dostarczają też charakterystyki BCP wiązania donorowego (X-H). Jednak najczęściej analizowane są punkty krytyczne kontaktów, to znaczy oddziaływań niekowalencyjnych.



Schemat 3. Graf molekularny kompleksu woda–acetylen, zaznaczono punkt krytyczny oddziaływania H...O i przedstawiono jego charakterystyki.

Scheme 3. Molecular graph of the water-acetylene complex, the bond critical point is designated, its characteristics are presented.

W przypadku wiązania kowalencyjnego, laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym ma wartość ujemną; świadczy to o koncentracji gęstości elektronowej w przestrzeni między oddziałującymi atomami. Dodatnią wartość laplasjanu obserwujemy w przypadku oddziaływania tzw. układów zamknięto-powłokowych, czyli dla wiązań jonowych, oddziaływań van der Waalsa, czy też wiązań wodorowych. Laplasjan gęstości elektronowej związany jest ze wspomnianymi wcześniej parametrami energetycznymi (równania 2 i 3).

$$1/4\nabla^2\rho_C = 2G_C + V_C \quad (2)$$

$$H_C = G_C + V_C \quad (3)$$

Wielkości występujące w równaniach (2) i (3) wyrażone są w jednostkach atomowych, G_C jest wielkością dodatnią, natomiast V_C ujemną. Zatem jeśli moduł V_C jest dwukrotnie większy niż G_C ($|V_C| > 2G_C$) wtedy laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym jest ujemny; w przypadku BCP świadczy to o istnieniu wiązania kowalencyjnego lub o kowalencyjnym charakterze oddziaływania, ujemna wartość laplasjanu dla kontaktu proton...akceptor (H...Y) obserwowana jest w przypadku bardzo silnych wiązań wodorowych (np. jon $[FHF]^-$ [24]). Czasami jednak moduł V_C jest większy od G_C tylko jednokrotnie, laplasjan jest dodatni, natomiast dla H_C obserwujemy ujemną wartość ($2G_C > |V_C| > G_C$). Często w literaturze przyjęto przypisywać takim oddziaływaniom częściowo kowalencyjny charakter. Rozas i współpracownicy, w oparciu o wielkości $\nabla^2\rho_C$ i H_C zaproponowali podział wiązań wodorowych ze względu na moc [25]. Jeśli $\nabla^2\rho_C < 0$ wtedy mówimy o bardzo silnych wiązaniach wodorowych (o kowalencyjnym charakterze), jeśli $\nabla^2\rho_C > 0$ i $H_C < 0$ wtedy występują silne wiązania wodorowe (o częściowo kowalencyjnym charakterze), dla słabych i średniej mocy wiązań wodorowych $H_C > 0$.

Koch i Popelier zaproponowali szereg topologicznych kryteriów (tzn. wyznaczonych w oparciu o teorię AIM) na istnienie wiązania wodorowego [26, 27]. Nie będą one szczegółowo omawiane w tym przeglądzie. Istotne jest, iż warunkiem koniecznym występowania wiązania wodorowego jest istnienie ścieżki wiązania

między wodorem a akceptorem protonu (H...Y) i leżącym na niej punktem krytycznym (BCP). Taki punkt krytyczny powinien charakteryzować się odpowiednimi wartościami gęstości elektronowej (z zakresu 0,002–0,034 au) oraz jej laplasjanu (0,024–0,139 au). Można zaobserwować, że zakres podany dla laplasjanu nie dotyczy ekstremalnie silnych wiązań wodorowych, gdzie wielkość ta przyjmuje ujemne wartości. Ponadto dla tak silnych oddziaływań, również wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wybiegają znacznie poza podany tu zakres, zbliżają się do wartości typowych dla wiązań kowalencyjnych, czyli $\sim 0,1$ au.

3. WIĄZANIE WODOROWE

Jedna z pierwszych definicji wiązania wodorowego została podana przez Paulinga [28] w jego monografii *The nature of the chemical bond*. Pauling stwierdził, iż w pewnych warunkach atom wodoru jest silnie przyciągany przez dwa inne atomy, a nie tylko przez jeden jak w typowym wiązaniu chemicznym. W przypadku takiego usytuowania wodoru między dwoma innymi atomami (X i Y) mówimy o wiązaniu wodorowym, często oznaczanym jako X-H...Y. Pauling podaje szereg cech wiązania wodorowego. Na przykład, X i Y powinny charakteryzować się dużą elektroujemnością oraz atom Y powinien posiadać co najmniej jedną wolną parę elektronową. X-H jest nazywane donorem protonu, natomiast Y akceptorem protonu. Pauling zaznacza, że wiązanie wodorowe jest z natury elektrostatycznym oddziaływaniem, choć również podaje przykład wiązania wodorowego z silnie zaznaczonym kowalencyjnym charakterem w jonie $[\text{FHF}]^-$. Najczęściej spotykamy wiązania wodorowe typu O-H...O; występują one w strukturach wody, w kwasach karboksylowych, alkoholach, można podać wiele innych przykładów. Inne często spotykane typy wiązań wodorowych to N-H...O, N-H...N, O-H...N, O-H...S itd.

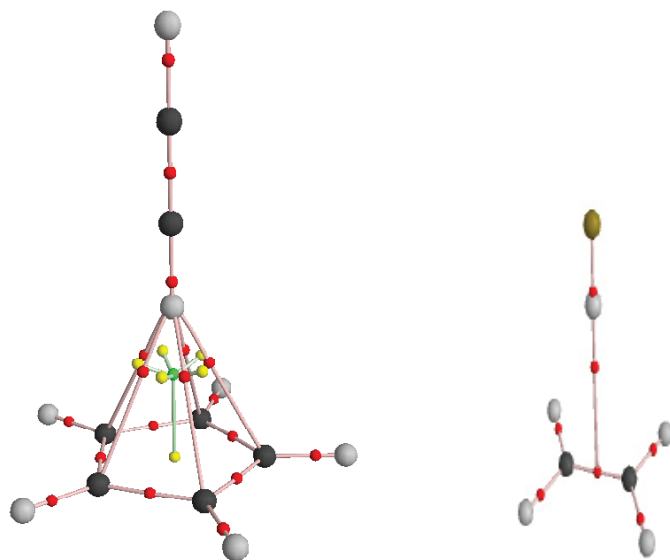
Znaleziono szereg oddziaływań o właściwościach wiązania wodorowego, które nie spełniały wszystkich warunków podanych przez Paulinga. Atomy X i Y nie muszą charakteryzować się dużą elektroujemnością, ponieważ udowodniono istnienie połączeń typu C-H...O, C-H...N a nawet C-H...C, które mogą być zaklasyfikowane jako wiązania wodorowe [29–31]. Można podać wiele przykładów innych typów tego oddziaływania. Pimentel i McClellan podali definicję wiązania wodorowego [8], która obejmowała tego rodzaju przypadki. Zgodnie z tą definicją, wiązanie wodorowe istnieje między grupą funkcyjną A-H i atomem, bądź grupą B tej samej albo innej cząsteczki jeśli obserwujemy między nimi utworzenie wiązania (asocjacja lub chelatowanie) oraz takie połączenie między A-H i B zawiera atom wodoru tworzący wiązanie z A. Zgodnie z taką definicją, praktycznie każda trójka atomów A, B oraz H może być zaklasyfikowana jako wiązanie wodorowe, jeśli H znajduje się między atomami A i B (w monografii [8] zastosowano inne oznaczenia niż takie, jakie stosuje się w tym przeglądzie, A i B zamiast X i Y).

Podobnie szerszy zakres oddziaływań obejmuje definicja ostatnio zaproponowana przez Arunana i współpracowników [32], zgodnie z którą wiązanie wodorowe

jest oddziaływaniem przyciągającym między atomem wodoru cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, gdzie X jest bardziej elektroujemne niż H i atomem bądź grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce i mamy świadectwo utworzenia wiązania wodorowego. Definicja ta przypomina definicję wcześniej zaproponowaną przez Pimentela i McClellana. Jednak Arunan i współpracownicy podali szereg dodatkowych objaśnień i warunków do zaproponowanej definicji.

Wiązanie wodorowe było już wielokrotnie opisywane w licznych monografiach i artykułach przeglądowych. Nie będzie więc tu szerzej omawiane. Należałoby jednak zwrócić uwagę na fakt, iż definicja Paulinga dopuszczała tylko jednoatomowe centra akceptorowe posiadające co najmniej jedną wolną parę elektronów. Dwie inne definicje tutaj wymienione dopuszczają istnienie tzw. wielo-centrowych akceptorów protonu, a pisząc szerzej, akceptorami mogą być układy „bogate w elektrony” działające jako zasady Lewisa. Mogą to być, na przykład, elektrony π acetylenu lub jego pochodnych, wszelkie układy posiadające tzw. wiązania podwójne, pierścienie benzenowe i inne układy aromatyczne. Oddziaływania typu X-H... π stanowią ogromną pod-grupę wiązań wodorowych [31]. W strukturach krystalicznych bardzo często występują oddziaływania typu C-H... π również zaliczane do wiązań wodorowych [33].

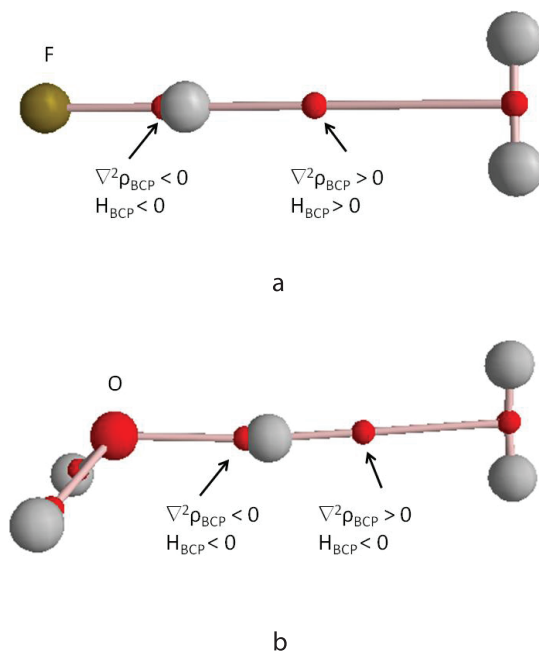
Schemat 4 prezentuje grafy molekularne dwóch ostatnio analizowanych układów: $C_5H_5^- \dots C_2H_2$ i $C_2H_4 \dots HF$ [34]. W pierwszym przypadku elektrony π jonu cyklopentadienyłowego pełnią rolę zasady Lewisa (są akceptorem protonu), C-H acetylenu jest wiązaniem donorowym, mamy więc do czynienia z wiązaniem wodorowym typu C-H... π . Cząsteczka acetylenu jest prostopadła do pierścienia aromatycznego, cały układ charakteryzuje się symetrią C_{5v} . Można tu zaobserwować pięć równo-cennych, ze względu na symetrię układu, ścieżek wiązania między atomem wodoru (wiązaniem donorowym) oraz pięcioma atomami węgla jonu $C_5H_5^-$. Teoria AIM prezentuje innego typu rozkład elektronów dla układów o zaburzonej symetrii [34], w przypadku układu $C_6H_6 \dots HF$ cząsteczka fluorowodoru nie jest prostopadła do pierścienia benzenowego. Ścieżka wiązania łączy atom wodoru cząsteczki HF z punktem krytycznym jednego z wiązań CC pierścienia benzenowego. Podobnie w przypadku $C_2H_4 \dots HF$, atom wodoru połączony jest z BCP wiązania CC etylenu (Schemat 4), czyli występuje tu wiązanie wodorowe typu FH... π . Warto zaznaczyć, że dla tego ostatniego układu, punkt krytyczny wiązania CC etylenu „symuluje” pojedyncze centrum akceptorowe ponieważ istnieje jedna ścieżka wiązania łącząca donor protonu z akceptorem protonu. Najczęściej ścieżki wiązania łączą dwa atraktory (atomy). Tak jest w przypadku wiązań chemicznych, a także niewiążących oddziaływań typu atom-atom. Przykładem jest kompleks acetylen-woda (Schemat 3) gdzie obserwujemy ścieżki wiązania dla typowych wiązań chemicznych oraz ścieżkę H...O dla międzycząsteczkowego wiązania wodorowego (C-H...O). W przypadku wiązań wodorowych typu X-H... π obserwujemy ścieżki typu H...BCP, np. $C_2H_4 \dots HF$ lub wiele równo-cennych ścieżek typu H...Y, np. $C_5H_5^- \dots C_2H_2$.



Schemat 4. Grafy molekularne $C_5H_5 \dots C_2H_2$ (z lewej) i $C_2H_4 \dots HF$ (z prawej).

Scheme 4. Molecular graphs of $C_5H_5 \dots C_2H_2$ (left) and $C_2H_4 \dots HF$ (right). Adapted with permission from [34]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Elektrony σ wodoru cząsteczkowego mogą również pełnić rolę akceptora protonu w wiązaniach wodorowych, takie oddziaływania można oznaczyć jako $X-H \dots \sigma$ [35]. Wodór jest znacznie słabszą zasadą Lewisa niż układy π -elektronowe, dlatego wiązania wodorowe typu $X-H \dots \sigma$ należą do słabych oddziaływań. Porównano układy z oddziaływaniami typu $X-H \dots \pi$, gdzie akceptorem protonu były elektrony π acetylenu z układami o takich samych donorach protonu, gdzie zasadą Lewisa była cząsteczka H_2 [35]. Regularnie, oddziaływania $X-H \dots \pi$ charakteryzowały się większą mocą od analogicznych oddziaływań typu $X-H \dots \sigma$. Jednak w skrajnych przypadkach, wiązań wodorowych $X-H \dots \sigma$ wspomaganych ładunkiem, można je zaklasyfikować do silnych oddziaływań. Schemat 5 prezentuje grafy molekularne dwóch układów, gdzie występują wiązania typu $X-H \dots \sigma$: $FH \dots H_2$ oraz $H_2OH^+ \dots H_2$. W obydwu przypadkach punkty krytyczne wiązań donorowych (F-H i O-H) mają charakterystyki odpowiadające typowym wiązaniom kowalencyjnym, ujemne wartości laplasjanu gęstości elektronowej w punkcie krytycznym oraz konsekwentnie całkowitej gęstości energii elektronowej w punkcie krytycznym, $\nabla^2\rho_{BCP}$ i H_{BCP} (jeśli $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ to $H_{BCP} < 0$ co jest konsekwencją równań 2 i 3). W przypadku układu $FH \dots H_2$ obserwujemy dodatnie wartości $\nabla^2\rho_{BCP}$ i H_{BCP} dla BCP kontaktu międzycząsteczkowego $H \dots \sigma$. W przypadku układu $H_2OH^+ \dots H_2$ i kontaktu $H \dots \sigma$ $\nabla^2\rho_{BCP}$ ma dodatnią wartość, ale H_{BCP} jest ujemne co jest charakterystyczne dla oddziaływań o częściowo kowalencyjnym charakterze.



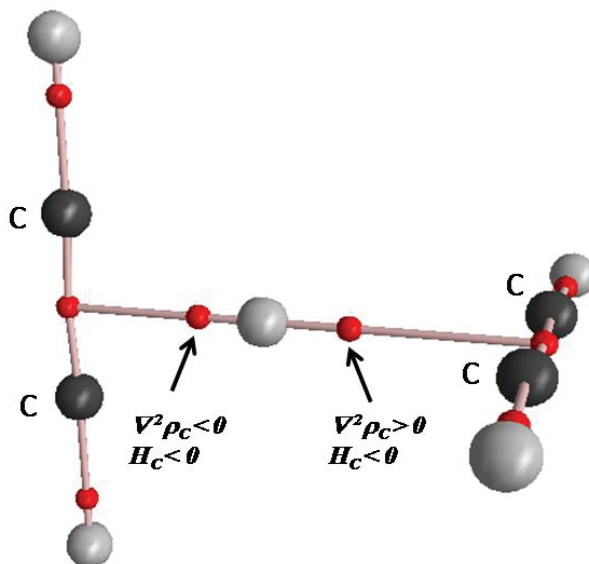
Schemat 5. Grafy molekularne FH...H₂ (a) oraz H₂OH⁺...H₂ (b).
 Scheme 5. Molecular graphs of FH...H₂ (a) and H₂OH⁺...H₂ (b).

Układy pokazane na Schemacie 5 można zaliczyć do tych gdzie występuje wielo-centrowy (dwu-centrowy) akceptor protonu, jest to cząsteczka wodoru. Punkt krytyczny wiązania H-H symuluje w obu przypadkach jedno-centrową zasadę Lewisa, ponieważ istnieje tu ścieżka wiązania typu H...BCP.

Układy z wiązaniem wodorowym, gdzie dla punktu krytycznego kontaktu wodor–akceptor protonu obserwowana jest ujemna wartość H_{BCP} charakteryzują się energiami wiązania zwykle większymi niż 10 kcal/mol (tzw. binding energy utożsamiane z energią wiązania wodorowego). W przypadku H₂OH⁺...H₂ energia taka obliczona na poziomie MP2/6-311++G(3df,3pd) wynosi tylko 5,2 kcal/mol. Jednak jest to oddziaływanie mocniejsze od wielu typowych wiązań wodorowych, przykładowo w dimerze wody energia taka wynosi ok. 4,5 kcal/mol.

W przypadku oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa, jedną z cech charakterystycznych jest transfer ładunku elektronowego z zasady Lewisa do kwasu. Można taki transfer zaobserwować również dla wiązań wodorowych typu X-H...σ. W przypadku omawianych tu układów, FH...H₂ oraz H₂OH⁺...H₂ taki transfer wynosi odpowiednio 0,139 i 0,308 ładunku elektronowego, warto zaznaczyć, że dla dimeru wody z wiązaniem wodorowym typu O-H...O taki transfer wynosi tylko ~0,02 ładunku elektronowego. Oddziaływanie X-H...σ „zubaża w elektrony” wiązania C≡C i H-H w cząsteczkach acetylenu i wodoru w układach FH...H₂ oraz H₂OH⁺...H₂ prowadząc do osłabienia i wydłużenia tych wiązań. Obliczenia MP2/6-311++G(3df,3pd) pokazują długości wiązań C≡C i H-H równe 1,211 Å i 0,737 Å

w izolowanych cząsteczkach acetylenu i wodoru a w układach z oddziaływaniem X-H... σ – 1,216 Å i 0,747 Å.



Schemat 6. Graf molekularny układu $C_2H_3^+ \dots C_2H_2$.

Scheme 6. Molecular graph of $C_2H_3^+ \dots C_2H_2$.

Wcześniej analizowane przypadki dotyczyły wiązań wodorowych z wielo-centrowymi akceptorami protonu. Czy możliwe są przypadki wielo-centrowych donatorów protonu? Schemat 6 pokazuje graf molekularny takiego układu z wielo-centrowym wiązaniem o charakterze kowalencyjnym i działającym jako donor protonu, akceptor jest tutaj dwu-centrowy. Jest to układ dwóch cząsteczek acetylenu z usytuowanym między nimi protonem [36]. Proton znajduje się bliżej jednej z cząsteczek acetylenu tworząc układ jonowy $C_2H_3^+$ działający jako donor protonu, druga cząsteczka jest jego akceptorem. Obserwujemy dwie ścieżki wiązania typu H...BCP, gdzie punkty krytyczne odpowiadają wiązaniom $C\equiv C$ w cząsteczkach acetylenu. Dla jednego z punktów krytycznych $\nabla^2\rho_{BCP}$ ma wartość ujemną jak dla typowego wiązania kowalencyjnego, dla drugiego z punktów krytycznych $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ lecz $H_{BCP} < 0$. Drugie z oddziaływań ma cechy silnego wiązania wodorowego. Odległości H...BCP wynoszą tu 1,269 Å i 1,720 Å. Ciekawe jest to, iż układ ten był początkowo badany wyłącznie teoretycznie [36], a później zbadano go również eksperymentalnie [37].

Tabela 1. Klasyfikacja wiązań wodorowych
 Table 1. The classification of hydrogen bonds

Wiązanie wodorowe	Charakterystyka	Przykłady
Jedno-centrowy donor proton i jedno-centrowy akceptor	Układy zgodne z definicją Paulinga	O-H...O, N-H...O, N-H...N
	Donor X o niskiej elektroujemności	C-H...O, C-H...N, C-H...S
	Akceptor Y o niskiej elektroujemności	O-H...C, N-H...C
	X i Y o niskiej elektroujemności	C-H...C
	X-H...H-Y (wiązanie diwodorowe)	N-H...H-Re, C-H...H-C, O-H...H-Be
Wielo-centrowy akceptor i/lub donor protonu	Wielo-centrowy akceptor protonu	X-H... π , X-H... σ
	Wielo-centrowe akceptor i donor protonu	π -H... π , π -H... σ , σ -H... σ
	Wielo-centrowy donor protonu	π -H...O

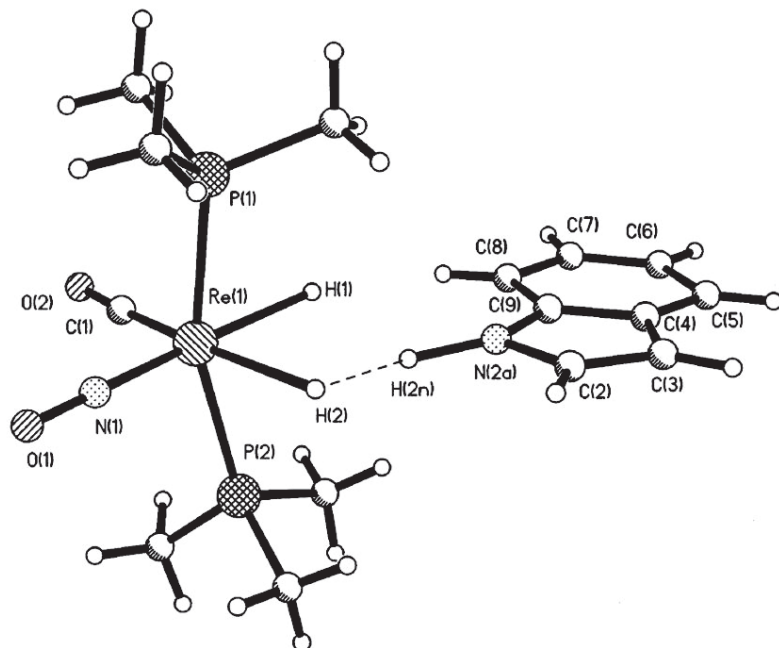
Zaproponowano klasyfikację wiązań wodorowych w oparciu o cechy donorów i akceptorów [38]. Tabela 1 przedstawia taką klasyfikację. Obok przypadków wcześniej tutaj analizowanych obserwujemy między innymi takie wiązania wodorowe jak π -H... σ lub π -H...O. Na przykład, pierwsze z oddziaływań występuje w układzie $C_2H_3^+ \dots H_2$, drugie w $C_2H_3^+ \dots OH_2$.

4. WIĄZANIE DIWODOROWE

Wiązanie diwodorowe można traktować jako szczególny przypadek wiązania wodorowego, w którym akceptorem protonu jest atom wodoru z nadmiarem ładunku ujemnego [39]. Często oddziaływanie to jest oznaczane jako X-H^{+ δ} ...^{- δ} H-Y aby podkreślić, iż występuje tu typowe, jak w zwykłym wiązaniu wodorowym, wiązanie donorowe X-H z nadmiarowym ładunkiem dodatnim na atomie wodoru. Drugi atom wodoru pełni tu rolę akceptora protonu. Można przewidzieć, iż wodoroki metali mogą być w tym przypadku zasadami Lewisa ponieważ charakteryzują się ujemnym ładunkiem na atomach wodoru. Rzeczywiście pierwsze badania dotyczące wiązań diwodorowych dotyczyły struktur krystalicznych metali przejściowych, w których występowały typowe wiązania donorowe, O-H i N-H a akceptorem protonu był wodór związany z metalem przejściowym, lub atomem boru [40]. Rysunek 1 przedstawia fragment takiej struktury, gdzie występuje typowe wiązanie donorowe N-H a akceptorem protonu jest ujemnie naładowany atom wodoru związany z atomem renu [41]. Późniejsze badania dotyczyły różnorodnych wiązań diwodorowych, niekoniecznie wodór pełniący rolę zasady Lewisa musi być połączony z metalem lub atomem boru. Często wystarcza, aby dwa bezpośrednio oddziałujące atomy wodoru miały różny co do znaku ładunek. Stwierdzono nawet istnienie wiązań diwodorowych typu C-H...H-C [42].

Badania dotyczące struktur krystalicznych wskazały, iż typowe kontakty H...H w wiązaniach diwodorowych mieszczą się w zakresie 1,7–2,2 Å [43]. Jest to często

tylko nieznacznie mniej, niż suma promieni van der Waalsa dla dwóch atomów wodoru (~2,2–2,4 Å). Należy jednak pamiętać, iż wiązanie wodorowe jest w znacznym stopniu dalekozasięgowym oddziaływaniem, czyli oddziałuje znacznie poza sumę promieni van der Waalsa [31]. Udowodniono, przeprowadzając dekompozycję energii oddziaływania dla układów z wiązaniem diwodorowym, iż oddziaływanie elektrostatyczne jest tutaj dominującym wkładem przyciągającym, podobnie jak dla typowych wiązań wodorowych [44]. Jest to kolejny dowód na to, iż wiązanie diwodorowe jest szczególnym przypadkiem wiązania wodorowego.



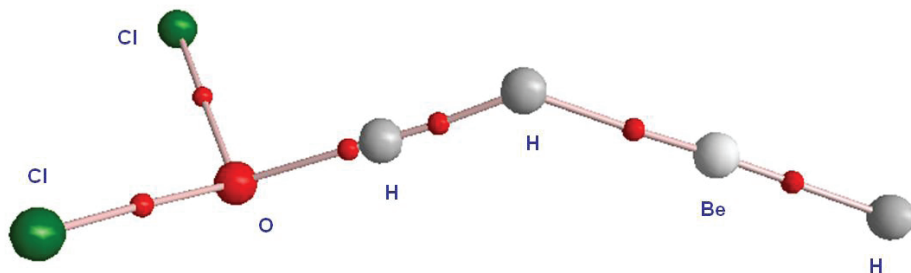
Rysunek 1. Fragment struktury krystalicznej kompleksu indolu, na rysunku zaznaczono wiązanie diwodorowe N-H...H-Re.

Figure 1. The part of the crystal structure of the complex of indole, the N-H...H-Re dihydrogen bond is indicated. Reprinted with permission from [41]. Copyright (2000) Elsevier.

Badania teoretyczne wiązań diwodorowych wykazały iż nie są to oddziaływania zaniedbywalne. Przykładowo, dla wielu układów modelowych, np. LiH...HF, NaH...HF uzyskano energie wiążące przekraczające 10 kcal/mol [45]. Przeprowadzono również obliczenia dla układów zbadanych eksperymentalnie, obliczenia DFT dla kompleksów molibdenu i wolframu wskazały również energie wiążące przekraczające 10 kcal/mol [46].

Wiązania wodorowe charakteryzują się ogromną różnorodnością. Desiraju wskazuje, iż są to oddziaływania „bez granic” [47], to znaczy bardzo silne wiązania wodorowe, o krótkich kontaktach proton–akceptor (H...Y) wykazują wiele cech typowych dla wiązań chemicznych, czyli mamy tu w dużym stopniu zaznaczony

kowalencyjny charakter oddziaływania i obserwujemy dominujący wkład energii delokalizacji oddziaływania (patrz równanie 1) [48]. W przypadku bardzo słabych wiązań wodorowych, dominującym wkładem jest energia dyspersyjna tak jak dla kontaktów van der Waalsa [47]. Podobne relacje znaleziono dla wiązań diwodorowych, istnieje szerokie spektrum tych oddziaływań, od kowalencyjnych z natury do słabych, gdzie energia dyspersyjna zaczyna być dominującym wkładem przyciągającym [49]. Schemat 7 przedstawia graf molekularny układu $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$ z bardzo silnym wiązaniem diwodorowym [50].



Schemat 7. Graf molekularny układu $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$.

Scheme 7. Molecular graph of $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$. Reprinted with permission from [50]. Copyright (2005) American Chemical Society.

W przypadku tego ostatniego energia wiążąca wynosi 22,7 kcal/mol (obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ z uwzględnieniem poprawki BSSE), międzycząsteczkowa odległość H...H wynosi 1,05 Å, czyli tak jak dla typowych wiązań kowalencyjnych, przeniesienie ładunku elektronowego z zasady Lewisa (BeH_2) do kwasu Lewisa (Cl_2OH^+) wynosi 353 milielektrony, o rząd wielkości więcej niż dla typowych oddziaływań międzycząsteczkowych. Rezultaty te wskazują na silnie kowalencyjny charakter oddziaływania. Podobnie dekompozycja energii oddziaływania dla układu $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$ pokazuje następujący udział poszczególnych wkładów energetycznych: El, EX, DEL i CORR (równanie 1), -13,3, +33,8, -43,1, -6,4 kcal/mol. Dominujący udział energii delokalizacji potwierdza kowalencyjny charakter oddziaływania.

Obok teorii AIM, inna topologiczna metoda jest w ostatnich latach coraz częściej stosowana do analizy różnych oddziaływań. Jest to metoda oparta na elektronowej funkcji lokalizacji (ang. *the electron localization function*) wprowadzonej przez Becke i Edgecombe [51]. Metoda opracowana w oparciu o tę funkcję jest często określana skrótem ELF [52]. Analiza ELF różnych układów, w których występują wiązania diwodorowe informuje również o delokalizacji elektronów w oddziałujących podukładach [53, 54].

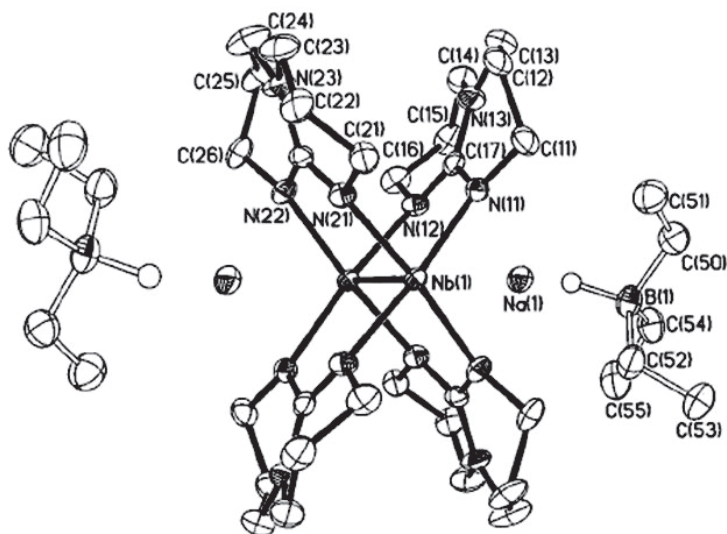
5. WIĄZANIE WODORKOWE (ODWROTNE WIĄZANIE WODOROWE)

Zwykle, w typowych wiązaniach wodorowych, które są zgodne z definicją Paulinga, wodór z nadmiarowym ładunkiem dodatnim znajduje się między dwoma elektroujemnymi atomami. Istnieją oddziaływania, gdzie wodór z nadmiarowym ładunkiem ujemnym znajduje się między dwoma elektrododatnimi atomami, początkowo takie oddziaływania nazwano „odwrotnymi wiązaniami wodorowymi” (ang. *inverse hydrogen bonds*) [55], później stosowano termin „wiązania wodorokowe” (ang. *hydride bonds*) [14], ponieważ wodorki pełnią tu rolę zasad Lewisa. W tym przeglądzie będzie stosowany ten drugi termin, ponieważ pierwszy czasami stosowany jest również do specyficznych wiązań wodorowych, tzw. *blue-shifting hydrogen bonds* [56] (ze względu na ramy tego przeglądu *blue-shifting hydrogen bond* nie będzie tu omawiane).

Pierwsze obliczenia dla wiązań wodorokowych przeprowadzono w latach 90. ubiegłego wieku, dotyczyły one takich układów jak, Li-H...Li-H, H-Be-H...Li-H, H-Be-H...Li-CH₃ i H-B⁻(H)₃...Li-H [55]. Energia wiążąca obliczona na poziomie MP2/6-311++G(d,p) (uwzględniono poprawkę BSSE) dla tych układów wynosi odpowiednio 23,1, 5,3, 5,1 oraz 45,6 kcal/mol. W przypadku Li-H...Li-H mamy dwa równoległe dipole, dla kompleksu H-B⁻(H)₃...Li-H oddziaływanie jest wspomagane ładunkiem. W dwóch pozostałych przypadkach energia wiążąca wynosi około 5 kcal/mol, tak jak dla typowych wiązań wodorowych o średniej mocy.

Prowadzono również obliczenia dla bardzo silnych wiązań wodorokowych [14], rolę zasady Lewisa pełnił tu wodorek berylu, natomiast jony Li⁺, Na⁺ i Mg²⁺ rolę kwasów Lewisa. Analizowano następujące układy: H-Be-H...Li⁺, H-Be-H...Na⁺ i H-Be-H...Mg²⁺. Energie wiążące obliczone na poziomie MP2/aug-cc-pVQZ (uwzględniono poprawkę BSSE) wynosiły odpowiednio 18,3, 11,7 i 59,7 kcal/mol. We wszystkich przypadkach zaobserwowano znaczący udział energii delokalizacji. Przykładowo dekompozycja energii oddziaływania dla układu H-Be-H...Mg²⁺ pokazuje następujący udział poszczególnych wkładów (patrz równanie 1): El (-28,5 kcal/mol), EX (+16,0 kcal/mol), DEL (-52,2 kcal/mol) i CORR (-0,5 kcal/mol).

Istnieją nieliczne prace dotyczące wiązań wodorokowych, przykładowo tego typu oddziaływanie zaobserwowano w strukturze krystalicznej zawierającej związek niobu [57]. Fragment takiej struktury prezentuje Rysunek 2. W oddziaływaniu B-H... Na⁺ jon sodu pełni rolę kwasu Lewisa, natomiast wodór związany z borem jest ujemnym centrum zasady Lewisa. Odległość H... Na⁺ wynosi tutaj 2,17 Å.



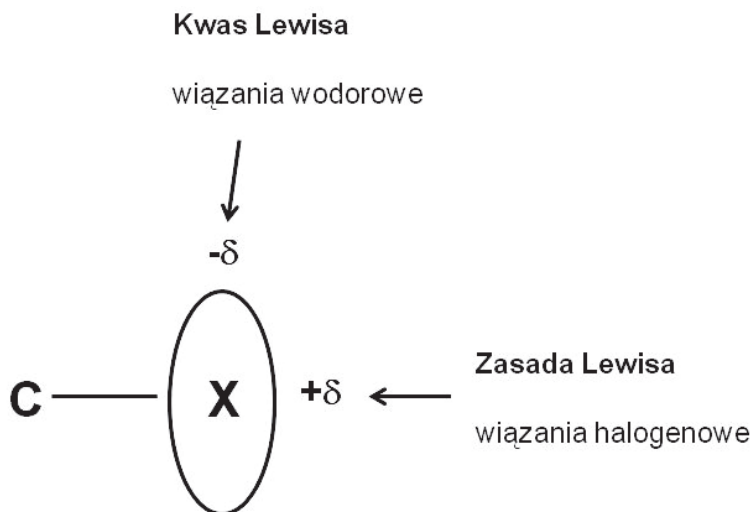
Rysunek 2. Fragment struktury krystalicznej zawierającej związek niobu.

Figure 2. The part of the crystal structure containing niobium compound. Reprinted with permission from [57]. Copyright (1998) American Chemical Society.

6. WIĄZANIE HALOGENOWE

Fluorowce charakteryzują się dużą elektroujemnością i dlatego należałoby się spodziewać iż pełnią one rolę zasad Lewisa w różnego rodzaju oddziaływaniach. Jednakże zaobserwowano, iż atomy chlorowców połączone z atomem węgla (przyjmujemy tu oznaczenie C-X dla tego typu wiązań chemicznych) oddziałują często z elektroujemnymi centrami takimi jak na przykład tlen czy azot [58]. Zatem atomy chlorowców, co może zaskakiwać, pełnią rolę kwasów Lewisa. W literaturze w różny sposób oznaczane są takie oddziaływania, C-Hal...Y albo C-X...Y. X (albo Hal) oznacza, atom chloru, bromu lub jodu [12]. Oddziaływanie tego typu nazwano wiązaniem halogenowym. Wiązanie C-F nie uczestniczy w oddziaływaniach jako kwas Lewisa. Interesujące jest to dlaczego elektroujemne chlorowce mogą oddziaływać z zasadami Lewisa. Jeden z modeli zakłada, iż jest to spowodowane anizotropią rozkładu gęstości elektronowej wokół chlorowca (Schemat 8) [59]. Już we wczesnych pracach ubiegłego wieku wskazywano na tzw. anizotropię promieni van der Waalsa chlorowców [60]. Anizotropia rozkładu ładunku elektronowego, która może być przybliżona elipsoidą obrotową, jest przyczyną tego, iż w kierunku prostym do wiązania C-X obserwujemy nadmiar ładunku ujemnego. Zgodnie z kierunkiem tego wiązania występuje niedobór elektronów, czyli nadmiar ładunku dodatniego. Z tego powodu układy zawierające wiązanie C-X, zgodnie z jego kierunkiem oddziałują jako kwasy Lewisa. Zaobserwowano, iż wiązania halogenowe C-X...Y są

kierunkowe i liniowe, bądź kąt tego wiązania nieznacznie odbiega od 180° co jest zgodne z modelem. W kierunku prostopadłym do wiązania chlorowec oddziałuje jako zasada Lewisa, może wtedy uczestniczyć w oddziaływaniach z kwasami Lewisa a w szczególności w wiązaniach wodorowych.



Schemat 8. Anizotropia rozkładu gęstości elektronowej wokół atomu chlorowca
 Scheme 8. Anisotropy of the electron charge distribution around the halogen atom

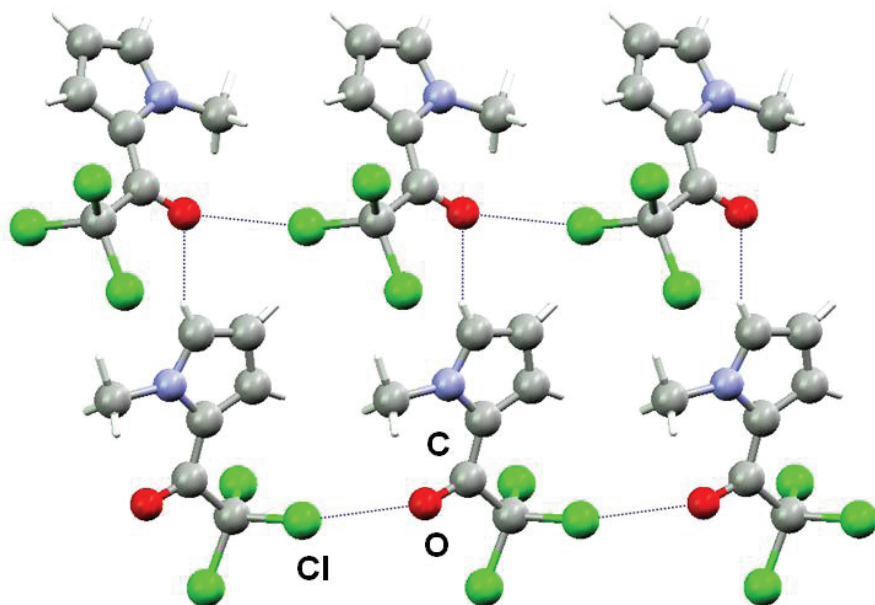
Interesujące jest to dlaczego chlor, brom i jod uczestniczą w wiązaniach halogenowych jako kwasy Lewisa natomiast fluor tak nie oddziałuje. Wydaje się, iż zjawisko to wyjaśnia zaproponowana w ostatnich latach przez Politzera i współpracowników koncepcja „dziury σ ” (σ -hole) [61–63]. Zgodnie z tą koncepcją w przypadku wiązań C-X (X=Cl, Br, I) obserwujemy dodatni potencjał elektrostatyczny na atomie X zgodnie z kierunkiem wiązania C-X, ujemną wartość potencjału obserwujemy w kierunku prostopadłym do tego wiązania. Przykładowo, w przypadku cząsteczki CF_3Cl obserwujemy dodatni potencjał na atomie chloru (wzdłuż wiązania C-Cl), ten rejon dodatniego potencjału został nazwany „dziurą σ ”. Ujemny potencjał obserwujemy na atomach fluoru oraz wokół atomu chloru w kierunku prostopadłym do wiązania C-X [61]. Analogiczne rezultaty otrzymano dla atomów bromu i jodu, w cząsteczkach CF_3Br i CF_3I , jednak „dziury σ ” są tu odpowiednio większe i „bardziej dodatnie” [61].

Koncepcja „dziury σ ” tłumaczy dodatkowo przyczyny występowania tego zjawiska. Politzer i współpracownicy analizowali cząsteczki CF_3X (gdzie X=F, Cl, Br, I) [61]. W tych cząsteczkach każdy atom X uczestniczy w wiązaniu σ_{CX} oraz posiada trzy niezwiązane pary elektronów, dwie pary to orbitale p, prostopadłe do wiązania C-X, trzecia para to formalnie orbital typu s, jednak ten ostatni jest w pewnym stopniu zhybrydyzowany z udziałem typu p wzdłuż wiązania C-X. Ten udział typu p wzdłuż C-X wynosi odpowiednio dla atomów F, Cl, Br oraz I, 24,9, 12,0, 8,5 oraz

8,4%. Większy udział p w hybrydyzacji powoduje większą redukcję „dziury σ ”, czyli dodatniego potencjału. W przypadku $X=F$ następuje całkowita redukcja, a zatem fluor nie może uczestniczyć w wiązaniach halogenowych jako kwas Lewisa. Całkowita redukcja w przypadku atomu fluoru ($X=F$) to nie tylko efekt większego udziału orbitalu p w opisanej wyżej hybrydyzacji, także polaryzacja wiązania C-X jest większa jeśli $X=F$, innymi słowy elektrony wiązania σ_{CX} są w większym stopniu „ściągane” na atom fluoru niż w przypadku innych chlorowców. Populacja elektronów σ_{CX} na atomie X wynosi dla atomów F, Cl, Br i I, odpowiednio 71,4, 53,1, 49,4, 45,7%. Autor tego przeglądu odsyła do odpowiednich artykułów Politzera i współpracowników, gdzie znajduje się dokładny opis koncepcji „dziury σ ” [61–63].

Koncepcje anizotropii rozkładu gęstości elektronowej oraz „dziury sigma” znajdują potwierdzenie w danych eksperymentalnych. Analiza wiązań halogenowych w strukturach krystalicznych pokazuje, że są to przede wszystkim układy liniowe bądź nieznacznie odbiegające od liniowości. Przykładowo, Rysunek 3 pokazuje fragment struktury krystalicznej chloro-pochodnej pirolu z zaznaczonym wiązaniem halogenowym typu C-Cl...O [64].

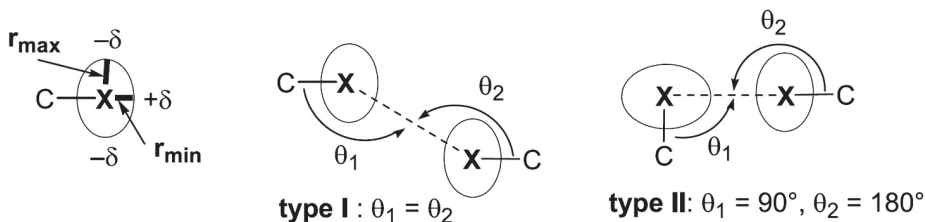
Przeprowadzono liczne obliczenia dotyczące układów z wiązaniem halogenowym włączając do analizy dekompozycję energii oddziaływania. Wnioski odnośnie natury tych oddziaływań nie są jednoznaczne. Niektóre z prac wskazują na kowalencyjny charakter tego typu oddziaływań [65], ponieważ obserwowany jest znaczący udział energii polaryzacji i energii przeniesienia ładunku. Inne prace informują o elektrostatycznej naturze wiązań halogenowych [62]. Trudno o jednoznaczne wnioski, ponieważ różne modele dekompozycji energii oddziaływania w różny sposób definiują poszczególne wkłady energetyczne. Istotne jest to, iż zgodnie z modelem „dziury σ ” oraz zdaniem Politzera i współpracowników wiązanie halogenowe jest przede wszystkim oddziaływaniem elektrostatycznym [61–63]. Interesujące jest to, w jakim stopniu następuje przeniesienie ładunku elektronowego z kwasu Lewisa do zasady Lewisa w przypadku wiązań halogenowych bowiem dla wiązań wodorowych takie przeniesienie następuje w większym stopniu dla układów z silniejszymi oddziaływaniami [24]. Przykładowo, obliczenia dla kompleksów bromobenzenu z różnymi zasadami Lewisa wskazują, że występuje tu sytuacja podobna jak dla wiązań wodorowych [66]. Dla wiązań halogenowych średniej mocy przeniesienie wynosi kilka milielektronów, jest mniejsze niż 10 me. Dla układów wspomaganym ładunkiem przeniesienie jest znacznie większe, dla układu $C_6H_5Br...OH^-$ wynosi 131 me (obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ).



Rysunek 3. Fragment struktury krystalicznej chloro-pochodnej pirolu. Widoczne wiązania halogenowe typu C-Cl...O.

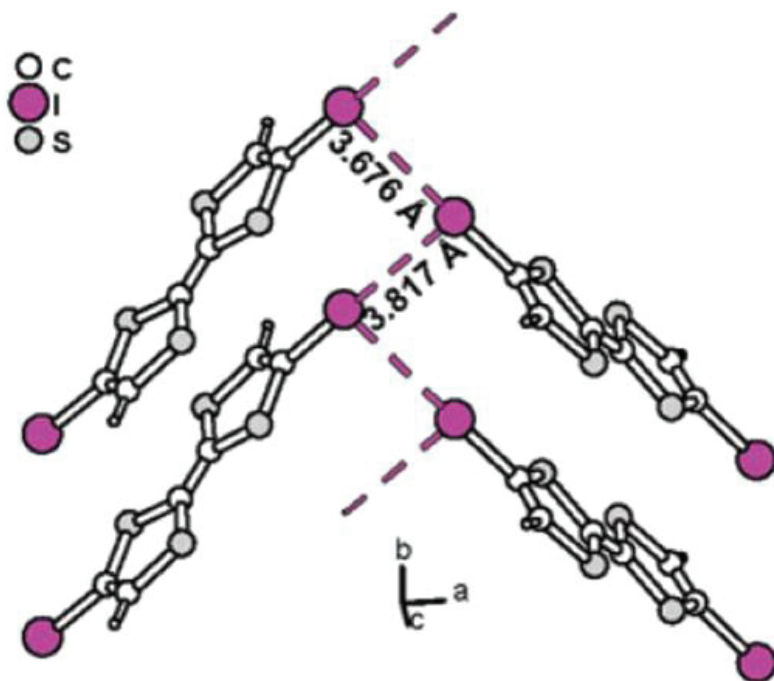
Figure 3. The part of the crystal structure of the chloro derivative of pyrrole. It is possible to see C-Cl...O halogen bonds. Reprinted with permission from [64]. Copyright (2007) Elsevier.

Wiązania dihalogenowe to szczególny przypadek wiązań halogenowych. Chlorkowec może pełnić rolę centrum kwasu lub zasady Lewisa, czyli możliwe są połączenia typu X...X [67]. Schemat 9 pokazuje możliwe typy takich połączeń. W drugim z przypadków, przedstawionych na schemacie, wiązania C-X oddziałujących podukładów powinny być w przybliżeniu prostopadłe zgodnie z modelem anizotropii rozkładu ładunku elektronowego wokół chlorowca. Rysunek 4 pokazuje przykład struktury krystalicznej, gdzie występują oddziaływania C-I...I-C. Atom jodu tej samej cząsteczki tetratiofulwenu oddziałuje jednocześnie jako kwas i jako zasada Lewisa.



Schemat 9. Dwa przypadki kierunkowości wiązań halogenowych.

Scheme 9. Two cases of the directionality of dihalogen bonds. Reprinted with permission from [67]. Copyright (2004) American Chemical Society.



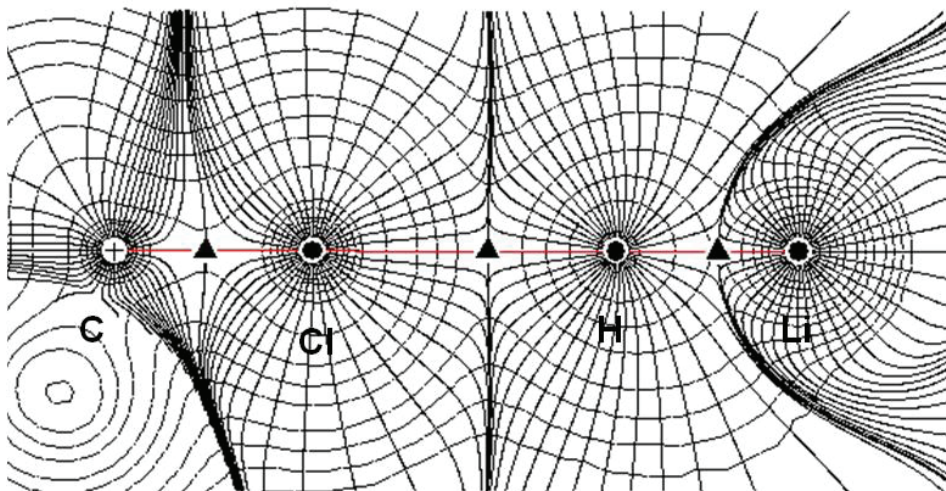
Rysunek 4. Fragment struktury krystalicznej pochodnej tetratiofulwalenu z wiązaniami dihalogenowymi typu C-I...I-C.

Figure 4. The part of the crystal structure of the tetrasubstituted tetrathiafulvalene with C-I...I-C dihalogen bonds. Reprinted with permission from [67]. Copyright (2004) American Chemical Society.

7. WIĄZANIE HALOGENOWO-WODORKOWE

Wiązanie halogenowo-wodorkowe, oznaczane jako C-X...H-Y, może być traktowane jako szczególny typ wiązania wodorkowego albo jako szczególny typ wiązania halogenowego, wykazuje bowiem cechy obydwu oddziaływań [15]. W tym przypadku chlorowec X jest centrum kwasowym Lewisa, wodór zaś centrum zasadowym. Analizowano teoretycznie układy gdzie występuje wiązanie halogenowo-wodorkowe [15]. Są to z reguły słabe oddziaływania, energie wiążące nie przekraczają 4 kcal/mol. Przykładowo dla układu $F_3CCl...HLi$ energia wiążąca wynosi 3,5 kcal/mol (obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ, uwzględniono poprawkę BSSE). Dekompozycja energii oddziaływania dla tego układu i podobnych wskazuje na elektrostatyczny charakter wiązania halogenowo-wodorkowego z pewnym, znacznie mniejszym udziałem delokalizacji i dyspersji. Przeszukanie bazy Cambridge Structural Database (CSD) [68] pokazuje tylko trzy struktury krystaliczne gdzie jest prawdopodobne istnienie wiązań halogenowo-wodorkowych [15] (w bazie CSD znajdują się dane dotyczące ponad pół miliona struktur krystalicznych związków organicznych i metalo-organicznych).

Rysunek 5 pokazuje mapę konturową gęstości elektronowej układu $F_3CCl...HLi$. Jest to przekrój zawierający atomy C, Cl, H i Li. Widoczne są atraktory, izoliny odpowiadające jednakowej gęstości elektronowej, ścieżki wiązań (kolor czerwony) oraz linie gradientu gęstości elektronowej.



Rysunek 5. Mapa konturowa gęstości elektronowej układu $F_3CCl...HLi$.
 Figure 5. Contour map of the electron density of the complex $F_3CCl...HLi$. Adopted with permission from [15]. Copyright (2006) American Chemical Society.

8. RÓŻNORODNOŚĆ ODDZIAŁYWAŃ KWAS LEWISA - ZASADA LEWISA

W tym przeglądzie rozpatrywano tylko wybrane oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa. Przykładowo, koncepcja „dziury- σ ” początkowo zastosowana do wyjaśnienia natury wiązań halogenowych została rozszerzona i w zasadzie można za jej pomocą wyjaśnić mechanizmy innego rodzaju oddziaływań [69]. Zaobserwowano występowanie dodatnich obszarów potencjału elektrostatycznego dla elektroujemnych pierwiastków siarkowców, w ten sposób takie pierwiastki jak tlen, siarka, czy selen mogą oddziaływać zarówno jako kwasy jak i jako zasady Lewisa, ponieważ charakteryzują się ujemnymi i dodatnimi obszarami potencjału elektrostatycznego [70]. W ten sposób „podobne przyciąga podobne”, Politzer i współpracownicy podają przykład dimeru Cl_2S gdzie istnieje kontakt międzycząsteczkowy $S...S$ oraz inne dimery niedotyczące już siarkowców, np. dimery $HOBr$ i FH_2As odpowiednio z kontaktami międzycząsteczkowymi $Br...Br$ oraz $As...As$. Interesujące są ostatnie prace Scheinera i współpracowników [71–73], gdzie autorzy rozpatrują oddziaływania typu $P...P$, $N...N$, $N...P$ oraz $N...S$, które również mogą być zaklasyfikowane jako oddziaływania kwas Lewisa–zasada Lewisa.

PODSUMOWANIE

Podsumowując warto nadmienić, iż w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie tzw. oddziaływaniami niekowalencyjnymi (ang. *noncovalent interactions*), o czym świadczy rosnąca liczba publikacji. Jak już pisano w części wstępnej tego przeglądu, określenie „oddziaływania niekowalencyjne” może być trochę mylące. Jeśli ten termin obejmuje wszystkie oddziaływania, które nie są wiązaniami chemicznymi, wtedy należałoby rozpatrywać również takie układy jak dwa atomy helu, czy dimer metanu. Takie układy są stabilizowane przez oddziaływania dyspersyjne. Zdaniem autora tego przeglądu można mówić o pewnej pod-grupie oddziaływań niekowalencyjnych, gdzie oprócz dyspersyjnych, istotne są inne oddziaływania przyciągające. Są to oddziaływania elektrostatyczne, przeniesienia ładunku i polaryzacyjne. I znów termin oddziaływania niekowalencyjne może być tu trochę mylący, ponieważ w przypadku oddziaływań, które nie są typowymi wiązaniami chemicznymi oddziaływania polaryzacyjne i przeniesienia ładunku utożsamiane są z kowalencyjnym charakterem. Termin oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa wydaje się odpowiedni z następujących powodów. Informuje, iż donor elektronów oddziałuje z akceptorem elektronów czyli, iż dla takiego oddziaływania może następować przeniesienie ładunku elektronowego. Z tym efektem wiążą się inne niż dyspersyjne oddziaływania przyciągające. W przypadku oddziaływań kwas Lewisa–zasada Lewisa obserwujemy „kontakt” między dodatnio i ujemnie naładowanymi centrami. Nawet jeśli trudno zaobserwować tego typu kontakt, ze względu na niejednoznaczności w wyznaczeniu ładunków na atomach, to zgodnie z koncepcją „dziury σ ” obserwujemy oddziaływanie obszarów o dodatnim i ujemnym obszarze potencjału elektrostatycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [2] G. Zundel, *Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology*, [w:] *Adv. Chem. Phys.* Eds. I. Prigogine, S.A. Rice, J. Wiley, Vol. 111, 2000.
- [3] *Hydrogen-Transfer Reactions*, Eds. J.T. Hynes, J.P. Klinman, H.-H. Limbach, R.L. Schowen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [4] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [5] G.A. Jeffrey, W.Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [6] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1304.
- [7] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1995.
- [8] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1960.
- [9] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [10] *Hydrogen Bonding – New Insights*, Ed. S.J. Grabowski, Vol. 3 of the series: *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Ed. J. Leszczynski, Springer, 2006.

- [11] P. Hobza, K. Müller-Dethlefs, *Non-Covalent Interactions. Theory and Experiment*. RSC Publishing, Cambridge, 2010.
- [12] P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 2511.
- [13] P.A. Kollman, J.F. Liebman, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1142.
- [14] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**, 334.
- [15] P. Lipkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10296.
- [16] A.M. Pendás, M.A. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 184112.
- [17] K. Morokuma, K. Kitaura, [w:] *Molecular Interactions*, Eds. H.Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, Vol. 1, 21–66, John Wiley and Sons Ltd. New York 1980.
- [18] W.A. Sokalski, S. Roszak, K. Pecul, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **153**, 153.
- [19] W.A. Sokalski, S. Roszak *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1991, **234**, 387.
- [20] J.J. Novoa, M.-H. Whangbo, J.M. Williams, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 4835.
- [21] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem.Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [22] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*; Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [23] *Quantum Theory of Atoms in Molecules: Recent Progress in Theory and Application*, Eds. C. Matta, R.J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [24] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597.
- [25] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11154.
- [26] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9747.
- [27] P. Popelier, *Atoms in Molecules. An Introduction*, Pearson Education Limited, Prentice Hall, 2000.
- [28] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 3rd edition, 1960.
- [29] D.J. Suttor, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1105.
- [30] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5063.
- [31] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [32] M. Goswami, E. Arunan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 8974.
- [33] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction, Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [34] S.J. Grabowski, J.M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 7223.
- [35] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3387.
- [36] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5823.
- [37] G.E. Doublerly, A.M. Ricks, B.W. Ticknor, W.C. McKee, P.v.R. Schleyer, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 1897.
- [38] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 13537.
- [39] R. Custelcean, J.E. Jackson, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1963.
- [40] J. Wessel, J.C. Lee, Jr., E. Peris, G.P.A. Yap, J.B. Fortin, J.S. Ricci, G. Sini, A. Albinati, T.F. Koetzle, O. Eisenstein, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2507.
- [41] N.V. Belkova, E.S. Shubina, E.I. Gutsul, L.M. Epstein, I.L. Eremenko, S.E. Nefedov, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **610**, 58.
- [42] K.N. Robertson, O. Knop, T.S. Cameron, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 727.
- [43] T.B. Richardson, S. de Gala, R.H. Crabtree, P.E.M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12875.
- [44] H. Cybulski, M. Pecul, J. Sadlej, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 5094.
- [45] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 5551.
- [46] G. Orlova, S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 4813.
- [47] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 565.

- [48] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6444.
- [49] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 2007, **337**, 68.
- [50] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 4331.
- [51] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397.
- [52] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- [53] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, Z. Latajka, *J. Mol. Struct.*, 2000, **555**, 75.
- [54] S. Berski, J. Lundell, Z. Latajka, *J. Mol. Struct.*, 2000, **552**, 223.
- [55] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4236.
- [56] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [57] E.A. Cotton, J.H. Matonic, C.A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6047.
- [58] H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 1968, **68**, 587.
- [59] F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5979.
- [60] S.C. Nyburg, W. Wong-Ng, *Proc. Royal Soc. London A*, 1979, **367**, 29.
- [61] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y. Ma, J.S. Murray, *J. Mol. Mod.*, 2007, **13**, 305.
- [62] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748.
- [63] J.S. Murray, K.E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1598.
- [64] E. Bilewicz, A. Rybarczyk-Pirek, A.T. Dubis, S.J. Grabowski, *J. Mol. Struct.*, 2007, **829**, 208.
- [65] M. Palusiak, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2010, **945**, 89.
- [66] Y.-X. Lu, J.-W. Zou, Y.-H. Wang, Y.-J. Jiang, Q.-S. Yu, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 10781.
- [67] M. Formigue, P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5379.
- [68] F.H. Allen, J.E. Davies, J.E. Galloy, J.J. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrave, E.M. Mitchel, J.M. Smith, D.G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1991, **31**, 187.
- [69] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Mod.*, 2009, **15**, 723.
- [70] P. Politzer, J.S. Murray, M.C. Concha, *J. Mol. Mod.*, 2008, **14**, 659.
- [71] S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**, 32.
- [72] M. Solimannejad, M. Gharabaghi, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 024312.
- [73] U. Adhikari, S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**, 36.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 października 2011

HYDROFORMYLACJA W ŚRODOWISKU CIECZY JONOWYCH

HYDROFORMYLATION IN IONIC LIQUIDS MEDIUM

Anna M. Trzeciak

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

Abstract

Wprowadzenie

1. Zastosowanie cieczy jonowych w reakcji hydroformylacji
2. Reakcje hydroformylacji w układach typu SILP (ang. *supported ionic liquid phase*)
3. Immobilizowane kompleksy karbenowe

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Anna M. Trzeciak ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie Wrocławskim w 1977 r., w 1981 r. obroniła pracę doktorską, której promotorem był prof. J.J. Ziółkowski. Stopień doktora habilitowanego uzyskała w 1991 r., a tytuł profesora w 2000. Obecnie jest profesorem zwyczajnym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, kieruje Zakładem Dydaktycznym Chemii Nieorganicznej i Zespołem Badawczym Katalizy Homogenicznej. Jej specjalność naukowa to chemia nieorganiczna, chemia koordynacyjna, kataliza homogeniczna i nanokataliza. Jest autorem lub współautorem

135 publikacji i ponad 160 komunikatów konferencyjnych. Należy do American Chemical Society, Royal Society of Chemistry i PTChem. Od 2005 pełni funkcję Prodziekana Wydziału Chemii UWr. ds. Nauki.

ABSTRACT

The hydroformylation reaction was discovered by Otto Roelen in 1938. He studied the side processes occurring during the Fischer-Tropsch synthesis with a cobalt catalyst and found some amounts of aldehydes formed from the olefin and syngas (H_2/CO) [1].

The hydroformylation found application in the chemical industry, mainly for production of *n*-butanal from propene. Aldehydes obtained by propene hydroformylation are subsequently hydrogenated to alcohols, used as solvents. Butanal can also be condensed to C_8 aldehydes and alcohols, 2-ethylhex-2-enal and 2-ethylhexanol, important components for plasticizers such as dioctylphtalate. The hydroformylation reaction can be applied not only for the synthesis of aldehydes but also for other products. In particular, successful synthesis of quaternary carbon centers by hydroformylation has been reported in which the rhodium catalyst was modified with a ligand that serves as a catalytic directing group by covalently and reversibly binding to both the substrate and the catalyst.

Ionic liquids have been recognized as a novel class of solvents which can be successfully used for homogeneous catalysis [4]. Application of ionic liquids, non-aqueous and non-volatile solvents, has made it possible to construct biphasic systems in order to efficiently separate catalysts from organic products. It is also important that the properties of ionic liquids, such as solubility, acidity, or coordination ability, can be tuned by the use of different cations and anions.

In the ideal case, the ionic liquid is able to dissolve the catalyst and displays partial miscibility with the substrate. If the products have negligible miscibility in the ionic liquid, they can be removed by simple decantation, without extracting the catalyst. If the products are partially or totally miscible in the ionic liquid, separation of the products is more complicated [4e, 4h].

The main problem with catalytic systems for hydroformylation containing ionic liquid phase was a significant leaching of the catalyst out of the ionic liquid phase, which can be overcome by modifying neutral phosphane with ionic groups. Examples of such systems are presented in the article.

It was revealed that *N*-heterocyclic carbenes were formed in the biphasic hydroformylation reactions promoted by Rh complexes in an imidazolium ionic liquid [10]. Consequently, reactivity of the *in situ* formed Rh-carbene complexes can strongly influence on the hydroformylation reaction course [11].

The best methodology to perform the hydroformylation reaction would be a flow system in which the catalyst remains in the reactor and the substrates and products flow continuously into and out of the reactor. For the construction of such a system with soluble rhodium catalysts, ionic liquids could be considered as media used for the immobilization of the catalyst. The first example of continuous flow hydroformylation was reported by Cole-Hamilton [19, 20]. Different Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts have been examined in hydroformylation [15–17]. Interestingly, the neutral ligand can be applied efficiently in a continuous gas-phase SILP process, while in a typical biphasic system containing ionic liquid and organic solvent it would leach into the product phase.

Keywords: catalysis, hydroformylation, ionic liquids; rhodium, *N*-heterocyclic carbene

Słowa kluczowe: kataliza, hydroformylacja, ciecze jonowe, karbeny *N*-heterocykliczne

mylacji zaczynając od katalizatorów kobaltowych do układu dwufazowego z katalizatorem rodowym rozpuszczalnym w wodzie. Ważnym składnikiem najbardziej aktywnych układów katalitycznych, obok związku kobaltu lub rodu, jest użyty w znacznym nadmiarze ligand fosforowy, który uczestniczy w tworzeniu formy aktywnej katalitycznie [2, 3].

Tabela 1. Przemysłowe układy katalityczne do reakcji hydroformylacji.
Table 1. Industrial systems for hydroformylation process.

Firma	Prekursor i aktywna forma katalizatora	Ligand modyfikujący	T(°C) / p(bar)	<i>n/izo</i>
BASF Ruhrchemie	[Co ₂ (CO) ₈] [HCo(CO) ₄]	–	150–180°C 200–300 bar	2–4
Shell	[Co ₂ (CO) ₈] [HCo(CO) ₃ L]	fosfiny	160–200°C 50–150 bar	7
Ruhrchemie	[Rh ₄ (CO) ₁₂] [HRh(CO) ₄]	–	100–140°C 200–300 bar	ok. 1
Union Carbide Davy Powergass Johnson-Matthey LPO	[(acac)Rh(CO) ₂] [(acac)Rh(CO)PPh ₃]	PPh ₃	60–120°C 10–50 bar	ok. 11,5
Ruhrchemie- Rhone-Poulenc	[RhCl(1,3-cod)] ₂ [HRh(CO)(TPPTS) ₃]	TPPTS	110–130°C 40–60 bar	≥ 19

Obecność liganda fosforowego pozwala zwykle na prowadzenie reakcji hydroformylacji w łagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury w porównaniu z układami niemodyfikowanymi. Ponadto poprawia się selektywność reakcji w kierunku aldehydów liniowych.

Jednym z ważnych problemów związanych z technologią procesu hydroformylacji jest uzyskanie efektywnego rozdziału produktów organicznych (aldehydów) od katalizatora. O ile stosunkowo niskowrzące aldehydy C₄ można oddestylować bez zniszczenia katalizatora, o tyle zadanie jest znacznie trudniejsze w przypadku gdy substratami reakcji są wyższe olefiny. Jak dotąd nie uzyskano zadowolających wyników dla wyższych olefin nawet przy zastosowaniu układów dwufazowych wg technologii Ruhrchemie–Rhone–Poulenc [1].

W świetle najnowszych badań dotyczących właściwości cieczy jonowych wydaje się prawdopodobne, że zastosowanie cieczy jonowej jako fazy w której znajduje się katalizator może być alternatywnym sposobem rozwiązania problemu rozdziału w procesie hydroformylacji [4]. Można tutaj rozważać zarówno układy dwufazowe złożone z fazy cieczy jonowej z rozpuszczonym w niej katalizatorem i fazy organicznej jak i układy heterogenizowane, w których katalizator jest rozpuszczony w cienkim filmie cieczy jonowej pokrywającym powierzchnię nośnika.

1. ZASTOSOWANIE CIECZY JONOWYCH W REAKCJI HYDROFORMYLACJI

W idealnym przypadku katalizator jest dobrze rozpuszczalny w cieczy jonowej, która częściowo miesza się także z substratem, w tym przypadku z olefiną. Jeśli produkty (aldehydy) nie rozpuszczają się znacząco w cieczy jonowej to można je łatwo oddzielić przez prostą dekantację bez konieczności ekstrakcji. Trochę bardziej skomplikowany jest rozdział reagentów w przypadku użycia cieczy jonowej, która dobrze miesza się zarówno z substratami jak i z produktami reakcji [4e, 4h].

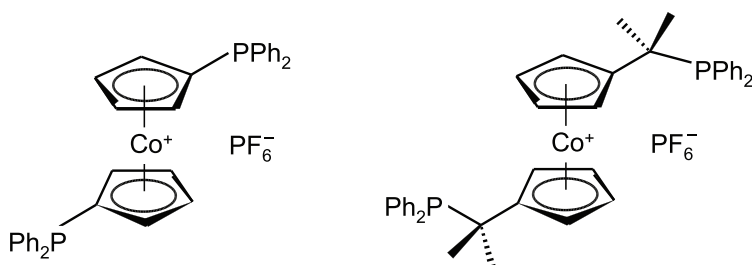
Bogactwo dostępnych cieczy jonowych, których ilość określił Seddon na 10^{14} [4g], wymusza określenie kryteriów, które powinna spełniać ciecz wybrana jako środowisko reakcji hydroformylacji. Jednym z nich może być rozpuszczalność olefiny. Można przewidywać, że olefiny lepiej rozpuszczalne w fazie cieczy jonowej będą w dobrym kontakcie z katalizatorem znajdującym się w tej samej fazie, co powinno ułatwić efektywny przebieg reakcji.

Badania rozpuszczalności 1-heksenu w różnych solach pokazały, że dla ustalonego anionu, np. CF_3CO_2^- , rozpuszczalność wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego znajdującego się w kationie 1,3-dialkiloimidazoliowym [5]. I tak stwierdzono, że 1-heksen rozpuszcza się lepiej w soli 1-heksylo-3-metyloimidazoliowej niż w 1-butylo-3-metyloimidazoliowej. Zauważono także, że ważną rolę odgrywa struktura anionu, przy czym najlepszą rozpuszczalność zanotowano dla soli z fluorowanymi anionami $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ i CF_3COO^- . Obecność grupy metylowej przy atomie węgla C2 w pierścieniu imidazoliowym powodowała spadek rozpuszczalności 1-heksenu, natomiast nie zaobserwowano istotnej różnicy między rozpuszczalnością 1-heksenu w solach imidazoliowych i pirydyniowych. Dla takiego samego kationu, np. 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, rozpuszczalność 1-heksenu wzrastała w zależności od anionu zgodnie z szeregiem: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{NTf}_2^-$ (NTf_2^- = bis(trifluorometylo)sulfonamid). Warto zauważyć, że w 1 g cieczy jonowej można rozpuścić od $1 \cdot 10^{-2}$ do $6 \cdot 10^{-2}$ g 1-heksenu [5].

Związek pomiędzy rozpuszczalnością 1-heksenu w cieczy jonowej a szybkością reakcji hydroformylacji pokazano dla katalizatora $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ stosowanego w obecności soli sodowej monosulfonowanej tryfenylofosfiny. Stwierdzono, że im lepsza rozpuszczalność 1-heksenu w cieczy jonowej tym większa szybkość reakcji wyrażona jako TOF (min^{-1}), ($\text{TOF} = [\text{mol aldehydów}]/[(\text{mol Rh})(\text{min})]$). Najefektywniej reakcja hydroformylacji przebiegała w $[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$, (bmim = kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy) a wymywanie rodu z fazy cieczy jonowej do fazy organicznej określono na mniej niż 2% [5].

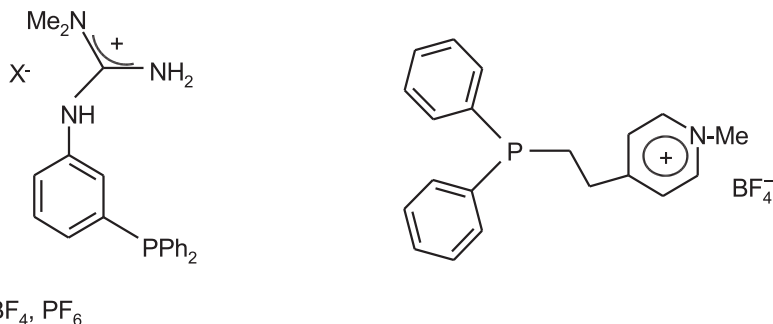
Pierwsze próby przeprowadzenia reakcji hydroformylacji 1-pentenu katalizowanej przez $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ z dodatkiem fosfin w środowisku cieczy jonowych z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, przedstawił Chauvin w roku 1995 r. [6]. W reakcjach zastosowano różne fosfiny, jednak nie uzyskano takich układów, w których aktywność i selektywność byłyby zadowalające, a równocześnie katalizator pozostawał wyłącznie w fazie cieczy jonowej. Na przykład zastosowanie

PPh_3 powodowało znaczące wymywanie rodu z cieczy jonowej do fazy organicznej. W tym przypadku aktywne formy katalizatora znajdowały się w obu fazach, co utrudniało ocenę wpływu rozpuszczalnika na przebieg reakcji. Pokazano, że reakcje hydroformylacji w cieczach jonowych biegły szybko, ale wadą tych układów były znaczące straty katalizatora spowodowane jego przechodzeniem z fazy cieczy jonowej do fazy organicznej. Rozwiązanie tego problemu, zaproponowane przez Salzera i Wasserscheida, polegało na zastąpieniu obojętnej fosfiny jonową fosfiną [7]. Oczekiwano, że koordynacja jonowej fosfiny do katalizatora spowoduje obniżenie jego rozpuszczalności w niepolarniej fazie organicznej. Zaproponowane fosfiny były pochodnymi kobaltocenu i testowano je w hydroformylacji 1-oktenu (Rys. 2). Co ciekawe, selektywność reakcji wyrażona wartością *n/izo* wynosiła 16,2 dla fosfiny fenylowej, a tylko ok. 3 dla fosfiny z podstawnikami alkilowymi, czyli podobnie jak w obecności chelatowych fosfin diaryloalkilowych, które także umożliwiają otrzymanie stosunkowo niskich selektywności.



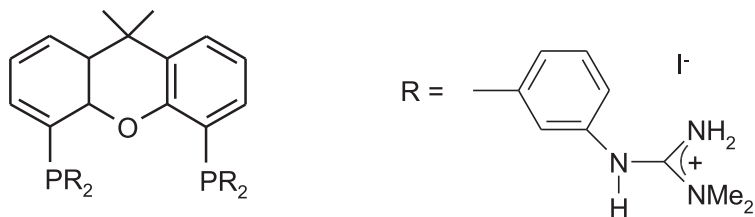
Rysunek 2. Bidentne ligandy z fragmentem kobaltoceniowym.
Figure 2. Bidentate ligands with a cobaltocenium backbone.

Inną próbą rozwiązania problemu wymywania katalizatora z fazy cieczy jonowej była modyfikacja fosfiny grupami guanidyniowymi lub pirydyniowymi [5]. Rzeczywiście przy zastosowaniu fosfiny guanidyniowej ilość rodu stwierdzona w fazie organicznej wynosiła tylko 0,8% początkowej ilości użytej do hydroformylacji w środowisku $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (Rys. 3).



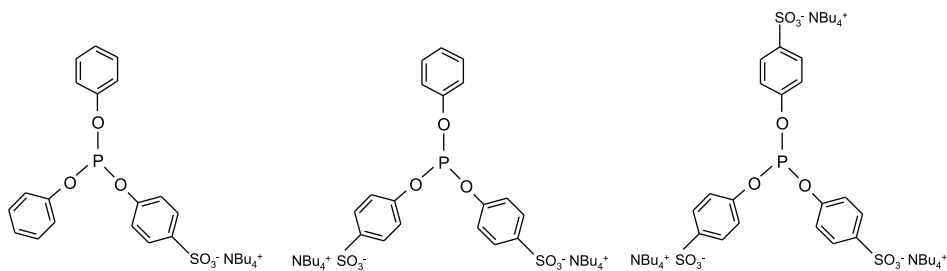
Rysunek 3. Trifenylfosfina modyfikowana grupami guanidyniowymi i pirydyniowymi.
Figure 3. Triphenylphosphine modified with guanidinium and pyridinium groups.

Wydajność tej reakcji wynosiła 74–78%, a *n/izo* było równe ok. 4. Przy użyciu pochodnej pirydyniowej otrzymano 96% aldehydów, ale wymywanie rodu także było większe i wynosiło ok. 2%. Grupę guanidyniową wykorzystano także do modyfikacji difosfinowego liganda Xantphos, zastosowanego następnie wraz z kompleksem rodu do hydroformylacji 1-oktenu [8] (Rys. 4). Reakcję prowadzono w [bmim][PF₆] w 10 kolejnych cyklach uzyskując *n/izo* 19–24, co jest typową wartością dla katalizatora rodowego z fosfinami na bazie ksantenu. Najważniejsze jednak było to, że w produktach nie stwierdzono rodu, co wskazywało na udaną immobilizację katalizatora w cieczy jonowej.



Rysunek 4. Difosfina ksantenowa modyfikowana grupą guanidyniową.
Figure 4. Guanidine modified xanthene ligand.

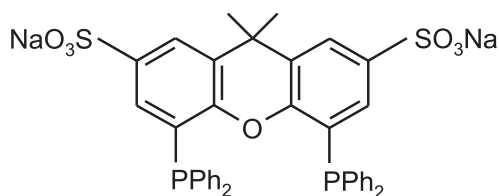
W reakcjach hydroformylacji stosowane są przeważnie ligandy fosfinowe, a znacznie rzadziej fosforany(III), co jest związane z ich większą podatnością na hydrolizę i nietrwałością w obecności aldehydów i alkoholi. W tym kontekście ważnym rezultatem było stwierdzenie, że fosforany(III) z jonowymi podstawnikami w pierścieniu fenylowym nie ulegają rozkładowi w środowisku [bmim][PF₆] [5] (Rys. 5). Dodatkową zaletą zastosowania tak zmodyfikowanych fosforanów była dobra selektywność reakcji hydroformylacji, wyrażona wartością *n/izo* 12,6, czyli znacząco wyższą niż przy użyciu fosfin. Niestety, podczas recyklingu zaobserwowano pewien spadek aktywności katalitycznej, prawdopodobnie związany z częściowym rozkładem katalizatora rodowego.



Rysunek 5. Fosforan tryfenylowy modyfikowany grupami jonowymi.
Figure 5. Triphenylphosphite modified with ionic groups.

Modyfikacje polegające na wprowadzeniu sulfonianowych grup jonowych do ligandów fosforowych w celu uzyskania katalizatora rodowego rozpuszczalnego

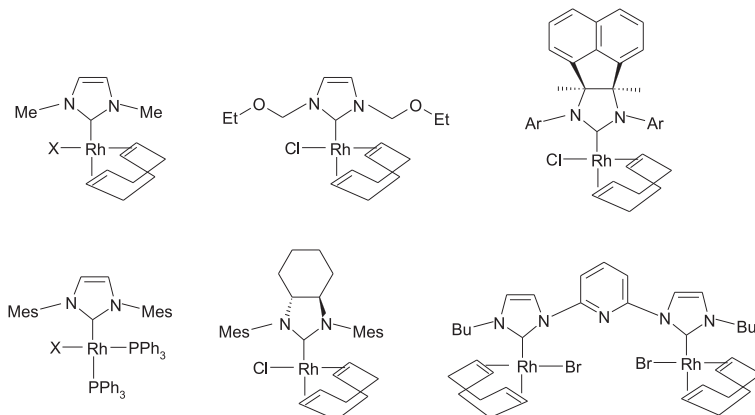
w cieczy jonowej okazały się skuteczne nie tylko w przypadku fosforanu(III), ale także innych fosfin. Ciekawym przykładem było zastosowanie sulfonowanej fosfiny Xantphos, przeznaczonej oryginalnie do konstrukcji układów dwufazowych z wodą jako fazą, w której rozpuszczony jest katalizator. Sulfonowany Xantphos użyto jako ligand modyfikujący katalizator rodowy w reakcji hydroformylacji wyższych olefin, C_8-C_{14} prowadzonej w [bmim][PF₆] [9] (Rys. 6). Uzyskano dobrą selektywność, a *n/izo* wynosiło 13,1. Co ciekawe, selektywność była niższa kiedy użyto hydrofilowej cieczy jonowej [bmim][BF₄]. Także wprowadzenie wody jako drugiego rozpuszczalnika obok [bmim][PF₆] spowodowało obniżenie *n/izo* do wartości 1,7. Tak różne wyniki reakcji katalitycznej można wiązać z różną rozpuszczalnością substratów i produktów, a także z tworzeniem kilku form katalizatora, które wykazują różną aktywność działając z różną szybkością.



Rysunek 6. Sulfonowana difosfina xantphos.

Figure 6. Sulfonated xantphos.

Jedną z form katalizatora rodowego, którą należy tu brać pod uwagę jest kompleks karbenowy, w którym ligandem jest karben *N*-heterocykliczny utworzony w wyniku deprotonacji kationu imidazoliowego (Rys. 7). Rzeczywiście, tworzenie kompleksów karbenowych *in situ* w układzie reakcyjnym potwierdzono metodą IR [10]. W ostatnich latach ukazały się liczne publikacje poświęcone badaniom aktywności kompleksów karbenowych w reakcji hydroformylacji [11].

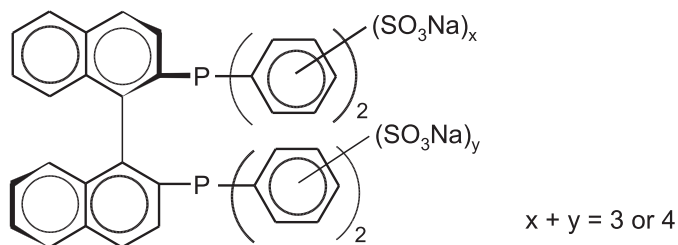


Rysunek 7. Przykłady kompleksów karbenowych Rh(I) zastosowanych jako katalizatory w reakcji hydroformylacji.

Figure 7. Rh(I) - carbene complexes applied as catalysts of hydroformylation.

Sulfonowaną difosfinę Xantphos wykorzystano także w innych reakcjach hydroformylacji, m.in. 1-decenu i 1-oktadecenu uzyskując bardzo wysokie *n/izo* równe odpowiednio 61 i 49 [10].

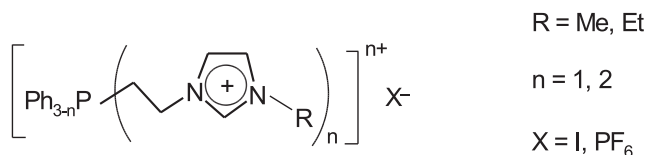
Sulfonowana difosfina zawierająca fragment binaftyłowy znalazła zastosowanie w asymetrycznej hydroformylacji octanu winylu w cieczy jonowej [bmim][BF₄] [12] (Rys. 8). Nadmiar enancjomeryczny (ee) uzyskany w tej reakcji zależał od ilości użytej fosfiny i wynosił 20% przy stosunku fosfiny do rodu poniżej 1 i wzrastał do 59,8 kiedy użyto fosfinę w 3-krotnym nadmiarze. Katalizator rozpuszczony w [bmim][BF₄] odzyskiwano 6-krotnie i nie zaobserwowano znaczącej zmiany aktywności katalitycznej.



Rysunek 8. Sulfonowany (R)-2,2,-bis(difenylofosfino)-1,1,-binaftył.
Figure 8. Sulfonated (R)-2,2,-bis(diphenylphosphino)-1,1,-binaphthyl.

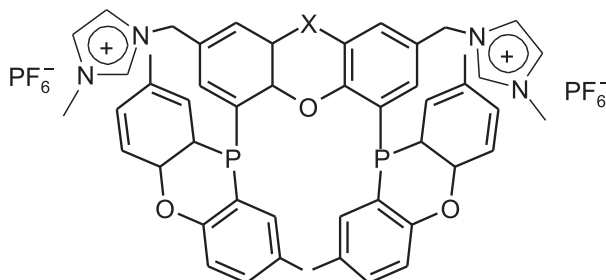
Inną metodą prowadzącą do ligandów fosforowych rozpuszczalnych w cieczach jonowych jest wprowadzenie podstawnika imidazoliowego. Uzyskane w ten sposób fosfiny są związkami jonowymi a tworzone przez nie kompleksy rodu mają charakter soli i powinny dobrze rozpuszczać się w cieczach jonowych.

Difenylofosfina z grupą 1-butylo-3-metyloimidazoliową została zastosowana w hydroformylacji 1-oktenu z prekursorem Rh(acac)(CO)₂ (Rys. 9). W reakcji prowadzonej w [bmim][PF₆] uzyskano *n/izo* 2,8 i co ważne, nie zauważono znaczącego wymywania rodu do fazy organicznej [13].



Rysunek 9. Fosfina modyfikowana grupą imidazoliową.
Figure 9. Phosphine modified with imidazolium function.

Ciekawą modyfikację liganda Xantphos zaproponował van Leeuwen, który wprowadził dwie grupy imidazoliowe w pozycjach 2 i 7 szkieletu ksantenowego [14] (Rys. 10). Oczekiwano, że obecność podstawników w tych peryferyjnych miejscach nie powinna wpłynąć na selektywność reakcji, a tylko na rozpuszczalność liganda a w konsekwencji także katalizatora w cieczy jonowej.



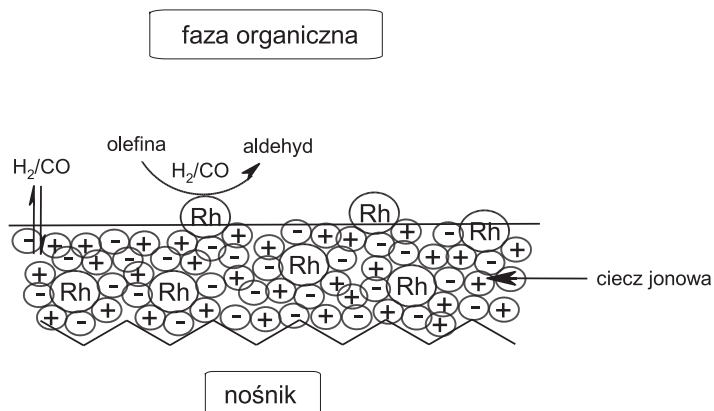
Rysunek 10. Difosfina typu xantphos z grupami imidazoliowymi.

Figure 10. Xantphos substituted with imidazolium groups.

Te przewidywania okazały się słuszne i w reakcji hydroformylacji 1-oktenu otrzymano wartość *n/izo* na poziomie 38–55 w siedmiu kolejnych cyklach katalitycznych przeprowadzonych w [bmim][PF₆]. Ponadto, analiza ICP nie wykazała obecności ani rodu ani fosforu we frakcjach aldehydowych. Szczegółowe badania doprowadziły do określenia optymalnych warunków tej reakcji, przy czym okazało się, że korzystne jest niskie stężenie katalizatora, 1,7 mM, a najlepszą cieczą jonową jest [bmim][PF₆] [14]. W tym miejscu warto zauważyć, że do projektowania ligandów fosforowych przeznaczonych do reakcji hydroformylacji w środowisku cieczy jonowych często wykorzystuje się wcześniejsze wnioski wynikające z badań hydroformylacji w rozpuszczalnikach organicznych. Szczególnie obiecujące są tutaj fosfiny zawierające fragment ksantenowy, szeroko badane szczególnie z zespołu prof. van Leewena, które użyte wraz z prekursorem rodowym pozwalają na otrzymanie selektywności *n/izo* nawet powyżej 50. Nic więc dziwnego, że poszukując ligandów do reakcji hydroformylacji w cieczach jonowych próbuje się wykorzystać te najlepsze ligandy wprowadzając do nich podstawniki jonowe. Spośród możliwych grup jonowych logicznym wyborem są z kolei grupy imidazoliowe, które powinny ułatwiać rozpuszczenie fosfiny w cieczach jonowych.

2. REAKCJE HYDROFORMYLACJI W UKŁADACH TYPU SILP (ANG. SUPPORTED IONIC LIQUID PHASE)

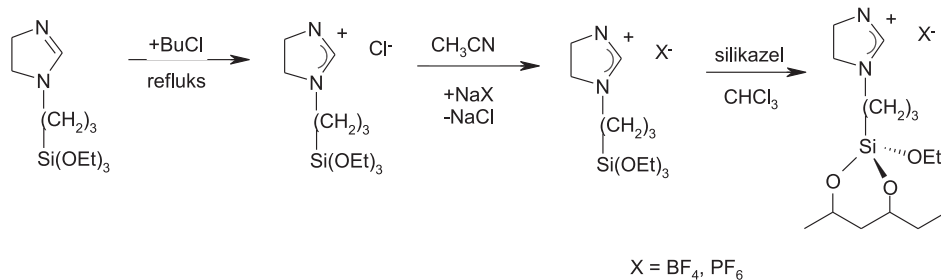
W 2002 r. Mehnert zaproponował nową koncepcję prowadzenia reakcji hydroformylacji nazwaną SILC (ang. *supported ionic liquid catalysis*) [15]. Sposób ten, przedstawiony schematycznie na Rysunku 11 polega na użyciu zmodyfikowanego nośnika pokrytego monowarstwą związanych kowalencyjnie fragmentów cieczy jonowej. Jeśli taki nośnik zostanie następnie potraktowany cieczą jonową kolejne cząsteczki układają się na powierzchni tworząc warstwę, w której może się rozpuścić katalizator homogeniczny. Mimo, że w reakcji katalitycznej bierze udział nośnik, katalizator rozpuszczony w warstwie cieczy jonowej ma właściwości katalizatora homogenicznego.



Rysunek 11. Reakcja hydroformylacji z katalizatorem w fazie naniesionej cieczy jonowej.

Figure 11. Supported ionic liquid catalysis in hydroformylation.

Przykładowa modyfikacja powierzchni krzemionki została przedstawiona na Rysunku 12. Do otrzymania cieczy jonowej, chlorku 1-butylo-3-(3-trietoksy-sililopropylo)-4,5-dihydroimidazoliowego wykorzystano tutaj reakcję odpowiednio podstawionego 4,5-dihydroimidazolu z 1-chlorobutanem [15]. Poprzez wymianę anionu chlorkowego uzyskano pochodne z anionami BF_4^- i PF_6^- , które poddano następnie reakcji z silikazelem otrzymując podstawienie ok. 35% grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki. Tak przygotowany materiał wykorzystano do immobilizacji katalizatora rodowego, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ z fosfinami sulfonowanymi oraz cieczami jonowymi $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ i $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$. Mimo, że w hydroformylacji 1-heksenu otrzymano niższe wydajności aldehydów niż w układzie homogenicznym, zaletą tego nowego sposobu prowadzenia reakcji był lepszy rozdział produktów od katalizatora, a wymywanie rodu do fazy organicznej określono na poziomie od 0,07 mmol do 2,1 mmol.



Rysunek 12. Synteza nośnika o powierzchni funkcjonalizowanej cieczą jonową.

Figure 12. Synthesis of the support anchored with ionic liquid.

Kataliza typu SILP (ang. *supported ionic liquid phase*) może znaleźć zastosowanie w reaktorze przeznaczonym do prowadzenia reakcji w sposób ciągły. Ważną

cechą katalizatorów tego typu jest obecność cieczy jonowej o dużej polarności i niskiej lotności, co jest istotną różnicą w stosunku do układów SAP (ang. *supported aqueous phase*) [16]. Ponadto, dobra dyspersja cieczy jonowej jako i katalizatora, sprzyja efektywnemu wykorzystaniu cieczy jonowej jako i katalizatora, który jest zwykle dość kosztownym związkiem. Mimo licznych zalet układy typu SILP mogą być stosowane przede wszystkim do reakcji w fazie gazowej. Jest to związane z wymywaniem katalizatora w reakcjach prowadzonych w fazie ciekłej, gdzie nawet niewielka rozpuszczalność cieczy jonowej w fazie substratów i reagentów może spowodować usunięcie katalizatora z nośnika.

Rodowe katalizatory typu SILP z ligandami fosforowymi immobilizowano na różnych nośnikach, np. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o powierzchniach właściwych od 100 do 309 m^2/g [16]. Najlepsze wyniki w hydroformylacji propenu uzyskano z katalizatorem naniesionym na TiO_2 o największej powierzchni właściwej, który nie ulegał dezaktywacji w ciągu 55 h. Te badania pozwoliły zauważyć, że nośniki o małej objętości porów i małej powierzchni właściwej, np. Al_2O_3 czy ZrO_2 , umożliwiają otrzymanie mniej aktywnych katalizatorów. Kolejną ważną obserwacją dotyczyła wpływu fosfiny, który badano dla serii katalizatorów SILP naniesionych na SiO_2 . Zbadano trzy ligandy, mono- i difosfinowe i otrzymano 47–74% aldehydu liniowego przy zastosowaniu monofosfin i aż 94–96% kiedy użyto sulfonowaną difosfinę Xantphos. Zwiększanie stężenia fosfiny powodowało obniżenie aktywności i wzrost selektywności wyrażonej jako *n/izo*. Optymalny nadmiar liganda w stosunku do rodu określono na $L/\text{Rh} = 10$. Wraz ze wzrostem stężenia cieczy jonowej ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$), aktywność katalityczna obniżała się, co można skorelować ze zmniejszaniem objętości porów nośnika przy zwiększaniu ilości cieczy jonowej. Natomiast rodzaj cieczy nie wpływał znacząco na wyniki katalityczne i podobne wydajności reakcji uzyskano z $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ oraz z $[\text{bmim}][\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{O-SO}_3]$. W efekcie przeprowadzonych badań wykazano, że katalizator rodowy z fosfiną sulfonowaną Xantphos naniesiony na krzemionkę jest trwały i może być stosowany do hydroformylacji propenu w czasie ponad 200 h bez straty aktywności [16].

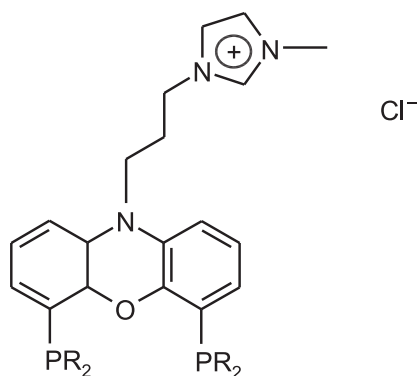
W dalszych badaniach pokazano, że ten sam katalizator można zastosować w procesie ciągłym hydroformylacji 1-butenu, przy czym wyniki były nawet lepsze niż w hydroformylacji propenu [17].

W procesie ciągłej hydroformylacji mieszaniny olefin C_4 zastosowano podstawiony ligand di-fosforanowy z katalizatorem rodowym typu SILP zawierającym ciecz jonową $[\text{emim}][\text{NTf}_2]$ (emim = kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy). Dodatkowo układ katalityczny zmodyfikowano dodatkiem związku wychytującego ślady wody (BTPS), (BTPS = bis(2,2,6,6-tetrametylo-4-piperydylo)sebacynian) co pozwoliło utrzymać stałą aktywność katalizatora w ciągu ponad 30 dni [18].

Ciągły proces hydroformylacji 1-oktenu został przedstawiony przez Cole-Hamiltona. W układzie tym zastosowano katalizator typu SILP w kombinacji z nadkrytycznym CO_2 (scCO_2), użytym do transportu gazów reakcyjnych [19]. Katalizator był zbudowany z $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ i cieczy jonowych $[\text{prmim}][\text{Ph}_2\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$

(prnim = kation 1-propylo-3-metyloimidazoliowy) oraz [octmim][NTf₂] (octmim = kation 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy) naniesionych na krzemionkę. Typowa wartość *n/izo* wynosiła ok. 3. Co ciekawe, wyniki katalityczne nie zależały praktycznie od ilości cieczy jonowej naniesionej na nośnik i blisko 100% konwersję uzyskano w obecności zarówno 14 jak i 44% cieczy jonowej. Głównym czynnikiem wpływającym na szybkość reakcji okazała się szybkość przepływu substratów. Katalizator był stabilny przez 40 h, zachowując stałą aktywność TOF 500 h⁻¹. Co ważne, scCO₂ spełniał w tym układzie bardzo pozytywną rolę, ponieważ umożliwił oddzielenie od katalizatora wszystkich produktów reakcji, także produktów kondensacji aldolowej.

Udoskonalenie tego układu tak, aby uzyskać wyższą selektywność *n/izo*, czyli zwiększyć wydajność *n*-aldehydu, było przedmiotem dalszych badań [20]. Pozytywny efekt, czyli wzrost wartości *n/izo* do ok. 40, uzyskano w wyniku zastosowania liganda typu Nixantphos, podstawionego grupą imidazoliową (Rys. 13).



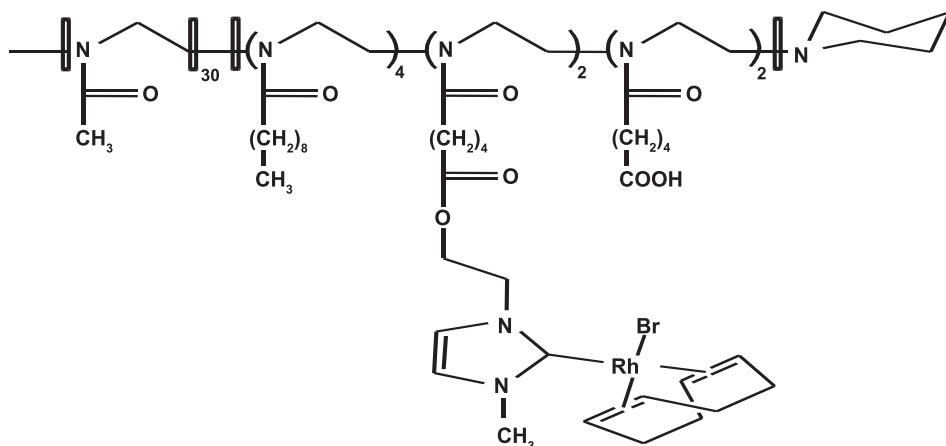
Rysunek 13. Ligand typu nixantphos z grupą imidazoliową.
Figure 13. Nixantphos ligand with imidazolium tag.

W trakcie badań zaobserwowano obniżenie aktywności układu wskutek działania śladów tlenu, jednak dodatek fosfiny w formie cieczy jonowej, [prnim][TPPMS] (TPPMS = monosulfonowana trifenylofosfina) znakomicie przedłużył trwałość katalizatora. Wprawdzie w obecności obu fosfin selektywność *n/izo* wynosiła ok. 16, ale układ był trwały i aktywny przez 30 h. Ze względu na trwałość a także selektywność i aktywność przedstawiony układ może być atrakcyjny do zastosowania przemysłowego w hydroformylacji wyższych olefin.

3. IMMOBILIZOWANE KOMPLEKSY KARBENOWE

Oprócz katalizatorów typu SILP w reakcji hydroformylacji zastosowano także katalizatory immobilizowane na funkcjonalizowanych nośnikach polimerowych.

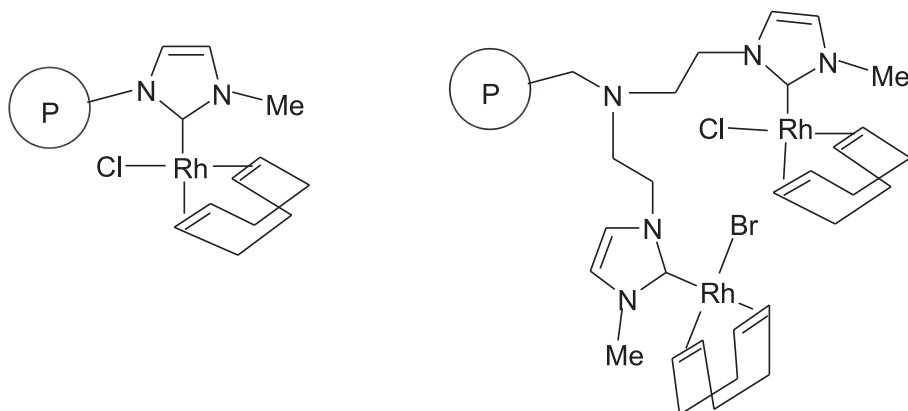
Kompleks rodu immobilizowano na rozpuszczalnym w wodzie polimerze funkcjonalizowanym grupami karboksylowymi [21]. Do wiązania z nośnikiem wykorzystano reakcję estryfikacji grup karboksylowych grupami hydroksylowymi w ligandzie karbenowym (Rys. 14). Tak otrzymany katalizator użyto do hydroformylacji 1-oktenu w układzie dwufazowym, z wodą jako fazą zawierającą katalizator. Po zakończeniu reakcji fazę organiczną oddzielono przez dekantację, a katalizator użyto ponownie z nową porcją 1-oktenu. Reakcję powtórzono czterokrotnie uzyskując maksymalną wartość TOF 2360 h⁻¹. Straty rodu podczas recyklingu oszacowano na ok. 2,7%.



Rysunek 14. Katalizator związany polimerem rozpuszczalnym w wodzie.

Figure 14. Rhodium catalysts bonded to the water soluble polymer.

Karbenowe kompleksy rodu immobilizowane na żywicy Merrifielda zastosowano w hydroformylacji 1-heksenu bez rozpuszczalnika [22] (Rys. 15). Najlepsze wyniki uzyskano kiedy katalizatory te stosowano z dodatkiem P(OPh)₃ lub P(OCH₂CF₃)₃. Selektywność *n/izo* wynosiła wtedy ponad 7, a TOF do 1400 h⁻¹. Katalizatory były trwałe i można było je stosować kilkakrotnie, chociaż dla zachowania wysokiej aktywności i selektywności konieczne było dodawanie w każdym cyklu nowej porcji liganda fosforowego.



Rysunek 15. Karbenowe katalizatory rodowe immobilizowane na polimerach.
Figure 15. Rh(I) – carbene catalysts immobilized on polymers.

PODSUMOWANIE

Badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych w reakcji hydroformylacji doprowadziły do opracowania układów, które spełniają wymagania stawiane procesom przemysłowym. Szczególnie obiecujące wydaje się połączenie w tych układach cieczy jonowych jako fazy zawierającej katalizator z scCO_2 jako fazą transportującą substraty i produkty organiczne. W tej wersji proces może znaleźć zastosowanie do hydroformylacji zarówno krótszych jak i dłuższych olefin. Dotychczasowe technologie, w tym technologia Ruhrchemie-Rhone-Poulenc, nie są stosowane w instalacjach przemysłowych dla olefin dłuższych niż C_4 . Ciecze jonowe są atrakcyjne przede wszystkim ze względu na znikomą lotność, co sprawia, że nie powodują zanieczyszczenia atmosfery w odróżnieniu od większości rozpuszczalników organicznych. Problemem pozostaje opracowanie wydajnych i bezpiecznych sposobów wytwarzania cieczy jonowych a także poznania ich ewentualnej toksyczności w środowisku. Zagadnienia te są przedmiotem intensywnych badań w wielu zespołach na świecie i można oczekiwać, że wkrótce ewentualne zagrożenia związane z cieczami jonowymi będą dobrze poznane.

Warto także zwrócić uwagę na fakt, że ciecze jonowe nie są obojętnymi rozpuszczalnikami, a wręcz przeciwnie, mogą reagować ze składnikami układu katalitycznego, w tym także z katalizatorem. Najbardziej reaktywne są sole imidazoliowe, które w reakcji ze związkami metali mogą tworzyć kompleksy karbenowe. Reaktywność kompleksów metali z karbenami *N*-heterocyklicznymi jest przedmiotem intensywnych badań w ostatnich latach, co już zaowocowało odkryciem nowych, aktywnych i selektywnych katalizatorów, także dla reakcji hydroformylacji.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] a) *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, B. Cornils, W.A. Herrmann Eds. Vol. 1, p. 27, VCH Weinheim, 1996; b) B. Cornils [w:] *New Syntheses with Carbon Monoxide*, J. Falbe Ed., Springer Berlin, 1980; c) *Rhodium Catalysed Hydroformylation*, P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver Eds. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000; d) I. Thatchenko [w:] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, A.G.F. Stone, W.E. Abel, Eds., Pergamon Oxford, 1982; e) W.G. Parshall, S.D. Ittel, *Homogenous Catalysis: The Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992; f) *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes*, Ed. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis, PSC Publishing, 2006; g) *Homogeneous Catalysis. Mechanisms and Industrial Application*, S. Bhaduri, D. Mukesh, Wiley-Interscience, 2000; h) *Transition Metals for Organic Synthesis. Building Blocks and Fine Chemicals*, Ed.: M. Beller, C. Bolm, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; i) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **104**, 17; j) A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 883; k) B. Breit, W. Seiche, *Synthesis*, 2001, 1.
- [2] F. Hebrard, P. Kalck, *Chem. Rev.*, 2008, **109**, 4272.
- [3] a) D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 3133; b) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2660; c) C.K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2753.
- [4] a) M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1474; b) S. Lee, *Chem. Commun.*, 2006, 1049; c) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **182**, 419; d) P. Wasserscheid, T. Welton Eds., *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA, Weinheim, 2003; e) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 3772; f) S. Chowdhury, R.S. Mohan, J.L. Scott, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2263; g) N.V. Plechhova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123; h) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morran, *Appl. Catal. A: General*, 2010, **373**, 1.
- [5] F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.*, 2001, 1360.
- [6] a) Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech*, 1995, **25**, 26; b) Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier-Bourbigou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2698.
- [7] C.C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics*, 2000, **19**, 3818.
- [8] P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fischer, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 3116.
- [9] J. Dupont, S.M. Silva, R.F. de Souza, *Catal. Lett.*, 2001, **77**, 131.
- [10] J.D. Scholten, J. Dupont, *Organometallics*, 2008, **27**, 4439.
- [11] a) J.M. Praetorius, C.M. Crudden, *Dalton Trans.*, 2008, 4079; b) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S.P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612; c) A.S. Veige, *Polyhedron*, 2008, **27**, 3177; d) W. Gil, A.M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 473.
- [12] C. Deng, G. Ou, J. She, Y. Yuan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **270**, 76.
- [13] K.W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **175**, 285.
- [14] R.P.J. Bronger, S.M. Silva, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Dalton Trans.*, 2004, 1590.
- [15] C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12932.
- [16] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Chem.*, 2006, 695.
- [17] M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 425.
- [18] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 4492.

- [19] U. Hintermair, G. Zhao, C.C. Santini, M.J. Muldoon, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, 2007, 1462.
- [20] T.E. Kunene, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1476.
- [21] M.T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics*, 2004, **23**, 4817.
- [22] W. Gil, K. Boczoń, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, E. Garia-Verdugo, S.V. Luis, V. Sans, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **309**, 131.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 października 2011

**RECEPTORY MOLEKULARNE.
OD CZĄSTECZKI RECEPTORA
DO FUNKCJONALNEGO MATERIAŁU**

**MOLECULAR RECEPTORS.
FROM RECEPTOR MOLECULES TO FUNCTIONAL
MATERIALS**

Grzegorz Schroeder

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: schroede@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Kwasy boronowe jako receptory cukrów

2. 2,2':6,2"-Terpirydyna jako receptor jonów metali

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



prof. zw. dr hab. Grzegorz Schroeder jest absolwentem chemii na Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie kieruje Zakładem Chemii Supramolekularnej na Wydziale Chemii UAM. Jest autorem ponad trzystu siedemdziesięciu prac naukowych, w tym dwunastu monografii z zakresu: syntezy związków biologicznie aktywnych, chemii supramolekularnej, chemii i ochrony środowiska, spektroskopii NMR, FTIR, spektrometrii mas (ESI, MALDI), kinetyki w roztworach oraz procesów przemysłowych. Od wielu lat współpracuje z fir-

mami zajmującymi się gospodarką odpadami chemicznymi i przemysłowymi.

ABSTRACT

The getting knowledge of the methods of chemical compounds synthesis on the planned construction site, both in terms of arrangement of atoms and functional groups, as well as spatial structure, allowed to obtain a number of new molecular receptor systems that are capable to creating host-guest complexes. The paper will present the way of the proceedings from molecular receptor to new material with this receptor, so in other words from individual molecules to the new material with specific and previously planned properties. This process is presented for two types of molecules: aryloboronic acids and terpyridine.

The ability for rapid and reversible formation of boronic acids, esters of 1,2- and 1,3-diols resulted in that these compounds were used for the synthesis of sugar receptors and consequently to build the new generation of the sensors of sugars.

2,2':6,2'-Terpyridine is ligand, that in solution forms complexes with most transition metal ions. This compound is used for the synthesis of functional polymers, dendrymers and fluorescent sensors of ions.

The presentation of the applicability of molecular receptors in the preparation of new functional materials promotes the new approach to the work of chemists. The basic research in which we define the properties of individual molecules and molecular receptors can be the beginning of the application of these compounds in the material chemistry. Additionally it can lead to the synthesis of the new materials with the specific properties or the selective construction of the measuring systems.

The process from the molecule that is characterized by well-studied properties to modern material chemistry is limited only by the imagination of chemists and by the demand for new organic materials in the industry and by the new generation of the selective measurement systems.

Keywords: molecular receptor, functionalized materials, material chemistry, boronic acids, terpyridine

Słowa kluczowe: receptory molekularne, chemia materiałowa, funkcjonalizowane materiały, kwasy boronowe, terpirydyna

WPROWADZENIE

Opanowanie metod syntezy związków chemicznych o zaplanowanej budowie, zarówno pod względem rozmieszczenia atomów, grup funkcyjnych, jak również strukturze przestrzennej umożliwiło otrzymanie szeregu nowych układów zdolnych do tworzenia kompleksów gość–gospodarz [1–4]. Związki selektywnie oddziaływujące bez tworzenia wiązań kowalencyjnych z innymi cząsteczkami nazywany syntetycznymi lub chemicznymi receptorami molekularnymi. Ta duża grupa celowo otrzymywanych związków chemicznych, o założonych właściwościach jest obecnie w centrum uwagi głównie chemików, fizyków i biologów. Opracowanie metod syntezy receptorów molekularnych umożliwiło nie tylko otrzymanie „inteligentnych” cząsteczek ale również doprowadziło do zrewolucjonizowania tradycyjnych metod syntezy i analizy chemicznej [5–8]. Ponieważ oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gościa i gospodarza odbywać mogą się na poziomie pojedynczych cząsteczek, receptory molekularne znalazły szerokie zastosowanie w nanotechnologii. Praktyczne zastosowanie wiedzy z zakresu chemii supramolekularnej o kompleksach gość–gospodarz doprowadziło nie tylko do konstrukcji miniaturowych układów pomiarowych ale również umożliwiło budowę pierwszych nanorobotów [9, 10].

W ostatnich latach w pracy chemika nastąpiło przewartościowanie kolejności postępowania podczas syntezy nowych związków chemicznych. Dotychczas za priorytetowe uznawano możliwość otrzymania nowego związku chemicznego a następnie poszukiwano dla niego potencjalnego zastosowania. W nowej filozofii postępowania chemików odpowiadamy na pytanie: jakie właściwości fizyczne i chemiczne ma posiadać nowy związek chemiczny i jaką powinien posiadać strukturę, aby spełniał zaplanowane przez nas na drodze modelowania funkcje, a następnie odpowiadamy na pytanie: jak można go otrzymać oraz określamy budżet potrzebny do realizacji tego zadania. W tą drogę postępowania nowoczesnej chemii doskonale wpisują się prace nad receptorami molekularnymi. Na drodze klasycznej syntezy chemicznej otrzymujemy receptory, które następnie wykorzystujemy do otrzymania nowych funkcjonalnych materiałów, posiadających zaplanowane właściwości [11–13].

Receptory molekularne można podzielić w zależności od budowy na kilka rodzajów:

1. receptory wiążące cząsteczki gościa (analitu) wiązaniem kowalencyjnym;
2. receptory akceptorowe, posiadające w swojej budowie wolne pary elektronowe, tworzące wiązanie donorowo-akceptorowe z donorowymi cząsteczkami gościa (analitu);
3. receptory donorowe, posiadające w swojej budowie podstawniki zdolne do przyłączenia wolnej pary elektronowej, tworzące wiązanie donorowo-akceptorowe z cząsteczkami gościa (analitu) posiadającymi wolne pary elektronowe;

4. receptory posiadające niepolarne podstawniki tworzące słabe wiązania hydrofobowe z niepolarnymi cząsteczkami gościa (analitu);
5. receptory wiążące cząsteczki gościa (analitu) wiązaniem wodorowym;
6. receptory jonowe, tworzące wiązania jonowe z kationami, anionami, solami;
7. receptory wiążące cząsteczki gościa (analitu) na zasadzie dopasowania przestrzennego reagentów w kompleksie gość–gospodarz.

Zaproponowany podział receptorów molekularnych ze względu na naturę wiązania chemicznego utworzonego pomiędzy cząsteczkami gościa i gospodarza nie uwzględnia budowy przestrzennej receptorów molekularnych, każdy z nich może być otrzymany jako układ o budowie liniowej, płaskiej, w wymiarze 2D lub 3D. Ma to decydujące znaczenie w przypadku syntezy układów o wysokiej selektywności w stosunku do cząsteczek gościa (analitu).

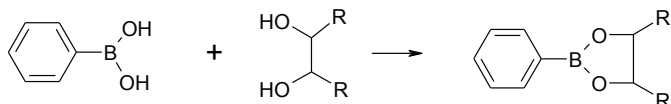
W jednej publikacji czy podręczniku akademickim nie sposób obecnie scharakteryzować wszystkich receptorów molekularnych i otrzymanych na ich bazie nowych materiałów. W pracy przedstawiona zostanie droga postępowania od receptora molekularnego do materiału zawierającego ten receptor, czyli filozofia od pojedynczej molekuly do nowego materiału o określonych i wcześniej zaplanowanych właściwościach.

1. KWASY BORONOWE JAKO RECEPTORY CUKRÓW

Oznaczanie zawartości cukru we krwi naszych organizmów jest niezmiernie istotne w ocenie stanu zdrowia. Jego stężenie nie tylko informuje o pracy wielu narządów naszego organizmu, ale również jest ważnym czynnikiem wskazującym na stany chorobowe. Poziom cukru we krwi jest tak istotnym markerem dla zdrowia i życia ludzi, że zaistniała potrzeba konstrukcji szybkich, prostych urządzeń do oznaczania zawartości tego składnika, które może wykonać każdy pacjent ponosząc stosunkowo niewielkie koszty. Takie przenośne urządzenia diagnostyczne służące do pomiaru i bieżącego odczytu poziomu glukozy we krwi, pobieranej zwykle z opuszki palca zostały skonstruowane i są w powszechnym użytku pod nazwą glukometru. Zasada działania tego typu aparatów jest bardzo podobna – po naniesieniu krwi na pasek testowy zachodzi reakcja chemiczna między glukozą, a odczynnikiem umieszczonym w pasku, a następnie efekt tej reakcji jest oznaczany a wynik podawany w formie komunikatu wyświetlanego na ekranie miniaturowego aparatu. Glukometry dokonują pomiaru cukru we krwi na zasadzie fotometrycznej (reflektometrycznej) lub biosensorycznej. W metodzie fotometrycznej glukoza reaguje z enzymem i barwnikiem na pasku, Natężenie barwy powstałej w wyniku tej reakcji zależne jest od stężenia glukozy. Emitowane z aparatu światło ulega na pasku odbiciu, a wiązka światła odbitego jest mierzona przez detektor. W aparatach, w których zastosowano metodę biosensoryczną do oznaczania cukru każdy pasek pomiarowy posiada wbudowane elektrody. Po nałożeniu krwi na pasek zachodzi reakcja che-

miczna, która powoduje powstanie prądu elektrycznego. Aparat mierząc natężenie prądu, proporcjonalne do stężenia glukozy, podaje wartość poziomu cukru we krwi na wbudowanym wyświetlaczu [14].

Zdolność do szybkiego i odwracalnego tworzenia przez kwasy boronowe estrów z 1,2- i 1,3-diolami zadecydowała, że związki te wykorzystano do syntezy receptorów cukrów a w konsekwencji do budowy nowej generacji sensorów cukrów. Reakcja kwasów boronowych z diolami została opisana już w 1954 r. (Schemat 1) [15].

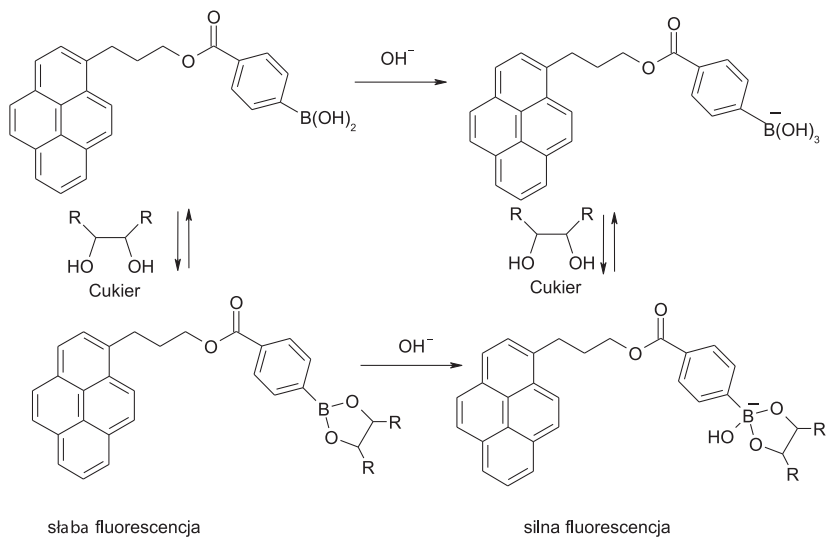


Schemat 1. Równanie reakcja 1,2-diolu z kwasem boronowym.
Scheme 1. The reaction scheme of 1,2-diols with boronic acid.

W 1959 r. Lorand i Edwards [16] podali wartości stałych równowagi tworzenia estrów przez kwas fenyloboronowy z różnymi cukrami. Stwierdzili oni, że cykliczne *cis*-diole, a więc związki zawierające układy grup OH występujące w cukrach, tworzą trwalsze cykliczne estry niż diole łańcuchowe i cykliczne *trans*-diole. Od tego momentu kwasy boronowe $\text{RB}(\text{OH})_2$ stały się bardzo ważną grupą receptorów dla cukrów. Budowa cząsteczki receptora zawierającego jedną lub wiele grup kwasowych $-\text{B}(\text{OH})_2$, ich przestrzenne ułożenie w powiązaniu z obecnością innych grup funkcyjnych pozwala na selektywne wiązanie jednego cukru i skonstruowanie sensorów chemicznych czułych i selektywnych w stosunku do wybranego cukru.

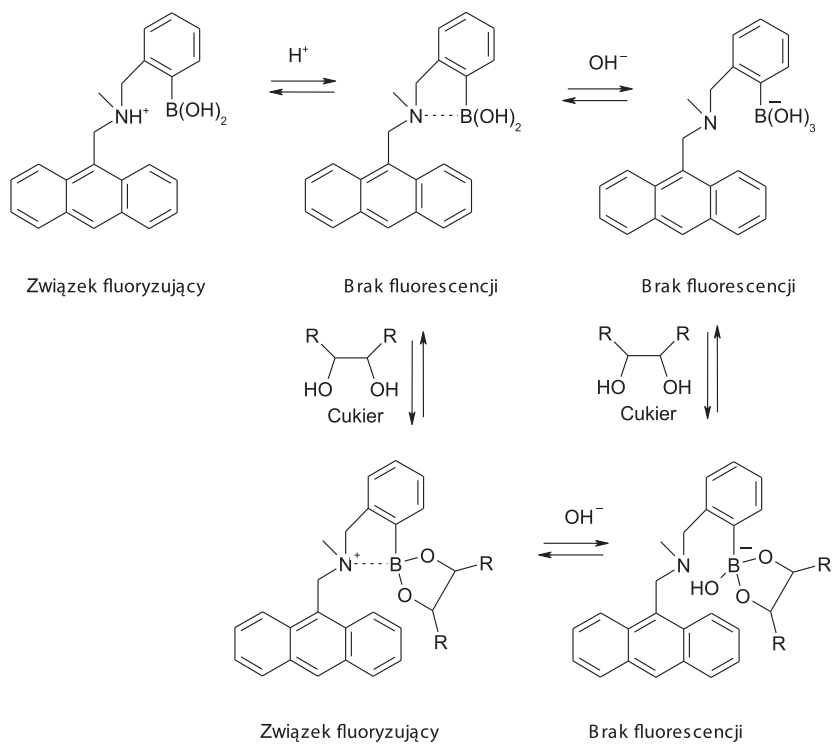
Corocznie ukazują się dziesiątki prac oryginalnych jak i przeglądowych poświęconych tej tematyce [17–22].

Od momentu stwierdzenia, że kwasy boronowe są receptorami cukrów rozpoczęto badania nad ich funkcjonalizacją w celu otrzymania nowych układów o praktycznym zastosowaniu [23, 24]. Jednym z pierwszych rozwiązań było wbudowanie do cząsteczki kwasu boronowego podstawnika silnie fluoryzującego [24]. Wygaszenie lub wzmocnienie fluorescencji w momencie reakcji z cukrem daje natychmiastową informację o obecności i stężeniu analitu w układzie. Umieszczenie tego typu związków w formie tatuaży na powierzchni skóry może informować poprzez zmianę barwy o stężeniu cukru w organizmie. Kwasy boronowe używane jako fluorescencyjne receptory dla cukrów można podzielić na trzy główne grupy [20–26]. Pierwsza grupa to receptory PET (ang. *photoinduced electron transfer* – fotoindukowanego przeniesienia elektronów). Obejmuje ona związki z grupy skondensowanych węglowodorów wielopierścieniowych z podstawnikiem $\text{B}(\text{OH})_2$ oraz pochodne kwasu fenyloboronowego z podstawnikiem aminometylowym w pozycji *orto*. Ogólny mechanizm działania sensorów fluorescencyjnych dla tlenowych (Schemat 2) i aminowych (Schemat 3) pochodnych kwasów boronowych jest podobny i opiera się na zmianie intensywności fluorescencji proporcjonalnie do stężenia cukru.



Schemat 2. Mechanizm działania sensora fluorescencyjnego.

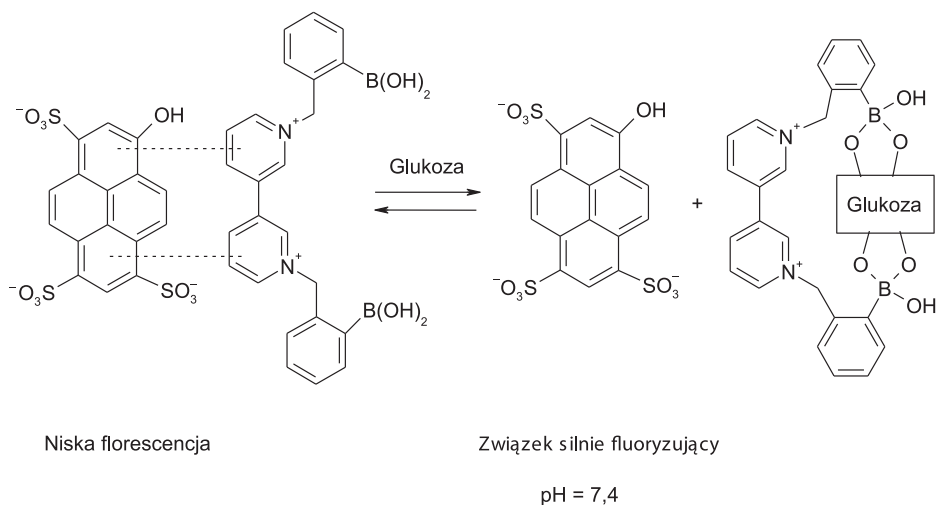
Scheme 2. The mechanism of fluorescent sensor operating.



Schemat 3. Mechanizm działania sensora fluorescencyjnego.

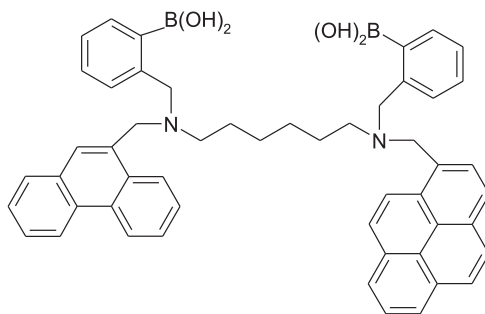
Scheme 3. The mechanism of fluorescent sensor operating.

Innym rozwiązaniem fluorescencyjnych receptorów są układy, w których intensywność fluorescencji zależy od stopnia dysocjacji reagentów wymuszonym tworzeniem kompleksu z cząsteczką glukozy [27]. Utworzenie kompleksu pomiędzy glukozą a jonową cząsteczką kwasu boronowego uwalnia silnie fluoryzujący jon tworzący pierwotnie niezdysonowaną sól (Schemat 4).



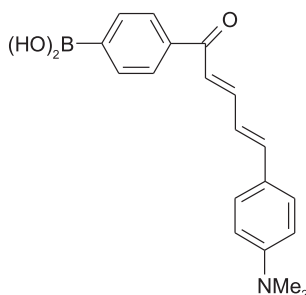
Schemat 4. Mechanizm działania jonowego sensora fluorescencyjnego.
 Schemc 4. The mechanism of fluorescent ionic sensor operating.

Drugą grupą receptorów cukrów opartych na kwasach boronowych są receptory FRET (ang. *fluorescence resonance energy transfer* – fluorescencyjnego rezonansowego przeniesienia energii) [28]. Są to kwasy diboronowe zawierające dwie różne grupy fluoroforowe (Schemat 5). Działanie tych receptorów polega na przeniesieniu energii stanu wzbudzonego od jednej grupy fluoroforowej pełniącej rolę donora do drugiej grupy pełniącej rolę akceptora energii. Proces ten jest możliwy tylko w wypadku utworzenia kompleksu z dwucukrem.



Schemat 5. Kwas diboronowy jako receptor FRET.
 Scheme 5. Diboronic acid as FRET receptor.

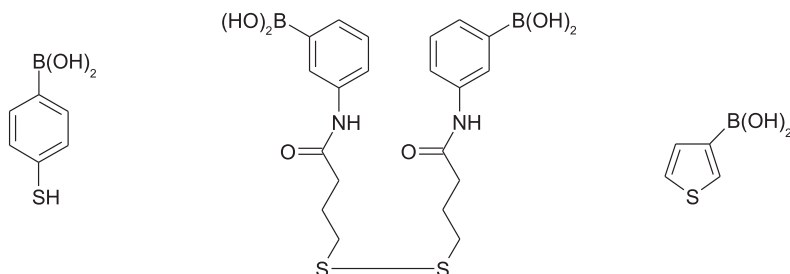
Trzecią grupę fluorescencyjnych receptorów cukrów stanowią receptory ICT (ang. *internal charge transfer* – wewnętrzne przeniesienie ładunku) [29]. Do tej grupy zaliczamy liniowe związki zawierające grupę $-B(OH)_2$ i grupy elektrodonorowe i elektroakceptorowe w tym samym fluoroforze (Schemat 6). Utworzenie kompleksu z 1,2-diolem (cukrem) powoduje istotne zmiany w widmie fluorescencji w odniesieniu do widma substratu.



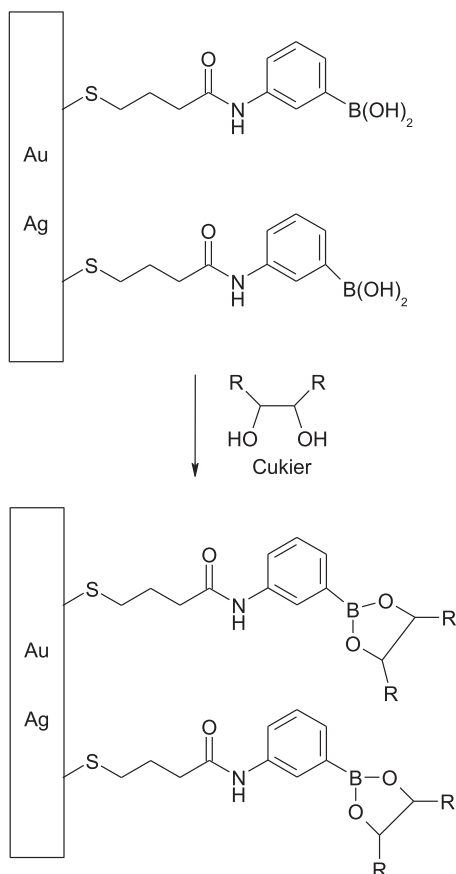
Schemat 6. Kwas boronowy jako receptor ICT.
Scheme 6. Boronic acid as ICT receptor.

Ten pierwszy kierunek funkcjonalizacji kwasów aryloboronowych pokazuje, że receptor molekularny jakim jest kwas boronowy $-B(OH)_2$ może być wykorzystany do otrzymywania układów sygnalizujących w czasie rzeczywistym obecność i stężenie cukrów (1,2-diolei) w roztworach.

Osadzenie na powierzchni metalu kwasów aryloboronowych otwiera nowe możliwości zastosowania tego typu receptora w analityce chemicznej cukrów. Tą drogą możemy uzyskiwać nową generację funkcjonalizowanych elektrod pomiarowych czułych na anality reagujące z osadzonym na powierzchni elektrody receptorem. Najczęściej funkcjonalizację elektrod w celu osadzenia kwasu boronowego przeprowadza się z zastosowaniem tioli, disiarczków lub pochodnych tiofenu (Schemat 6). Proces wiązania receptora z powierzchnią złota, srebra czy platyny może mieć charakter chemiczny z wykorzystaniem reakcji pomiędzy tiolem ($R-SH$) a atomami metalu powierzchni lub charakter fizyczny z wykorzystaniem pochodnych tiofenu (Schemat 7–9) [30, 31].

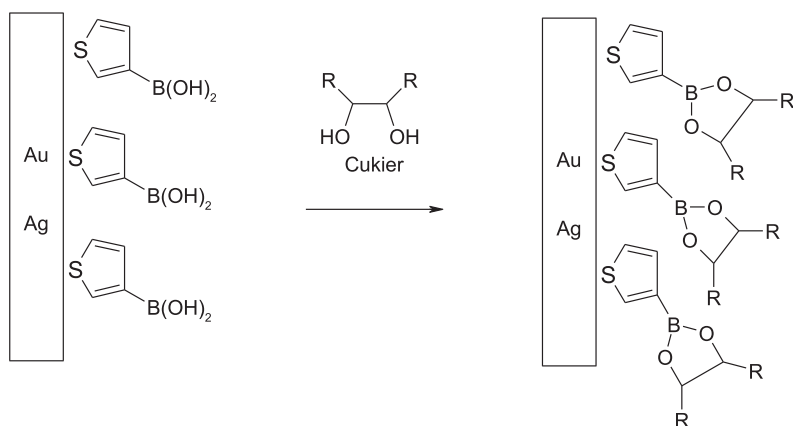


Schemat 7. Związki stosowane do funkcjonalizacji powierzchni złota.
Scheme 7. The compounds used for functionalization of gold surface.



Schemat 8. Schemat reakcja cukru z receptorem osadzonym na elektrodzie złotej.

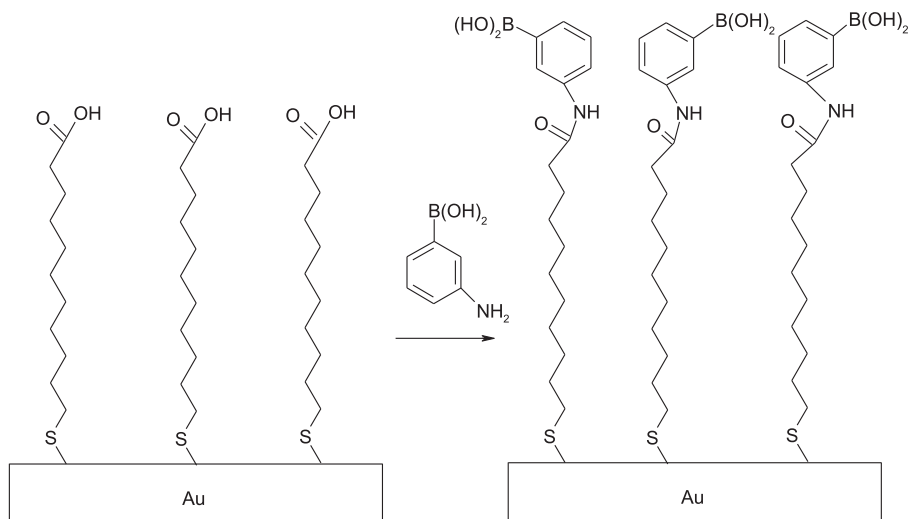
Scheme 8. The scheme of reaction of sugar with a receptor on the gold electrode.



Schemat 9. Równanie reakcja cukru z receptorem fizycznie osadzonym na elektrodzie złotej.

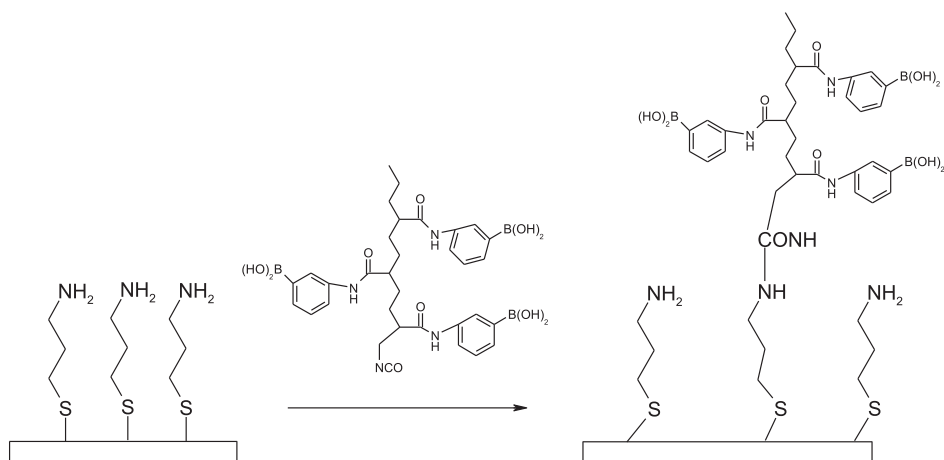
Scheme 9. The scheme reaction of sugar with a receptor physically deposited on the gold electrode.

W celu uzyskania labilnego układu pomiarowego, w którym receptor molekularny będzie oddalony od powierzchni elektrody o zdefiniowaną odległość, proces funkcjonalizacji elektrody przeprowadza się dwuetapowo nanosząc kolejno dwie monowarstwy [32–35]. Pierwszą tworzącą kowalencyjne wiązanie Au–S i posiadającą terminalną grupę funkcyjną zdolną do wydajnej i selektywnej reakcji z pochodnymi kwasu aryloboronowego oraz drugą zawierającą co najmniej jedną cząsteczkę kwasu aryloboronowego i tworzącą wiązanie chemiczne z pierwszą monowarstwą (Schemat 10 i 11).



Schemat 10. Wieloetapowy proces osadzania receptora na powierzchni elektrody.

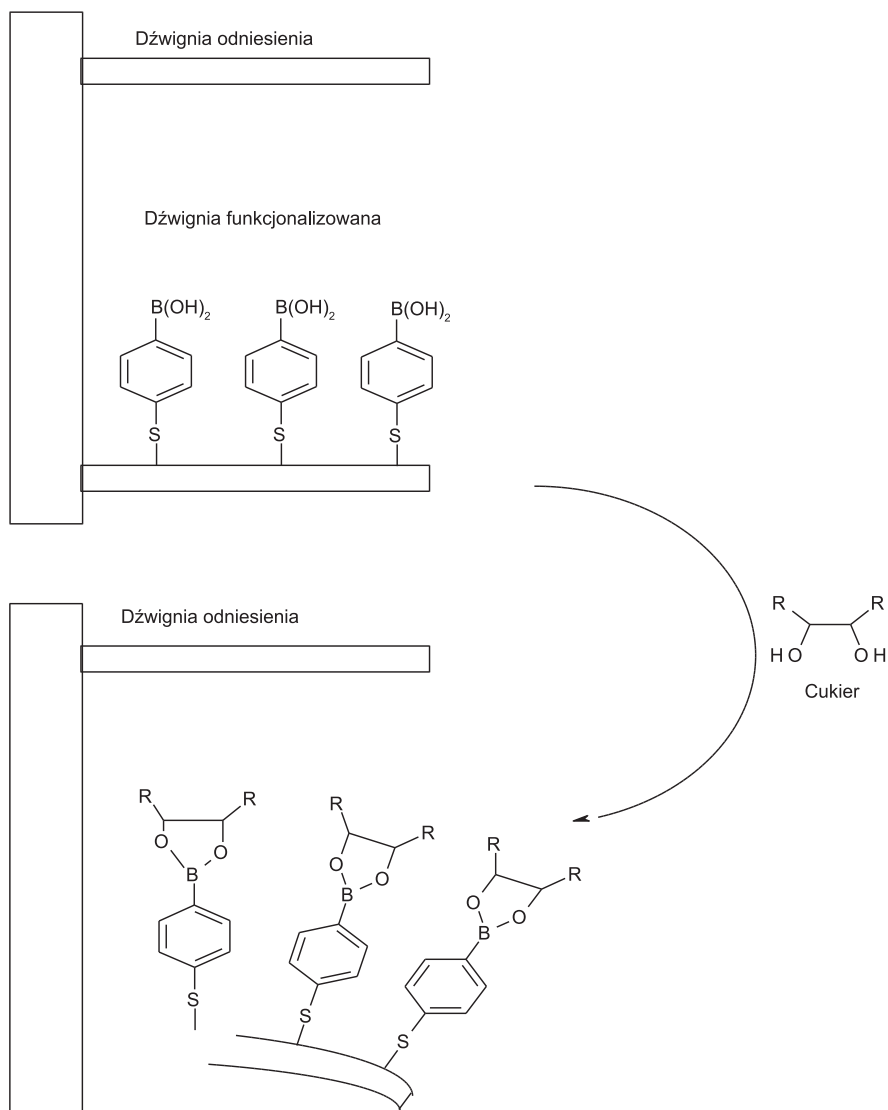
Scheme 10. Multistage process of receptor deposition on the surface electrode.



Schemat 11. Wieloetapowy proces osadzania polimeru z receptorem na powierzchni elektrody.

Scheme 11. Multistage process of polymer-receptor deposition on the surface electrode.

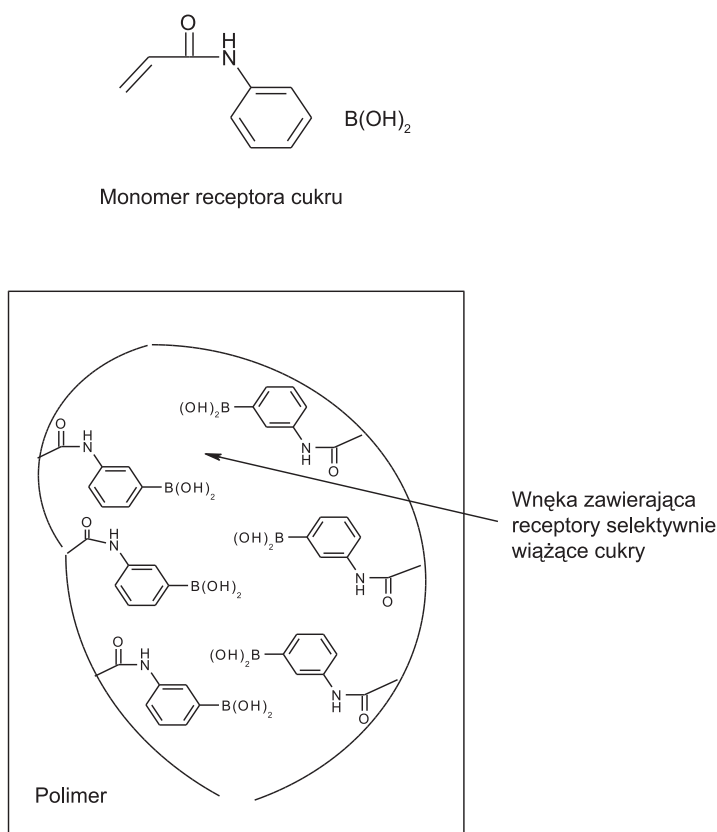
Kolejnym układem pomiarowym pozwalającym na detekcję cukrów z wykorzystaniem kwasów aryloboronowych są mikrorezonatory kwarcowe i mikrobalki [36–38]. Te sensory masowe znalazły zastosowanie w detekcji 1,2-dioli dzięki możliwości funkcjonalizacji powierzchni mikrorezonatora kwarcowego lub powierzchni złotej mikrobalki za pomocą tiolowych pochodnych kwasów aryloboronowych. Ugięcie funkcjonalizowanej receptorem mikrobalki lub zmiana częstości drgań rezonatora kwarcowego w roztworze cukru jest proporcjonalna do stężenia tego agalitu (Schemat 12).



Schemat 12. Mechanizm działania sensora masowego (mikrobalki) w detekcji cukrów.

Schemc 12. The mechanism of mass sensor (mikrobalans) operating in the detection of sugars.

Receptory wdrukowane w polimer (ang. *molecularly imprinted polymers*) są usieciowanymi polimerami zawierającymi wnęki dopasowane do kształtu i funkcji chemicznej wybranej cząsteczki [39, 40]. Otrzymuje się je w wyniku odwzorowania analitu (matrycy) tworzącego odwracalny kompleks z receptorem w polimerowej mieszaninie monomerów. Po procesie polimeryzacji analit jest usuwany z polimeru na drodze ekstrakcji. Otrzymany tą metodą materiał jest selektywny w stosunku do analitu zastosowanego jako matryca i znajduje zastosowanie przede wszystkim do produkcji selektywnych membran. Kwas winylobenzenoboronowy zastosowano jako receptor wdrukowany w polimer w celu wiązania cukrów (Schemat 13). Dobór cząsteczki zawierającej cukier, dwucukru lub diolu jako matrycy w procesie polimeryzacji pozwala na uzyskanie selektywnej membrany dla oznaczania tej matrycy w roztworze.

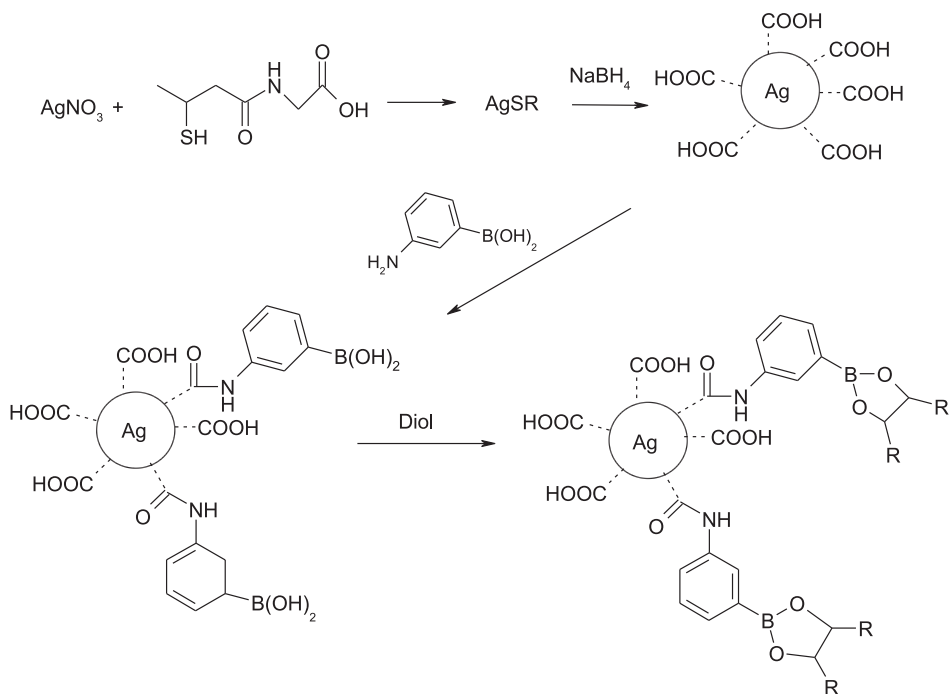


Schemat 13. Receptory wdrukowane w polimer.

Scheme 13. Molecularly imprinted polymers.

Proces funkcjonalizacji kwasami aryloboronowymi koloidu srebra, w celu uzyskania koloidalnego układu reagującego z cukrami przeprowadza się najczęściej dwuetapowo [41–43]. W pierwszym etapie wytwarza się koloid srebra w środowisku

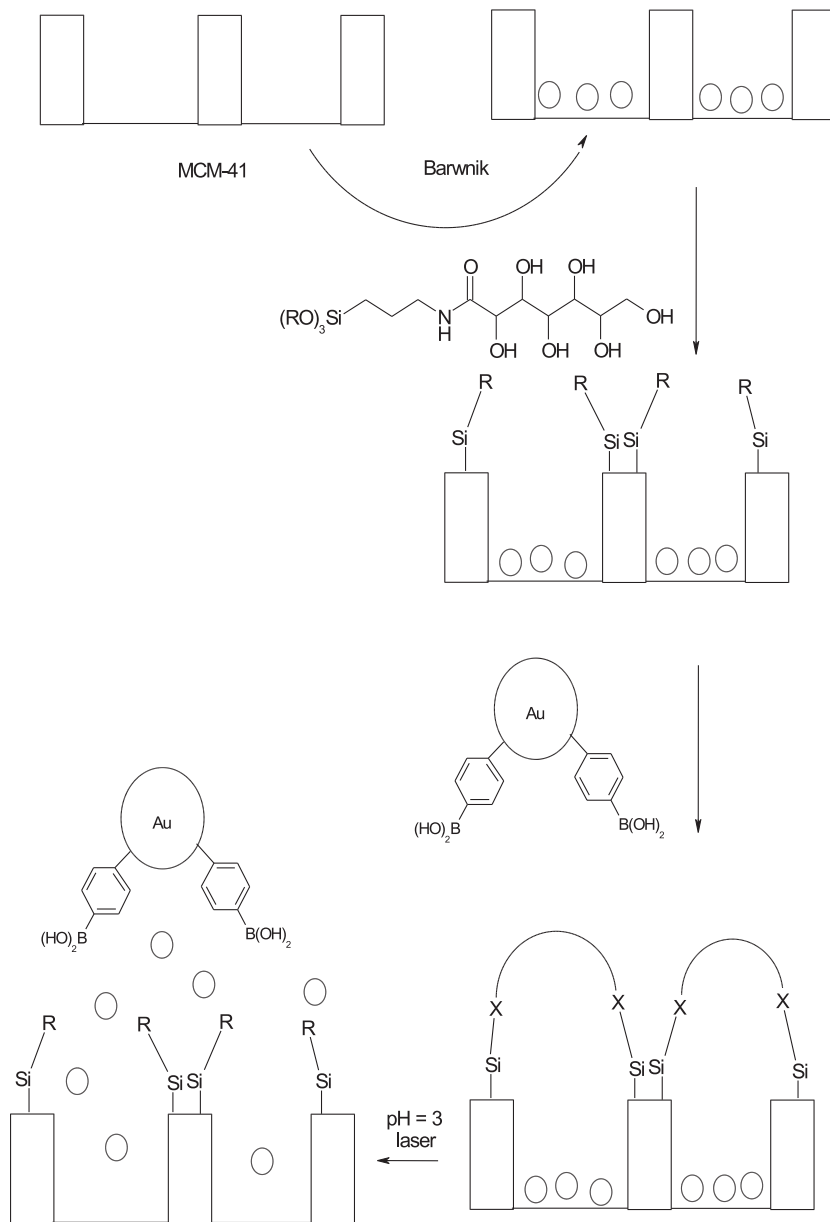
zawierającym tiolowe pochodne kwasu karboksylowego, a następnie w drugim etapie w klasycznej reakcji otrzymuje się amid tego kwasu stosując kwas aminobezoboronowy (Schemat 14).



Schema 14. Synteza koloidalnego układu zdolnego do wiązania cukrów.

Scheme 14. Synthesis of colloid binding sugars.

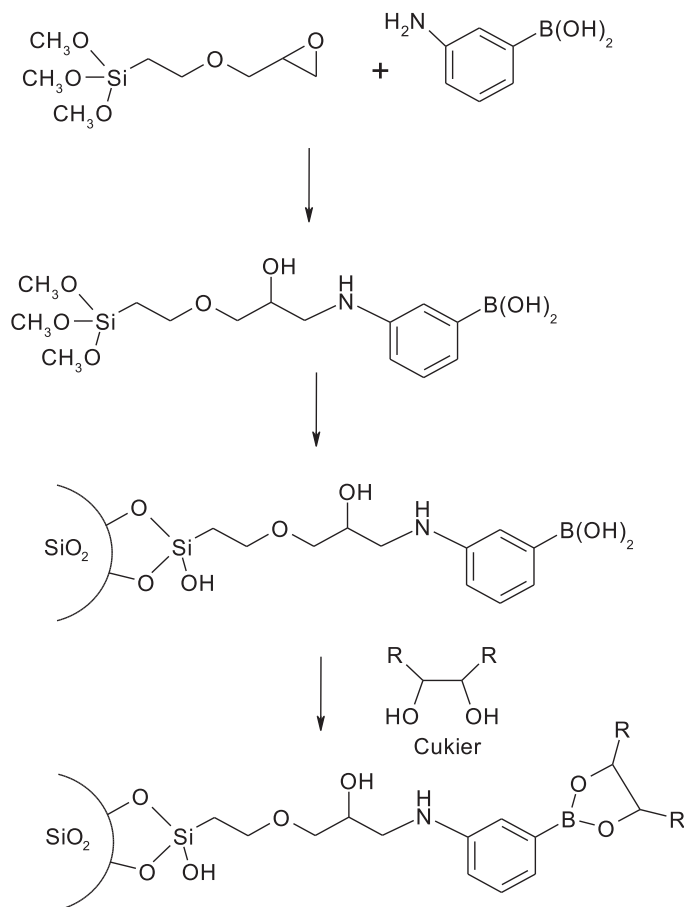
Funkcjonalizowane koloidy srebra i złota kwasami boronowymi są stosowane jako układy zamykające (kapslujące) wnęki mezoporowatych materiałów [44–47]. Pochodne cukru na powierzchni wnęki nanoszone są w procesie silanizacji po wcześniejszej adsorpcji związku (np. barwnika) we wnękach mezoporowatego materiału. Ponieważ proces tworzenia estru kwasu boronowego z cukrem jest w środowisku silnie kwaśnym odwracalny, uwięziony we wnęce materiał (barwnik) może być uwolniony w dowolnym czasie. Ten typ nowych materiałów znajduje zastosowanie do magazynowania substancji biologicznie aktywnych, które mają być uwalniane w odpowiednim czasie i środowisku (Schemat 15).



Schemat 15. Mechanizm reakcji uwalniania związków z funkcjonalizowanych materiałów mezoporowatych.
 Scheme 15. The reaction mechanism of compounds releasing from functionalized mesoporous materials.

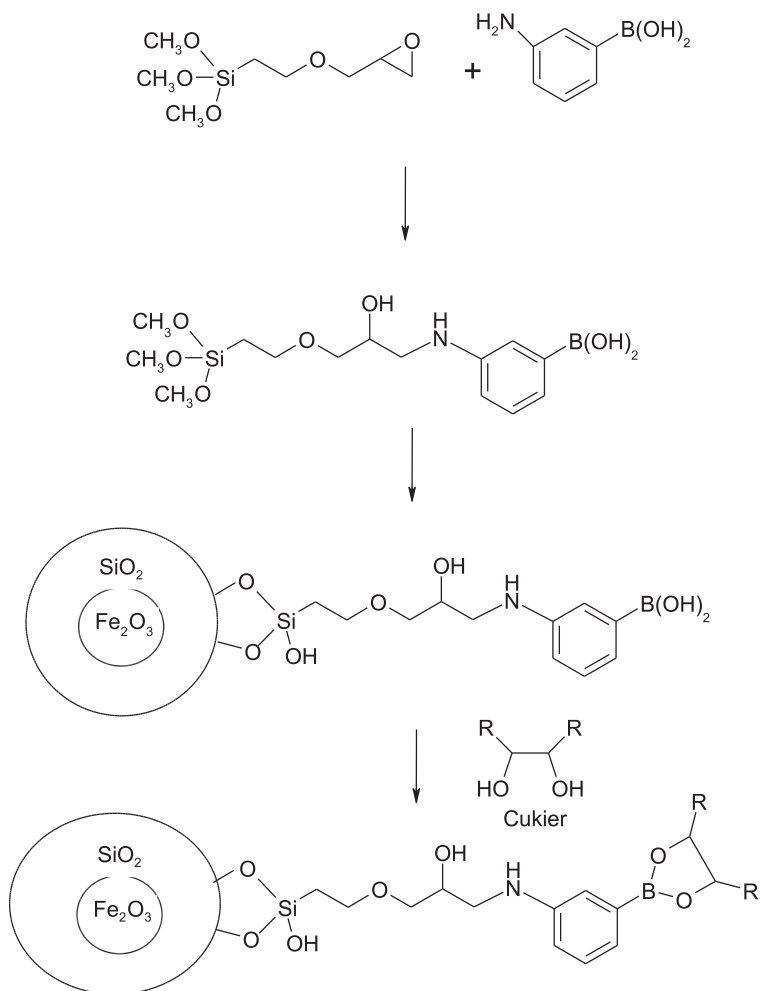
Zdolność wiązania cukru przez receptory boronowe została wykorzystana do syntezy układów hybrydowych tzw. zmiataczy (wymiataczy) molekularnych składających się z receptora połączonego łącznikiem (linkierem) z nierozpuszczalnym organicznym lub nieorganicznym polimerem. Tak otrzymany układ dodany do

roztworu zawierającego 1,2-diol reaguje częścią receptorową z cukrem i wypada w postaci trudnorozpuszczalnego osadu [48–50]. Ponieważ proces wiązania cukru przez boronowy receptor jest szybki (1–2 minuty), usuwanie cukru z roztworu następuje natychmiast. Zmiatacze molekularne to nowe narzędzie w pracy chemika pozwalające na selektywne usuwanie produktów reakcji lub zanieczyszczeń z roztworu bez konieczności pracochłonnych procedur (Schemat 16).



Schemat 16. Etapy syntezy zmiatacza molekularnego i jego zastosowanie do usuwania cukru z roztworu.
Scheme 16. The mechanism of synthesis of molecular scavenger and its use to delete of sugar in solution.

Wbudowanie do części nieorganicznej zmiatacza molekularnego cząsteczki podatnej magnetycznie np. magnetycznego tlenku żelaza ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) prowadzi do otrzymania układów podatnych na działanie pola magnetycznego [51–53]. Ruch tych cząsteczek w roztworze może być sterowany za pomocą elektromagnesu lub silnego magnesu. Tak zaprojektowany zmiatacz molekularny pozwala na usuwanie z roztworu cukier drogą mechaniczną za pomocą magnesu bez konieczności prowadzenia procesu sączenia, wirowania czy ekstrakcji (Schemat 17).

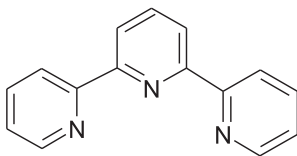


Schemat 17. Etapy syntezy magnetycznego zmiataacza molekularnego i jego zastosowanie do usuwania cukru z roztworu.

Scheme 17. Synthesis of magnetic molecular scavenger and its use to delete of sugar in solution.

2. 2,2':6,2''-TERPIRYDYNA JAKO RECEPTOR JONÓW METALI

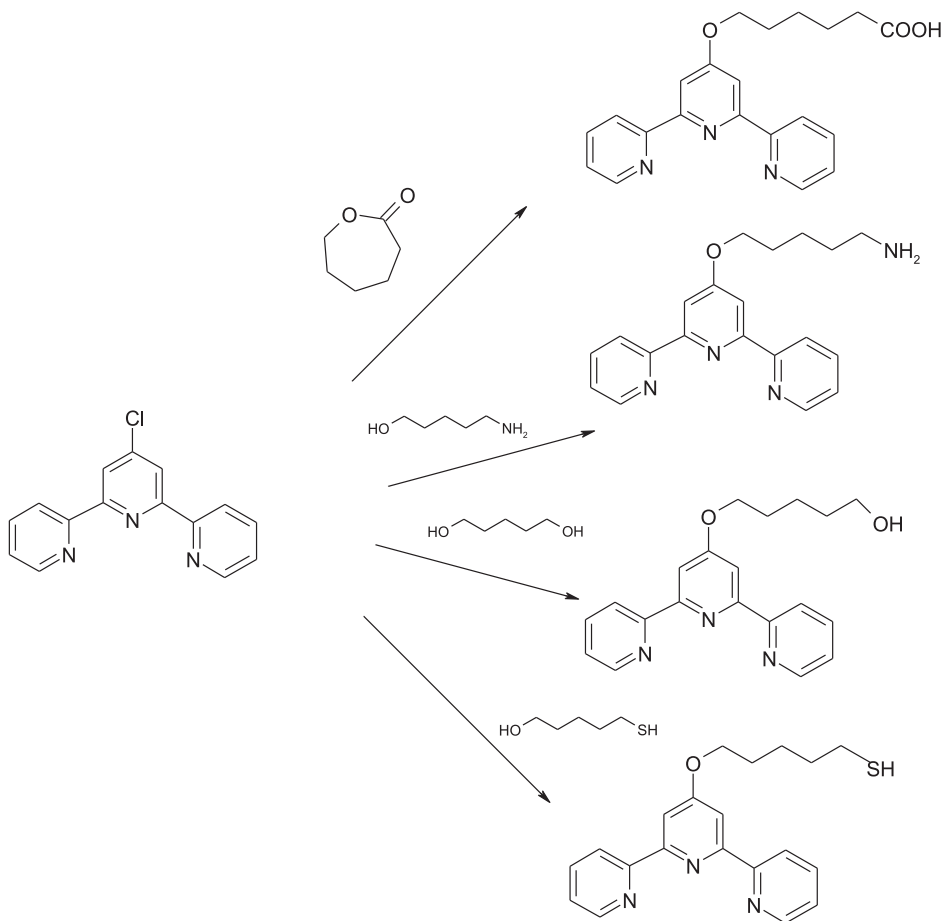
2,2':6,2''-Terpirydyna (terpy) jest to trójkleszczowy ligand, który w roztworach tworzy kompleksy z większością jonów metali przejściowych (Schemat 18). W zależności od stosunku stężeń w roztworze kationu metalu do 2,2':6,2''-terpirydyny, tworzą się kompleksy o stechiometrii 1:1 (terpyMCl₃) lub 1:2 ([M(terpy)₂]ⁿ⁺) [54, 55].



Schemat 18. 2,2':6,2''-Terpirydyna.

Scheme 18. 2,2':6,2''-Terpyridine.

Ten ligand, a w szczególności jego 4-chloro pochodna, z powodu dużej reaktywności, znalazła szerokie zastosowanie w syntezie funkcjonalnych materiałów, posiadających zdolność wiązania kationów metali. Liczba publikacji dotyczących tego ligandu rośnie lawinowo, szacuje się na podstawie badań bibliograficznych, że codziennie ukazuje się jedna praca poświęcona tej cząsteczce [54–59].

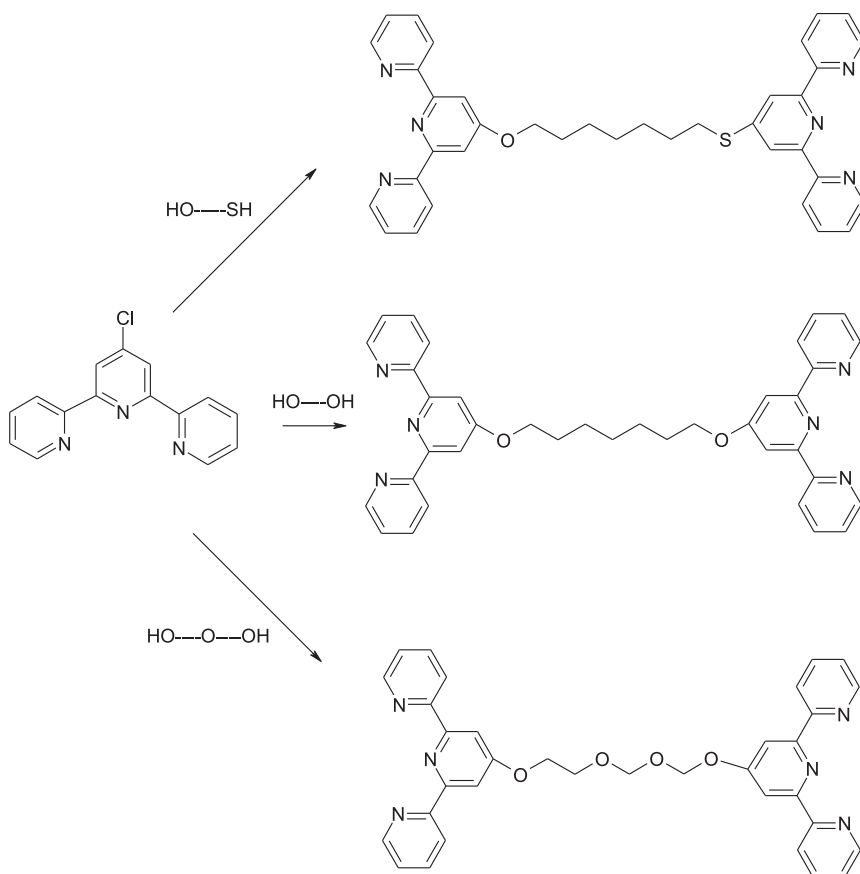


Schemat 19. Metody syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 19. Methods for synthesis of 2,2':6,2''-terpyridine derivatives.

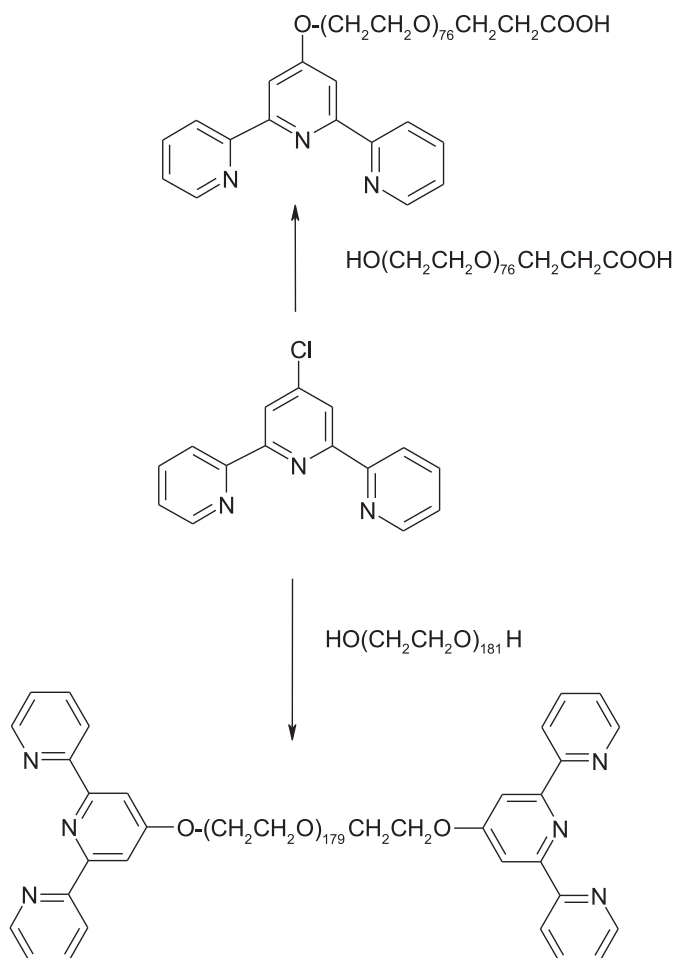
Duża wydajność reakcji chloro pochodnej 2,2':6,2''-terpirydyna z różnymi reagentami w środowisku zasadowym prowadzi do otrzymania nowych ligandów posiadających łańcuch boczny zakończony reaktywną grupą terminalną (Schemat 19) [56].

Zastosowanie w syntezie reagentów posiadających dwie lub więcej reaktywnych grup terminalnych prowadzi do otrzymania układów zawierających dwa lub więcej centrów zdolnych do wiązania kationów metali (Schemat 19). Użycie w syntezie polimerów posiadających jedną lub dwie terminalne grupy nukleofilowe prowadzi do otrzymywania polimerów zawierających terminalne podstawioną 2,2':6,2''-terpirydynę. Jeżeli łańcuch polimeru zawiera oksaetylenowe fragmenty (-OCH₂CH₂-) otrzymana cząsteczka wykazuje zdolność do wiązania kationów pierwiastków I i II grupy układu okresowego oraz kationów metali przejściowych (Schemat 20 i 21). Dla tego typu receptorów obserwuje się efekt allosteryczny tworzenia kompleksów [60–62].



Schemat 20. Metody syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 20. Methods for synthesis of 2,2':6,2''-terpyridine derivatives.

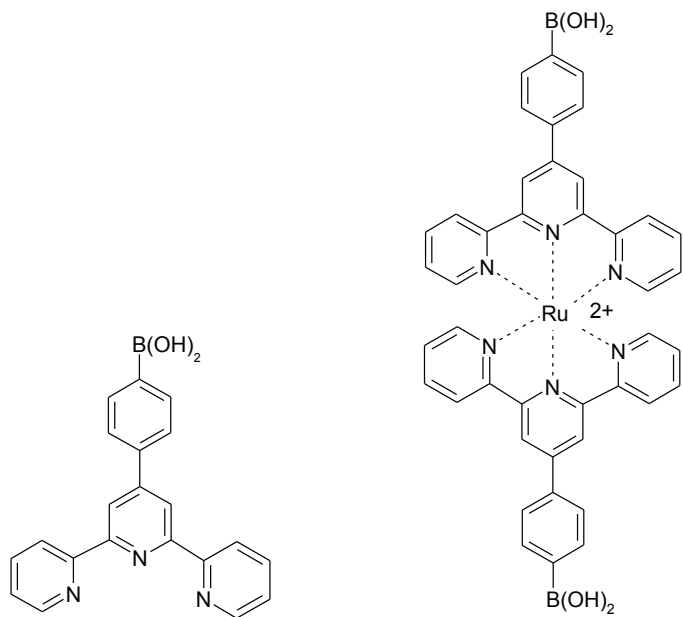
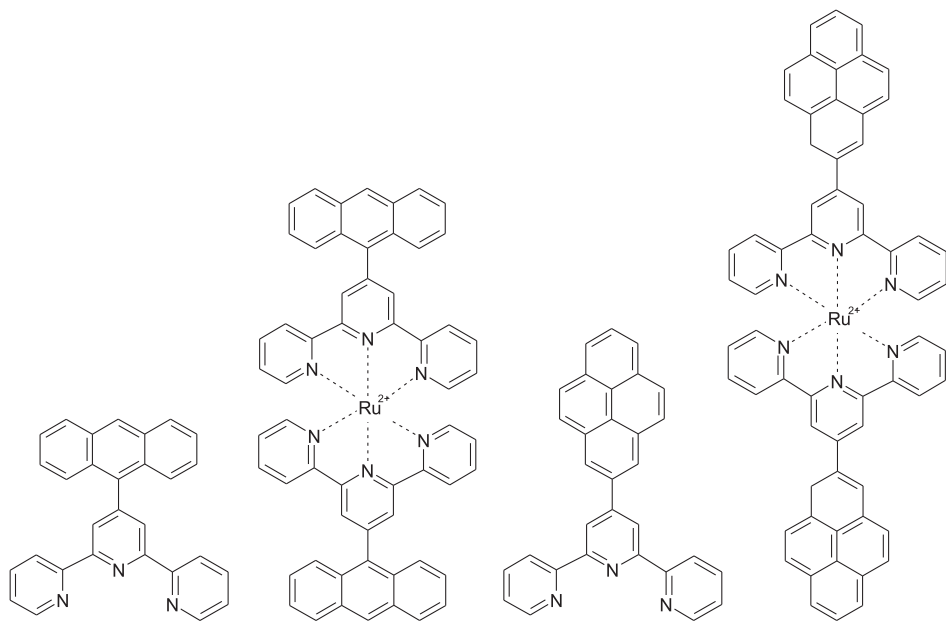


Schemat 21. Metody syntezy polimerowych pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 21. Methods for synthesis of 2,2':6,2''-terpyridine polymer derivatives.

Pochodne kwasu aryloboronowego zawierające w swojej cząsteczce 2,2':6,2''-terpirydinę znalazły zastosowanie zarówno do dalszej syntezy bardziej rozbudowanych układów, jak również jako receptory dla 1,2-dioli i kationów metali przejściowych (Schemat 22) [56].

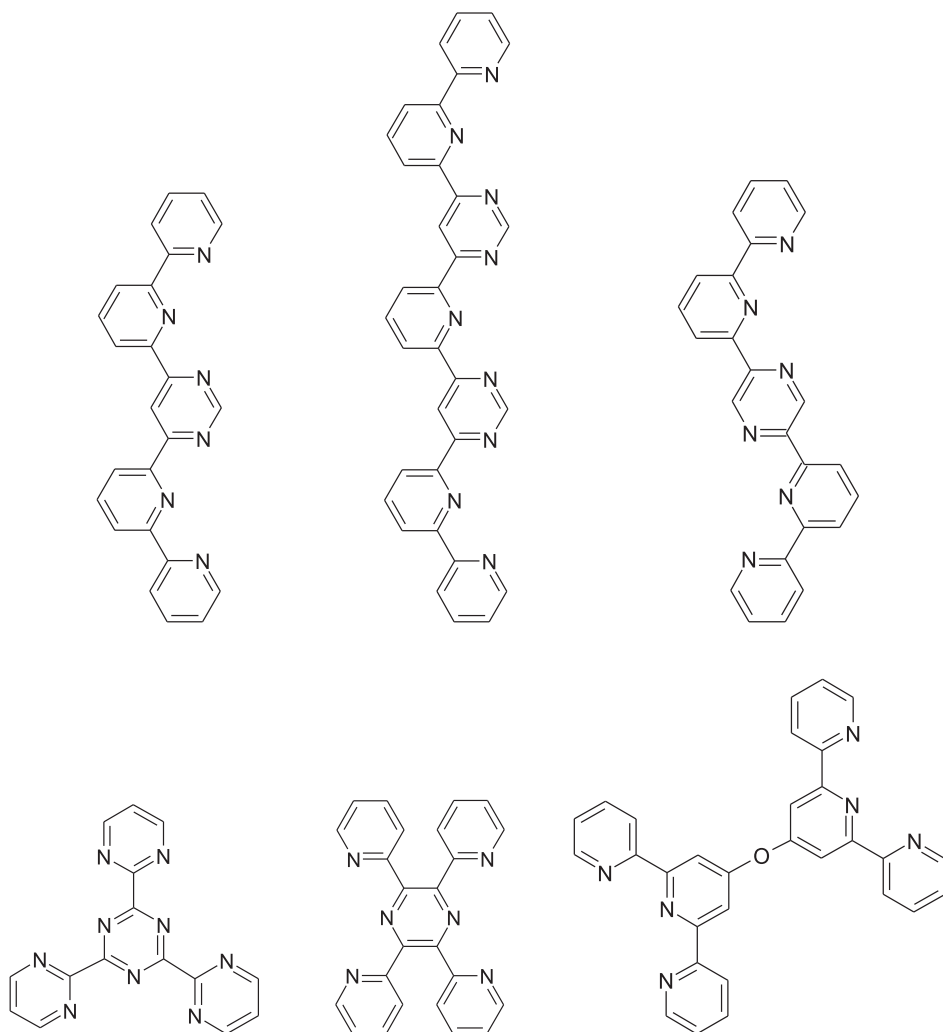
Fluoryzujące pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny stanowią ważną grupę receptorów jonów metali (Schemat 23) [63–65]. Widma emisyjne kompleksów metali znacznie różnią się od widm kationu i ligandu, co umożliwia wykrywanie tych kationów w roztworach przy bardzo niskich stężeniach.

Schemat 22. Kwas aryloboranowy oraz jego kompleks z jonami $Ru(II)$.Scheme 22. Aryloboronic acid and its complex with ions of $Ru(II)$.

Schemat 23. Pochodne 2,2':6,2''-terpirydiny jako fluorescencyjne receptory.

Scheme 23. Derivatives of 2,2':6,2''-terpyridine as fluorescent receptors.

Opanowanie metod syntezy skondensowanych układów pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny (Schemat 24) otworzyło nowe możliwości otrzymywania kompleksów o ściśle zdefiniowanej budowie wewnętrznej: liniowej, spiralnej, 2D lub 3D. Supramolekularna terpirydynowa architektura kompleksów z jonami metali to dzisiaj jeden z ważniejszych kierunków badań w chemii supramolekularnej. Łatwość syntezy i modyfikacji podstawnikami ligandów umożliwia otrzymywanie polimerów-kompleksów o wyjątkowej budowie i właściwościach [54, 66–70].

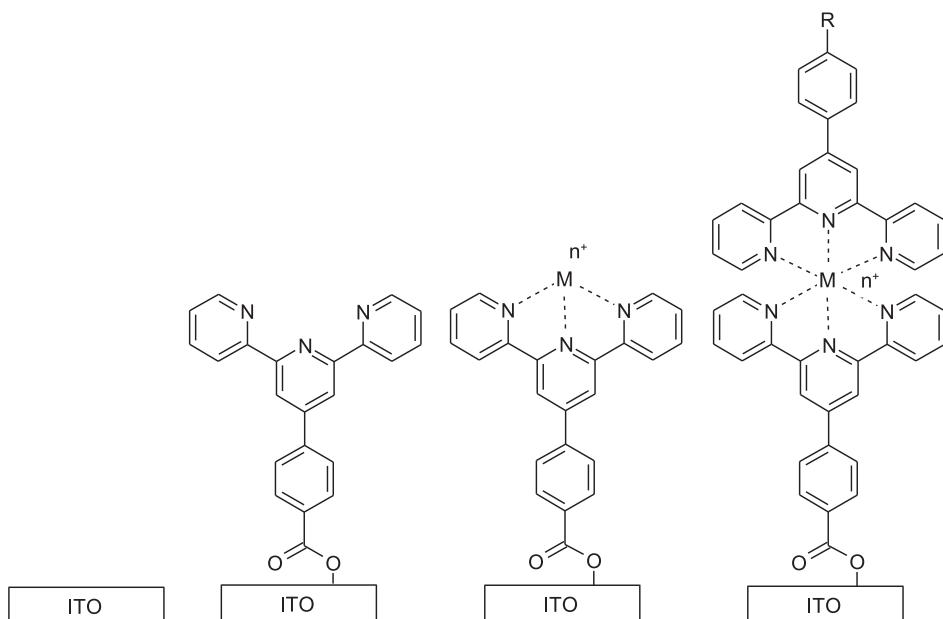


Schemat 24. Pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny jako substraty supramolekularne.

Scheme 24. Derivatives of 2,2':6,2''-terpyridine as supramolecular reagents.

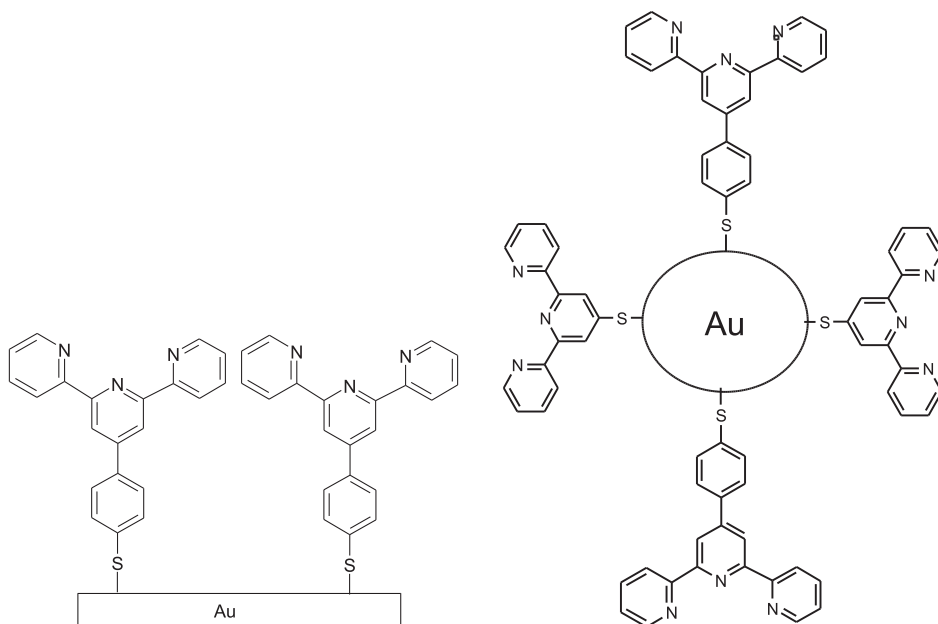
Karboksyłowe pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny znalazły zastosowanie jako ligandy umożliwiające funkcjonalizację powierzchni szkła w celu konstrukcji selek-

tywnych elektrod pozwalających na detekcję jonów metali w roztworach na niskim poziomie stężeń (Schemat 25). Powierzchnia szkła poprzez osadzenie ligandu całkowicie zmienia swoje właściwości, cała powierzchnia staje się multireceptorem jonów metali [71, 72].



Schemat 25. Schemat procesu funkcjonalizacji szkła ITO.
Scheme 25. Reaction scheme for ITO glass functionalization.

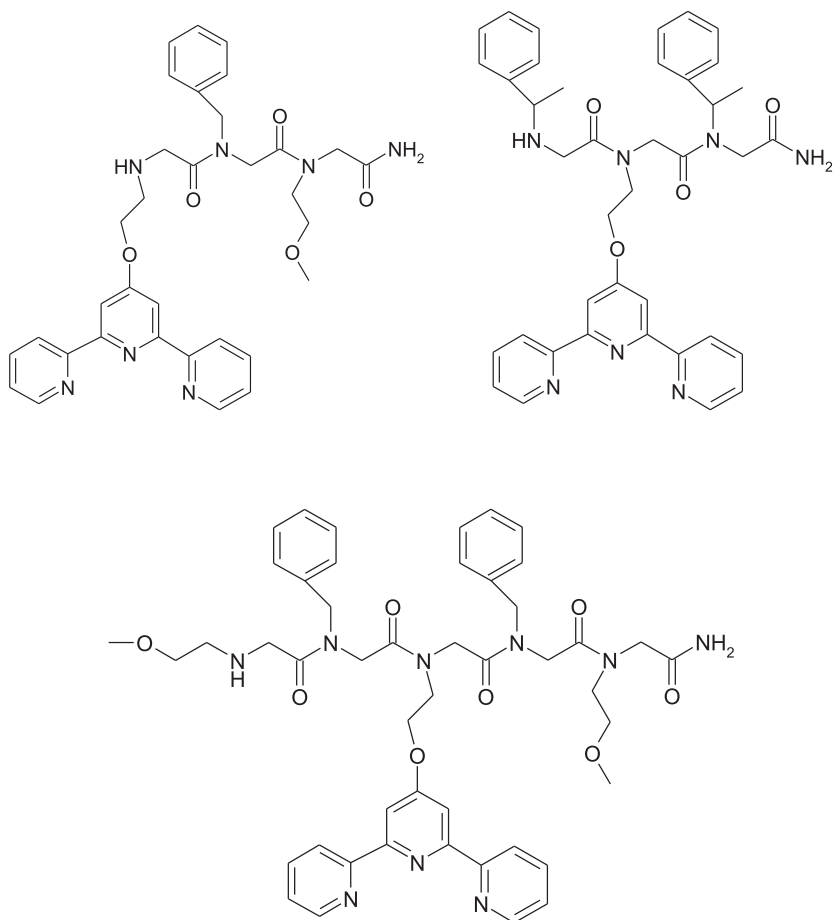
Podobny efekt w stosunku do powierzchni złota lub koloidu złota można uzyskać stosując tiolowe pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny. Osadzenie receptorów jonów na powierzchni złota poprzez utworzenie kowalencyjnego wiązania Au-S-R radykalnie zmienia właściwości tej powierzchni (Schemat 26). Elektroda staje się jonoselektywna, a odpowiedź elektryczna elektrody pozwala na detekcję jonów w roztworze, w której jest zanurzona, na bardzo niskim poziomie stężeń [72–74].



Schemat 26. Powierzchnia złotej elektrody lub koloidu złota funkcjonalizowana pochodną 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 26. Gold electrode surface and gold colloid functionalized derivative of 2,2':6,2''-terpyridine.

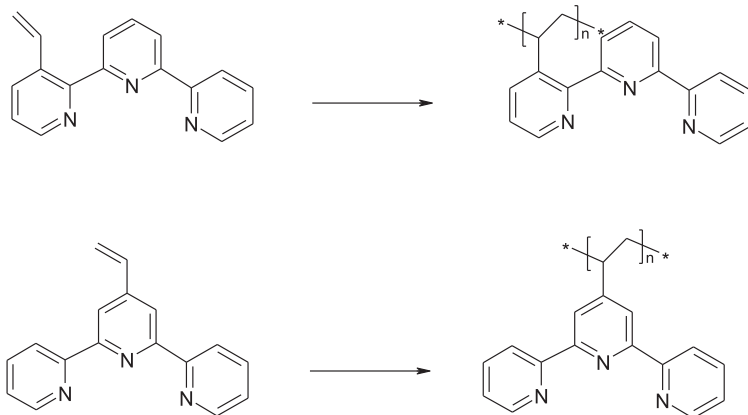
Nową interesującą grupą materiałów zdolnych do wiązania kationów metali są aminokwasy jak i ich polimery zawierające 2,2':6,2''-terpirydynę (Schemat 27). Układy takie mogą być stosowane jako markery, które wbudowane w układy biologiczne pozwalają na łatwą detekcję na skutek tworzenia silnych kompleksów z wybranymi kationami metali. Związki te mogą służyć do sieciowania biopolimerów na drodze tworzenia kompleksów z jonami metali z dwóch różnych łańcuchów polimerowych o stechiometrii 2:1 (łańcuch polimeru: jon metalu) [75, 76].



Schemat 27. Pochodne aminokwasów zawierające pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny.

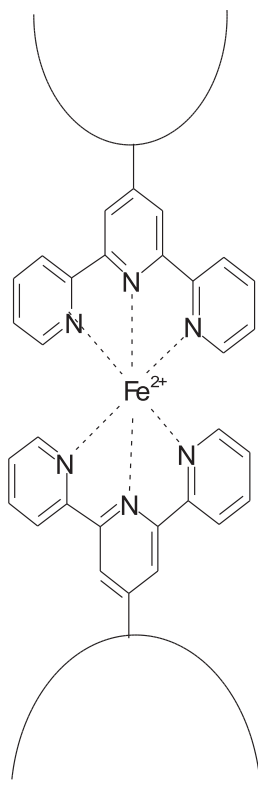
Scheme 27. The amino acid derivatives containing 2,2':6,2''-terpyridine.

Łatwość syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny zawierającej podstawniki z podwójnymi wiązaniami pozwala w standardowych procesach polimeryzacji na otrzymywanie nowej grupy funkcjonalizowanych ligandami polimerów (Schemat 28). Te nowe materiały posiadają zdolność wiązania jonów metali. Mogą one znaleźć szerokie zastosowanie nie tylko w analityce chemicznej ale również w procesach technologicznych usuwania jonów metali ze ścieków. Obecność w polimerze podstawnika 2,2':6,2''-terpirydyny umożliwi na kontrolowane sieciowanie polimeru obecnością kationów metali zdolnych do tworzenia kompleksów z ligandem obecnym w łańcuchu polimeru (Schemat 29) [77–81].



Schemat 28. Otrzymywanie polimerów zawierających podstawnik 2,2': 6,2'-terpirydyny.

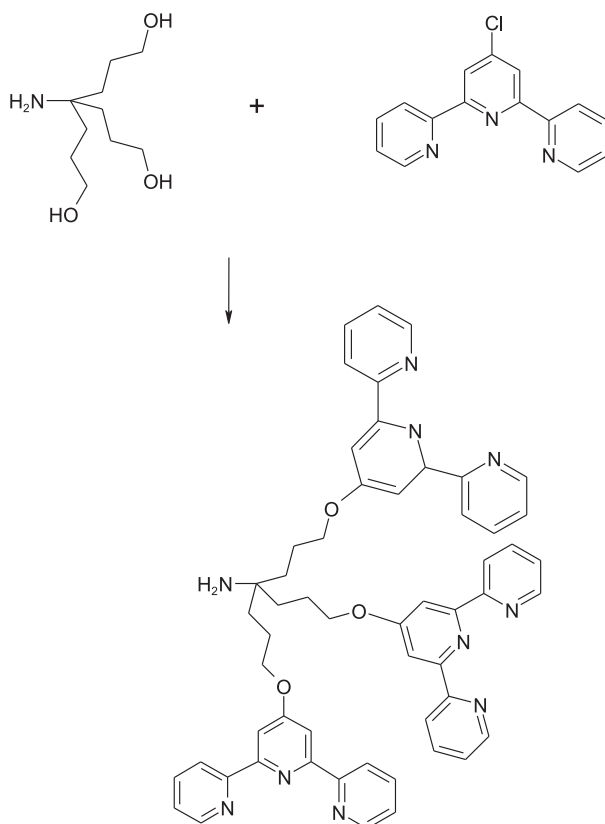
Scheme 28. Preparation of polymers containing substituent of 2,2': 6,2'-terpiridine.



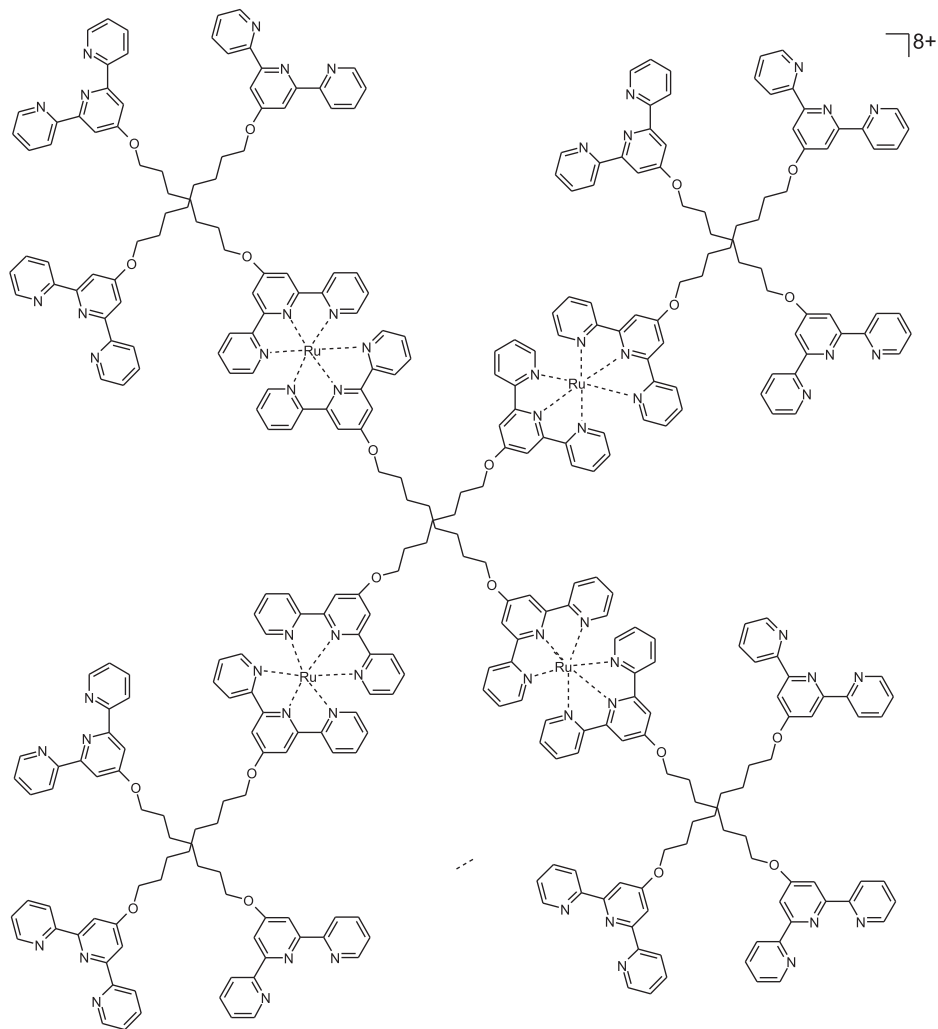
Schemat 29. Sieciowanie polimeru zawierającego podstawnik 2,2': 6,2'-terpirydyny jonami Fe(II).

Scheme 29. Crosslinking by ions Fe(II) of the polymer containing 2,2': 6,2'-terpiridine.

Dendrymery, to układy polimerowe posiadające fraktalną strukturę, dzięki regularnie powtarzającym się fragmentom. Dendrymery otrzymuje się w wyniku sekwencyjnej, naprzemiennej, ściśle kontrolowanej polimeryzacji (Schemat 30). Dendrymery stanowią specjalny rodzaj makrocząsteczek, które posiadają prawie kulistą topologię, regularną wewnętrzną strukturę i dostosowaną do indywidualnych potrzeb unikalną powierzchnię. Jednym z rodzajów dendrymerów są supramolekularne metalodendrymery. Metalodendrymery można podzielić na dwie grupy: pierwszą, którą stanowią układy posiadające jony metalu tworzącą wewnętrzną strukturę dendrymeru (Schemat 31) oraz drugą grupę w których jony metalu mogą tworzyć kompleksy z terminalnymi grupami funkcyjnymi dendrymeru (Schemat 32). Pochodne receptora molekularnego są powszechnie wykorzystywane w syntezie obydwóch typów metalodendrymerów. Z jednej strony wewnętrzne łączniki terpirydyna – kation metalu – terpirydyna determinuje architekturę tego typu polimeru, a z drugiej strony terminalne umieszczenie na powierzchni dendrymeru pochodnej 2,2': 6,2'-terpirydyny prowadzi w zależności od generacji dendrymeru do multireceptora [82–88].

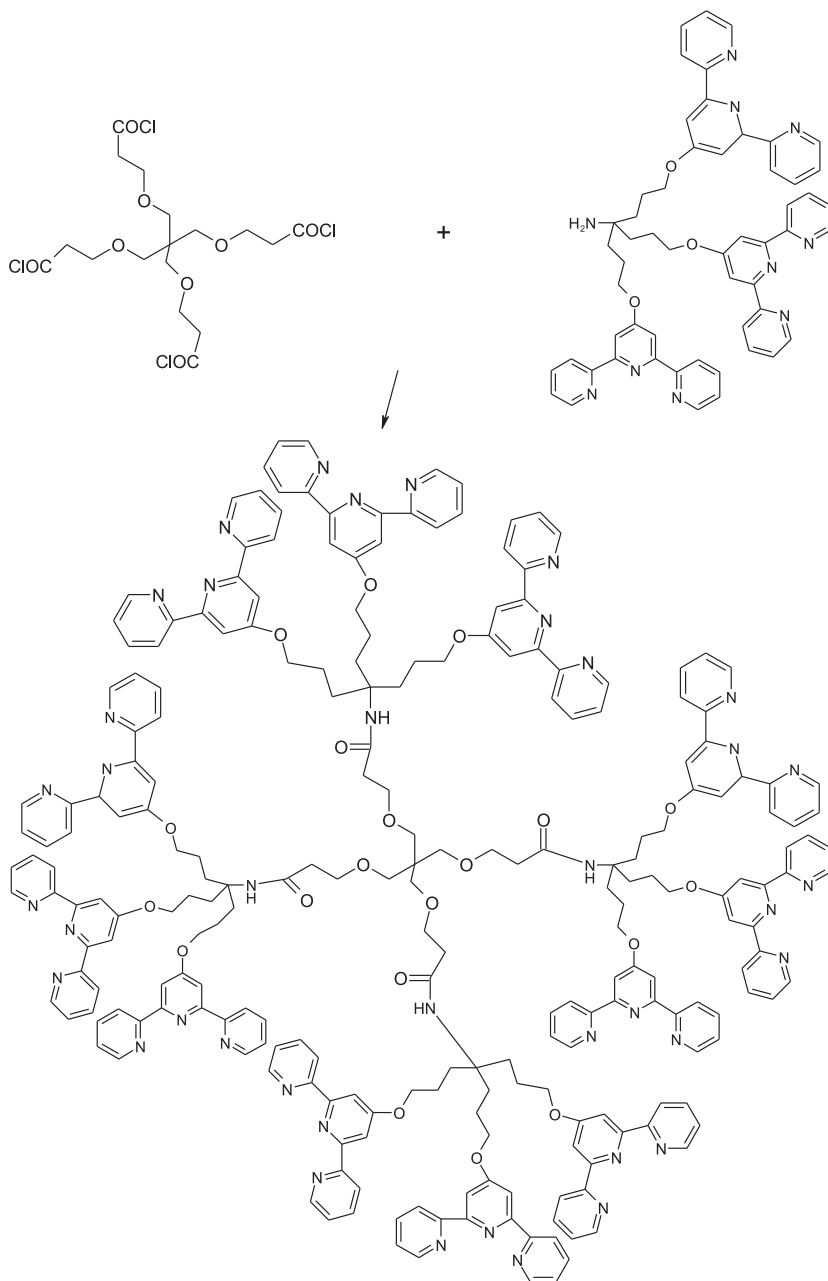


Schemat 30. Schemat reakcji syntezy fragmentów dendrymeru zawierającego 2,2': 6,2'-terpirydinę.
Scheme 30. The reaction scheme for the synthesis of dendrimer fragments containing 2,2': 6,2'-terpyridine.



Schemat 31. Dendrymer drugiej generacji zawierające 2,2': 6,2'-terpirydynę jako wewnętrzne łączniki terpirydyna – kation metalu – terpirydyna oraz jako grupy terminalne.

Scheme 31. 2nd generation of dendrimer containing 2,2': 6,2'-terpirydynę as internal connectors terpidine – metal cation – terpidina well as terminal groups.



Schemat 32. Schemat reakcji syntezy dendrymeru zawierającego terminalne pochodne 2,2': 6,2'-terpirydyny.
Scheme 32. The reaction scheme for the synthesis of dendrimer containing 2,2': 6,2'-terpyridine as terminal groups.

PODSUMOWANIE

Ukazanie możliwości zastosowania receptorów molekularnych w otrzymywaniu nowych funkcjonalnych materiałów ma na celu promowanie nowego podejścia do pracy chemików. Badania podstawowe w ramach których określamy właściwości pojedynczych cząsteczek – receptorów molekularnych mogą stanowić początek zastosowania tych związków w syntezie nowych materiałów o ściśle określonych właściwościach lub konstrukcji selektywnych układów pomiarowych. Droga od cząsteczki, o dobrze zbadanych właściwościach, do nowoczesnej chemii materiałowej zależy tylko od wyobraźni chemików i zapotrzebowania na nowe materiały w przemyśle oraz nową generację sensorów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Functional Organic Materials, Syntheses, Strategies and Applications*, Ed. T.J.J. Muller, U.H.F. Bunz, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2007.
- [2] *Modern Supramolecular Chemistry, Strategies for Macrocyclic Synthesis*, Ed. F. Diedrich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [3] *Foldamers, Structure, Properties, and Applications*, Ed. S.Hecht, I. Huc, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [4] *Syntetyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*. Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.
- [5] L.F. Lindoy, I.M. Atkinson, *Self-assembly in supramolecular systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [6] H.J. Schneider, A.K. Yatsimirsky, *Principles and methods in supramolecular chemistry*, J. Wiley, 2000.
- [7] O. Costisor, W. Linert, *Metal mediated template synthesis of ligands*, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Danvers, 2004.
- [8] N.V. Gerbeleu, V.B. Arion, J. Burgess, *Template synthesis of macrocyclic compounds*, John Wiley and Sons, Weinheim, 1999.
- [9] T. Schrader, A.D. Hamilton, *Functional synthetic receptors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2005.
- [10] J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley and Sons, Weinheim, 2009.
- [11] *Receptory molekularne – właściwości i zastosowanie*, pod redakcją G. Schroedera, Cursiva, Kostrzyn, 2009.
- [12] *Wybrane aspekty chemii supramolekularnej*, pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF P.U.H., Poznań 2009.
- [13] *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, pod redakcją G. Schroedera, Cursiva, Kostrzyn, 2011.
- [14] R. Wierzejska, K. Wolnicka, E. Rychlik, *Cukrzyca. Zapobieganie i leczenie*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2007.
- [15] H.G. Kuivila, A.H. Keough, E.S. Sobczenski, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 780.
- [16] J.P. Lorand, J.O. Edwards, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 769.
- [17] A. Spożyński, A. Żubrowska, *Kwasy aryloboranowe jako receptory cukrów*, 119–138, [w:] *Syntetyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*. Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.

- [18] E Galbraith, T.D. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3831.
- [19] R. Nishiyabu, Y. Kubo, T.D. James, J.S. Fossey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1106.
- [20] A. Adamczyk-Woźniak, *Synthesis application and stability of phenylboronic esters*, 59–85, [w:] *Functionalized molecules – synthesis, properties and application*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2010.
- [21] A. Adamczyk-Woźniak, *Phenylboronic compounds as molecular recognition and self-assembling agents*, 9–25, [w:] *Functionalized molecules – synthesis, properties and application*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2010.
- [22] A. Spożyński, A. Adamczyk-Woźniak, A. Żubrowska, *Intermolecular interactions in orto-aminomethylphenylboronic acids – potent sacharide receptor*, 75–91, [w:] *From concept to molecular receptor*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2008.
- [23] A. Spożyński, A. Żubrowska, A. Adamczyk-Woźniak, *Synthesis of boronic acids-molecular receptor for segars*, 51–89, [w:] *Synthetic receptors In molecular recognition*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2007.
- [24] A. Senol, *Diagnosis and Inhibition Tools in Medicinal Chemistry*, PhD thesis, Georgia State, University, 2009
- [25] A.-J. Tong, A. Yamauchi, T. Hayashita, Z.-Y. Zhang, B.D. Smith, N. Teramae, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 1530.
- [26] S. Shinkai, M. Takeuchi, *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, **20**, 1250.
- [27] S. Gamsey, J.T. Suri, R.A. Wessling, B. Singaram, *Langmuir*, 2006, **22**, 9067.
- [28] S. Arimori, M.L. Bell, C.S. Oh, T.D. James, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 4249.
- [29] N. DiCeare, J.R. Lakowicz, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2001, **143**, 39.
- [30] S. Takahashi, J. Anzai, *Langmuir*, 2005, **21**, 5102.
- [31] J.-Y. Park, B.-Y. Chang, H. Nam, S.-M. Park, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 8035.
- [32] D. Barriet, C.M. Yam, O.E. Shmakova, A.C. Jamison, T.R. Lee, *Langmuir*, 2007, **23**, 866.
- [33] N. Soh, M. Sonezaki, T. Imato, *Electroanalysis* 2003, **15**, 15.
- [34] J.B. Crumpton, W. Zhang, W.L. Santos., *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 3548.
- [35] Y. Egawa, R. Gotoh, T. Seki, J. Anzai, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 115.
- [36] S.P. Pogorelova, M. Zayats, T. Bourenko, A.B. Kharitonov, O. Lioubashevski, E. Katz, I. Willner, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 509.
- [37] Y. Wang, S. Chalagalla, T. Li, X.-I. Sun, W. Zhao, P.G. Wang, X. Zeng, *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **26**, 996.
- [38] G.A. Baker, R. Desikan, T. Thundat, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 4860.
- [39] B. Kolasińska, J. Frączyk, Z.J. Kamiński, *Receptory wdrukowane w polimer*, 161–199, [w:] *Syntezytyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*, Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.
- [40] A. Bossi, S.A. Piletsky, E.V. Pilewska, P.G. Righetti, A.P.F. Turner, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 5281.
- [41] M. Valina-Saba, G. Bauer, N. Stich, F. Pittner, T. Schalkhammer, *Material Science and Engineering C*, 1999, **8**, 205.
- [42] J. Zhang, C.D. Geddes, J.R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, 2004, **332**, 253.
- [43] Y. Ma, L. Qian, H. Huang, X. Yang, *J. Coll. Inter. Science*, 2006, **295**, 583.
- [44] J.C. Tuberquia, N. Nizamidin, R.R. Harl, J. Albert, J. Hunter, B.R. Rogers, G.K. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6833.
- [45] E. Aznar, C. Coll, M.D. Marcos, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, J. Soto, P. Amoros, J. Cano, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 6877.
- [46] Y. Xu, Z. Wu, L. Zhang, H. Lu, P. Yang, P.A. Webley, D. Zhao, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 503.
- [47] M. Valina-Saba, G. Bauer, N. Stich, F. Pittner, T. Schalkhammer, *Materials Science and Engineering C*, 1999, **8**, 205.

- [48] *Boronic Acids*, Ed. D.G. Hall, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [49] M. Frascioni, R. Tel-Vered, M. Riskin, I. Willner, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 2512.
- [50] J. Kurczewska, G. Schroeder, *Centr. Eur. J. Chem.*, 2009, **7**, 697.
- [51] S. Mohapatra, N. Panda, P. Pramanik, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 2254.
- [52] T.A. Pham, N.A. Kumar, Y.T. Jeong, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, **370**, 95.
- [53] T.A. Pham, N.A. Kumar, Y.T. Jeong, *Synthetic Metals*, 2010, **160**, 2028.
- [54] U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2006.
- [55] E.C. Constable, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 246.
- [56] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P.R. Andres, *Tetrahedron Letters*, 2001, **42**, 4705.
- [57] S.J. Mountford, E.M. Campi, J.A. Robinson, M.T.W. Hearn, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 471.
- [58] E.K. Harris, *Polymer or Macrocyclic? Cobalt Complexes of Ditopic 2,2':6',2''-Terpyridine Ligands with Flexible Spacers*, PhD thesis, University of Basel, Basel, 2010.
- [59] M. Chipier, *Advanced supramolecular assemblies based on terpyridine metal complexes: Understanding reaction parameters and designing new materials*, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2008.
- [60] G. Schroeder, B. Gierczyk, *Receptory molekularne oparte na allosterycznym efekcie, 61-70, w Syntetyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*, Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.
- [61] L. Kovbasyuk, R. Kramer, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4853.
- [62] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, *Polymer*, 2000, **41**, 676.
- [63] O. Inhoff, J.M. Richards, J.W. Briet, G. Lowe, R.L. Krauth-Siegel, *J. Med. Chem.*, 2011, **67**, 471.
- [64] R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y.-Q. Fang, G.S. Hanan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1608.
- [65] J. Wang, G.S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Chem. Commun.*, 2004, 2068.
- [66] E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 147.
- [67] E.A. Medlycot, G.S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133.
- [68] F. Barigelletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 1.
- [69] A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, A.C. Benniston, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4287.
- [70] X.H. Yin *Chinese Chemical Letters*, 2003, **5**, 445.
- [71] M. Miyachi, M. Ohta, Y. Kubota, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, *Chemistry Letters*, 2008, **37**, 404.
- [72] P.F.H. Schwab, M.D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1863.
- [73] T.B. Norsten, B.L. Frankamp, V.M. Rotello, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1345.
- [74] T.-Y. Dong, H.-W. Shih, L.-S. Chang, *Langmuir*, 2004, **20**, 9340.
- [75] G. Maayan, B. Yoo, K. Kirshenbaum, *Tetrahedron Letters*, 2008, **49**, 335.
- [76] A.P. Umail, E.V. Anslyn, *Current Opinion in Chem. Biol.*, 2010, **14**, 685.
- [77] M. Heller, U.S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 411.
- [78] U.S. Schubert, H. Hofmeier, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 561.
- [79] H. Hofmeier, U.S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1391.
- [80] H. Hofmeier, A. El-Ghayoury, U.S. Schubert, *e-Polymers*, 2003, **53**, 1.
- [81] M.A.R. Meier, U.S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A., Polym. Chem.*, 2003, **41**, 2964.
- [82] G.R. Newkome, E. He, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1237.
- [83] G.R. Newkome, F. Cardullo, E.C. Constable, C.N. Moorefield, A.M.W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 925.
- [84] L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, *MRS Bulletin*, 2000, **25**, 49.
- [85] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2892.

- [86] P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1515.
- [87] H. Frauenrath, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 325.
- [88] D.R. McMillin, J.J. Moore, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **229**, 113.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 października 2011

**KINETYKA ADSORPCJI NA GRANICY FAZ
ROZTWÓR/CIAŁO STAŁE.
ZNACZENIE RÓWNAŃ PSEUDO-FIRST ORDER
ORAZ PSEUDO-SECOND ORDER**

**ADSORPTION KINETICS
AT SOLID/SOLUTION INTERFACES.
THE MEANING OF THE PSEUDO-FIRST-
AND PSEUDO-SECOND-ORDER EQUATIONS**

Wojciech Płaziński^{1,*}, Władysław Rudziński^{1,2}

¹ *Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera, Polska Akademia Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

² *Zakład Chemii Teoretycznej,
Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: wojtek_plazinski@o2.pl*

Abstract

Wstęp

1. Prezentacja równań

2. Poszukiwanie podstaw teoretycznych

3. Ogólna interpretacja

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



dr Wojciech Płaziński ukończył studia w roku 2005 roku na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Pracę doktorską (2009) w pt. *Teoretyczny opis kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe: zastosowanie statystycznej teorii transportu międzyfazowego* wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. W. Rudzińskiego. Rozprawa została wyróżniona nagrodami: Prezesa Rady Ministrów, im. A. Zamojskiego (PTCh) oraz Dziekana Wydziału Chemii UMCS w 2010 roku. Jest dwukrotnym stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (program START 2009 i 2010). Jest autorem bądź współautorem ok. 25 publikacji w czasopismach o zasięgu między-

narodowym. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół zagadnień związanych z adsorpcją z roztworów, teoretycznym opisem procesów biosorpcji jonów metali ciężkich oraz zastosowaniem metod modelowania molekularnego do badania wybranych układów pochodzenia biologicznego. Obecnie pracuje w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera (PAN) w Krakowie.



prof. Władysław Rudziński ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w 1964 roku. W 1970 roku uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych po ukończeniu trzyletnich studiów doktoranckich na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Jagiellońskiego. W tymże roku powrócił do Lublina, gdzie zgromadził wokół siebie grupę naukowców zainteresowanych pracami teoretycznymi w dziedzinie chemii. W 1976 roku Jego grupa badawcza uzyskała status oddzielnej jednostki naukowej pod nazwą Zakładu Chemii Teoretycznej (działającej na Wydziale Chemii

UMCS. Od 1999 roku pełni też funkcję kierownika Grupy Teorii Adsorpcji Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Był również inicjatorem powstania i jest Przewodniczącym Sekcji PTChem Fizykochemia Zjawisk Międzyfazowych. Za swoje dokonania w dziedzinie nauki był pięciokrotnie nagradzany przez Ministerstwo Edukacji i raz przez Jego Magnificencję Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Otrzymał również nagrodę Polskiego Towarzystwa Chemicznego za swoje zasługi dla Towarzystwa. Opublikował ponad 260 prac naukowych i, wspólnie z profesorem D.H. Everettem, monografię *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Był współedytorem monografii *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*. Jego główne nurty zainteresowań naukowych to teoretyczny opis adsorpcji jonów prostych i surfaktantów na granicy faz tlenek metalu/elektrolit (ze specjalnym wskazaniem na entalpię adsorpcyjną i efekty heterogeniczności na powierzchni ciała stałego), równowaga i kinetyka adsorpcji gazów na energetycznie różnorodnych powierzchniach ciał stałych, opis teoretyczny kinetyki adsorpcji na granicy ciało stałe/roztwór.

ABSTRACT

Niniejsza praca poświęcona jest omówieniu równań pseudo-pierwszorzędowego (ang. *pseudo-first order*, PFO) oraz pseudo-drugorzędowego (ang. *pseudo-second order*, PSO), ich podstawom teoretycznym oraz przyczynach stosowalności. Wyrażenia te są powszechnie wykorzystywane w próbach opisu teoretycznego procesu kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Wykazano, że mogą one odpowiadać (w przybliżeniu) wielu różnym modelom fizycznym. Pociąga to za sobą konkluzję, że z faktu dobrej/złej korelacji eksperymentalnych kinetycznych izoterm adsorpcji przez równanie PSO lub PFO nie wynikają żadne wnioski odnośnie mechanizmu rządzącego szybkością adsorpcji w danym układzie.

Keywords: adsorpcja, sorpcja, modele kinetyczne, równanie Lagergrena

Słowa kluczowe: adsorption, sorption kinetic models, Lagergren equation

WSTĘP

Zjawisko adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe odgrywa kluczową rolę w wielu ważnych procesach, zarówno naturalnych jak i przemysłowych. W szczególności, może być wykorzystywane w celu oczyszczenia roztworów wodnych ze szkodliwych składników, takich jak jony metali ciężkich, barwniki, detergenty lub związki fenolowe. Poszukiwania nowych, efektywnych adsorbentów o dużej pojemności, dobrych właściwościach mechanicznych oraz innych pożądanых cechach zaowocowały dużą ilością prac eksperymentalnych opisujących syntezę takich materiałów oraz ich właściwości adsorpcyjnych. Typowy eksperyment sprowadza się do zbadania stanu równowagi adsorpcyjnej, w celu ustalenia optymalnych warunków procesu, prowadzącego do usunięcia jak największej ilości adsorbentu z roztworu wodnego. Równoległe prowadzone są badania na szybkością ustalania się równowagi w tym samym układzie. Oprócz zamieszczenia „surowych” wyników, większość badaczy stara się wykorzystać najpopularniejsze modele (równania), opisujące proces adsorpcji. Jeśli chodzi o proces równowagi, używane są zazwyczaj równania o dobrze poznanych podstawach teoretycznych, zawierające łatwe do zinterpretowania parametry (np. równania izoterm adsorpcji Langmuira, Sipsa, Freundlicha, itp.). W przypadku modelowania procesów kinetycznych używane są przeważnie równania empiryczne i półempiryczne, których podstawy teoretyczne są z reguły słabo poznane (przykładem są równania PSO i PFO (odpowiednio, pseudo-drugorzędkowe i pseudo-pierwszorzędowe). Proces modelowania sprowadza się do dopasowania zmierzonych danych kilkoma różnymi równaniami i wyborze tego, które najlepiej koreluje dane. Przykładowa końcowa konkluzja, że proces przebiega według „mechanizmu pseudo-drugorzędowego” niewiele mówi zarówno o naturze samego procesu, jak i o mechanizmach kontrolujących szybkość adsorpcji w układzie. Przyczyną jest niedostateczne zrozumienie podstaw ww. równań a także sensu ich stosowania. Głównym celem niniejszej pracy jest przybliżenie aspektów związanych z aplikacją równań PSO oraz PFO, a także ich podstawami teoretycznymi.

1. PREZENTACJA RÓWNAŃ

Nazwy równań pseudo-pierwszo- i pseudo-drugorzędowego pochodzą od bezpośredniego przetłumaczenia nazw *pseudo-first-order* (PFO) lub *pseudo-second-order* (PSO). Dodatkowo, spotykane są nazwy: równanie Lagergrena lub równanie pierwszorzędowe (w stosunku do równania PFO) oraz równanie Ho, równanie Blancharda lub równanie drugorzędowe (względem równania PSO). W niniejszej pracy używane będą skróty PFO i PSO. Równanie PFO zostało zaproponowane w 1898 r. przez Lagergrena w celu opisu szybkości adsorpcji kwasów karboksylowych na węglu i jest najstarszym równaniem kinetycznym związanym z procesami adsorpcyjnymi [1]. Z kolei postać matematyczna równania PSO pojawiła się po raz pierwszy w pracy Blancharda i in., opisującej proces wymiany jonowej na zeolitach

[2]. Jednak wyrażenie to stało się popularne dopiero pod koniec lat 90. XX wieku, kiedy to spopularyzowali je (a w szczególności jego liniową postać, którą opisano poniżej) Ho i in. [3, 4]. Blanchard i in. [2] jako interpretację równania PSO podali założenie, że proces adsorpcji można traktować jako reakcję rzędu drugiego w stosunku do różnicy pomiędzy ilością zaadsorbowaną a ilością zaadsorbowaną w stanie równowagi. Wyrażenie na szybkość takiej reakcji jest matematycznie zgodne z równaniem PSO, z drugiej strony jednak, postulat taki sprowadza się do opisanie postaci różniczkowej równania PSO i nie stanowi jego wyprowadzenia w ramach istniejących teorii.

Równanie PFO, w formie różniczkowej, ma postać:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (1)$$

gdzie t jest czasem, q ilością adsorbentu związanego przez adsorbent (ilość ta może zależeć od czasu), q_e odpowiada wartości q w stanie równowagi, tj. $q(t \rightarrow \infty) = q_e$; k_1 jest stałą, zwaną stałą PFO lub stałą Lagergrena. Czynniki wpływające na wartość tej stałej zostaną omówione w dalszej części artykułu. Po rozwiązaniu powyższego równania różniczkowego (1) względem q , z warunkiem brzegowym $q(t = 0) = 0$, otrzymujemy:

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (2)$$

Podczas analizy danych najczęściej używa się jeszcze innej postaci, możliwej do uzyskania z równania (2) na drodze prostych przekształceń algebraicznych:

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln q_e - k_1 t. \quad (3)$$

Celem jest tu uzyskanie jak najlepszej liniowej zależności pomiędzy $\ln(q_e - q)$ a t poprzez dopasowanie wartości k_1 oraz q_e (możliwe jest również ustalenie wartości q_e na podstawie przeprowadzonych równolegle badań nad równowagą adsorpcyjną w rozpatrywanym układzie, lecz takie rozwiązanie nie jest powszechne).

Równanie „konkurencyjnym” wobec równania PFO jest równanie PSO, którego postać różniczkowa przedstawia się następująco:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2, \quad (4)$$

gdzie k_2 jest stałą. Z kolei zależność funkcyjna $q(t)$ od t ma postać:

$$q(t) = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}. \quad (5)$$

Równanie (5) uzyskano rozwiązując równanie (4) w warunkiem brzegowym $q(t=0) = 0$. Także w tym przypadku, w celu korelacji danych eksperymentalnych, zazwyczaj preferowana jest reprezentacja liniowa:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}, \quad (6)$$

przy użyciu której znajduje się wartości stałej k_2 oraz q_e .

2. POSZUKIWANIE PODSTAW TEORETYCZNYCH

Do niedawna (2004 r.) oba ww. równania (PSO i PFO) pozostawały równaniami empirycznymi, którym nie odpowiadały żadne konkretne modele fizyczne. Należy zaznaczyć, że w pracy [4] zaproponowano wyprowadzenie równania PSO, w oparciu o dwucentrowy model adsorpcji odniesiony do jonów dwuwartościowych oddziaływujących z adsorbentem, posiadającym anionowe grupy wiążące. Jednak takie uzasadnienie stosowalności równania PSO wymagało przyjęcia niefizycznych założeń, m.in. proporcjonalności pojemności adsorpcyjnej do ilości zajętych miejsc adsorpcyjnych.

W roku 2004 Azizian wyprowadził [5] zarówno równanie PFO, jak i PSO, stosując ten sam model kinetyczny (wywodzący się z kinetycznego wyprowadzenia równania izotermy adsorpcji Langmuira, zwanego dalej modelem kinetycznym Langmuira, zob. [6]). Autor wykazał, że oba równania (PSO i PFO) można traktować jako skrajne formy tego modelu, z zależności od założenia stałego (PFO) lub zmiennego (PSO) stężenia adsorbentu w roztworze.

W 2006 Rudziński i Płaziński zaproponowali konkurencyjne wyprowadzenie równań PSO i PFO, oparte na statystycznej teorii transportu międzyfazowego (SRT) [7]. W tym przypadku uzasadnienie stosowalności ww. równań nie polegało na bezpośrednich algebraicznych przekształceniach wyrażeń wywodzących się z SRT; odnotowano za to niemal identyczny przebieg odpowiednich funkcji $q(t)$. Dość istotne było też przyjęcie modelu powierzchni silnie heterogenicznej energetycznie, z uwagi na fakt, że układy adsorpcyjne, w przypadku których najczęściej stosuje się równania PSO i PFO, zawierają adsorbentu o silnie niejednorodnych geometrycznie powierzchniach (węgle aktywne, naturalne biosorbenty roślinne, minerały, popioły, itp.). Oczywiście skutkuje to także silną heterogenicznością energetyczną, tj. różnymi wartościami powinowactwa adsorbentu do adsorbentu, zależnymi od rozpatrywanego miejsca powierzchni.

Dalsze postępy w wyjaśnieniu podstaw teoretycznych równań PSO i PFO związane były m.in. z pracami Liu i Shena [8] oraz Rudzińskiego i Płazińskiego [9]. Liu zauważył, że kinetyczny model Langmuira można przedstawić w postaci wyrażenia zawierające dwa człony (proporcjonalne do $(q_e - q(t))$ oraz do $(q_e - q(t))^2$), których suma daje całkowitą szybkość adsorpcji w danym układzie. Wzajemna waga

i istotność tych dwóch czynników zależy zarówno od rodzaju układu (tj. od parametrów typu: pojemność monowarstwy lub powinowactwo adsorbat-adsorbent) jak też od warunków prowadzenia eksperymentu (stosunek masa adsorbentu/objętość roztworu, temperatura...). W zależności od tych parametrów, szybkość adsorpcji może być bardzo bliska tej wyrażonej przez równania (1) lub (4), bądź też być liniową kombinacją prawych stron ww. wyrażeń. Z kolei w pracy [9] wykazano, że przebieg kinetycznych izoterm adsorpcji wyprowadzonych za pomocą SRT dla modelu powierzchni homogenicznej energetycznie również jest zgodny z tym przewidywanym na podstawie równania PSO. Prowadzi to do konkluzji, że wyrażenia wywodzące się z SRT, niezależnie od modelu powierzchni (homogeniczna lub heterogeniczna energetycznie, z różnymi rozkładami prawdopodobieństwa energii adsorpcji) są zbieżne z równaniem PSO. Jest to tym bardziej ciekawe, jeśli wziąć pod uwagę ilość parametrów obecnych w porównywanych równaniach. Zarówno równania wyprowadzone z SRT, jak i równanie PSO zawierają parametr q_e , jak i stałą skalującą czas (która może być interpretowana jako „stała szybkości reakcji adsorpcji”; dla równania PSO jest to k_2). Ponadto, zakładając heterogeniczność powierzchni adsorbentu, należy wprowadzić co najmniej jeden dodatkowy parametr („parametr heterogeniczności”, jego sens fizyczny zależy od przyjętego modelu heterogeniczności i, w szczególności, od rozkładu prawdopodobieństwa energii adsorpcji). Fakt niemal idealnego odwzorowania trójparametrowych funkcji $q(t)$ przez dwuparametrowe równanie PSO świadczy o jego niezwykle dużej elastyczności. Fakt ten stanowił również punkt startowy w dalszych rozważaniach nad podstawami równań PSO oraz PFO.

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na następujące fakty, pomijane zazwyczaj podczas analizy eksperymentalnych danych kinetycznych, przy użyciu równań PSO i/lub PFO:

- Czas ustalania się równowagi w rozpatrywanych układach jest czasami niezwykle długi; sięga niekiedy kilku dni, lub nawet tygodni. Sugerowałoby to istnienie bardzo wolnych procesów dyfuzyjnych (np. dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych cząsteczek w głąb porów adsorbentu) kontrolujących, bądź w przynajmniej w istotny sposób wpływających, na całkowitą szybkość adsorpcji. Fakt ten pozostaje jednak w większości przypadków niezauważony, gdyż:
- istotność dyfuzji wewnątrz cząstek adsorbentu sprawdza się jedynie za pomocą testu „pierwiastkowego”, tj. przedstawianiu danych eksperymentalnych w postaci $q(t)$ vs $t^{1/2}$; jest to tzw. wykres Boyda. Zależność liniowa weryfikuje pozytywnie taką hipotezę [10].
- Ww. test ma sens fizyczny jedynie dla niskich pokryć powierzchni, gdy spełniona jest nierówność $q(t) < q_e/3$ [10]. W olbrzymiej większości prac stosuje się go dla całości danych kinetycznych (niejednokrotnie zarejestrowanych w pobliżu stanu równowagi), co może prowadzić do błędnych wniosków odnośnie mechanizmów kinetycznych procesu.

W wyniku przybliżonych powyżej procedur analizy danych, wkład procesów dyfuzyjnych zostaje zazwyczaj uznany za mało istotny. Tymczasem, jak udowodniono w pracy [11], model zakładający dyfuzję adsorbentu w porach kulistych cząstek adsorbentu jako proces determinujący szybkość procesu adsorpcji (ang. *intraparticle pore diffusion model*, IPDM [10]) jest identyczny pod względem matematycznym z równaniem (1), jeśli rozpatrywać stany zbliżone do równowagi ($q(t) > 2q_e/3$). Zaproponowany prosty test oparty na wykorzystaniu liniowej reprezentacji (3) pozwala stwierdzić o istotności procesów dyfuzyjnych [11]. Była to pierwsza wskazówka, że równanie PFO nie może być utożsamiane jedynie z jednym konkretnym modelem; zarówno SRT, modele „dyfuzyjne” jak i model kinetyczny Langmuira mogą prowadzić do równania (1). W zależności od warunków prowadzenia eksperymentu oraz rodzaju układu opis szybkości adsorpcji może być uproszczony do postaci równania PFO.

Kolejne badania, skupione tym razem na równaniu PSO, dały analogiczne rezultaty [12]. Systematycznie porównano własności modelu IPDM oraz równania PSO, biorąc pod uwagę m.in. różny kształt cząstek adsorbentu oraz różny zakres rejestrowanych danych. Niezależnie od ilości parametrów zawartych w konkretnej odmianie modelu IPDM, równanie PSO było w stanie zawsze niemal idealnie oddać przebieg izoterm kinetycznych w postaci $q(t)$; największe odchylenia obserwuje się w początkowym zakresie danych, zarejestrowanych dla niskich czasów. Co ciekawe, w ślad za dobrym oddaniem przebiegu krzywej $q(t)$ nie musi iść oddanie „prawdziwej” (tj. założonej w modelu IPDM) wartości q_e ; ponownie najistotniejsze odchylenia obserwuje się dla początkowych czasów.

3. OGÓLNA INTERPRETACJA

Fakt, iż wiele fundamentalnie różnych modeli fizycznych daje się z powodzeniem przybliżyć równaniami PSO i PFO sugeruje, że te dwa równania nie muszą odpowiadać żadnym konkretnym założeniom fizycznym; być może należy je traktować jako formuły matematyczne zdolne, z dobrym przybliżeniem, oddać zachowanie wielu realnych układów. W takim przypadku rzeczywisty mechanizm kinetyczny nie znajduje swego odzwierciedlenia w fakcie lepszej lub gorszej stosowalności równania PSO lub PFO.

Można przedstawić dwa rodzaje uzasadnienia takiego stanu rzeczy. Pierwsze z nich opiera się o czysto matematyczne własności równań PSO i PFO oraz pewne, bardzo ogólne, cechy rozpatrywanych układów. Drugie ma swe źródło w jakościowej oraz ilościowej analizie danych eksperymentalnych pochodzących z różnorodnych układów oraz ocenie wpływu różnych czynników (np. stężenia początkowego adsorbentu) na kinetykę adsorpcji. Oba te podejścia zaprezentowane są poniżej.

Rozważmy najpierw równanie PFO w postaci różniczkowej (1) oraz ogólne równanie kinetyczne, wyrażające szybkość adsorpcji jako funkcję parametrów $q(t)$ i q_e :

$$\frac{dq(t)}{dt} = F(q_e, q(t)). \quad (7)$$

Oczywiście w rzeczywistym równaniu odpowiadającym konkretnemu modelowi mogą pojawić się także inne parametry, takie jak zależne od czasu stężenie adsorbentu, masa adsorbentu, itp. Jednakże takie parametry można również wyrazić jako funkcje $q(t)$ i q_e (np. korzystając z bilansu masy adsorbentu lub innych zależności, np. znanej równowagowej izotermy adsorpcji). Rozwijając prawą stronę powyższego równania w szereg Taylora wokół $q(t) = q_e$, otrzymujemy:

$$\frac{dq(t)}{dt} = \beta_1 (q_e - q(t)) + \beta_2 (q_e - q(t))^2 + \beta_3 (q_e - q(t))^3 + \dots \quad (8)$$

gdzie $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ są stałymi, niezależnymi od $q(t)$ i q_e . Brak wyrazu wolnego (niezależnego od $(q_e - q(t))$) wynika z warunku definiującego stan równowagi, tj. $dq(t)/dt = 0$ jeśli $q_e = q(t)$. Waga poszczególnych członów tego rozwinięcia zależy zarówno od wielkości współczynników $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ (które z kolei zależą od przyjętego modelu adsorpcji) jak i od tego, jak bardzo układ jest zbliżony do stanu równowagi, czyli od wartości różnicy $(q_e - q(t))$. W miarę ustalania się stanu równowagi, pierwszy człon będzie stawał się dominujący, co wynika z czysto matematycznych własności rozwinięcia (8). Innymi słowy, każde wyrażenie opisujące szybkość adsorpcji da się sprowadzić do równania PFO, jeśli rozpatrujemy stany bliskie równowagi. O tym, kiedy można zaniedbać pozostałe (tj. wszystkie oprócz pierwszego) człony w rozwinięciu (8), decyduje charakter rozpatrywanego układu jak również warunki prowadzenia eksperymentu. Podstawowym warunkiem poprawności powyższego rozumowania jest istnienie fizycznej granicy q_e , tj. stałej do której dąży $q(t)$, w miarę ustalania się stanu równowagi. Drugim warunkiem jest istnienie pierwszego członu po prawej stronie rozwinięcia (8); nie można wykluczyć istnienia modelu, którego matematyczna postać nie zawiera tego czynnika (zob. poniżej).

Analogiczne postępowanie zawodzi w przypadku równania PSO, gdyż z definicji nie zawiera ono czynnika proporcjonalnego do różnicy $(q_e - q(t))$. Można jednak dojść do podobnych wniosków, rozpatrując postać równania PSO daną wyrażeniem (6). Ponownie, rozpatrując stany bliskie równowagi, można zauważyć, że każde równanie posiadające granicę $q(t \rightarrow \infty) = q_e$, wykazuje liniowość, kiedy zastosować reprezentację liniową PSO:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t/q(t)}{t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{q(t)} = 1/q_e \quad (9)$$

Tym razem jedynym warunkiem jest istnienie stałej wartości q_e . Co ciekawe, idealną liniowość wykresu $t/q(t)$ vs t można uzyskać transformując dane niezależne od czasu, tj. rejestrowane po ustaleniu się równowagi w funkcji czasu. Zagadnienie to będzie poruszone później.

Kolejną przesłanką uzasadniającą twierdzenie, że równania PSO i PFO nie reprezentują jednego, konkretnego modelu fizycznego, są wnioski płynące z analizy danych eksperymentalnych zarejestrowanych w różnorodnych układach adsorpcyjnych. Płaziński i in. dokonali porównania względem kilku parametrów, m.in. pH, temperatury oraz stężenia początkowego adsorbentu [13]. Okazało się, że równania PSO i PFO nie są czułe na wpływ ww. czynników, tj. brak jest jakościowych różnic w dopasowaniu danych zmierzonych przy różnych wartościach pH, temperatury, itd. Szczególnie interesujące są wnioski płynące z porównania wpływu szybkości mieszania mechanicznego układu na szybkość adsorpcji i wartość stałych k_1 i k_2 . Szybkość mieszania wpływa głównie na wkład dyfuzji adsorbentu w warstwie roztworu znajdującej się tuż przy powierzchni cząstek adsorbentu (tzw. dyfuzja przez ciekły film otaczający cząstki adsorbentu). Wraz ze zwiększającą się szybkością mieszania grubość ww. warstwy maleje; maleje również wpływ tego typu dyfuzji (szybkość dyfuzji zwiększa się, dążąc do wartości stałej). Co za tym idzie, całkowita szybkość adsorpcji zwiększa się, ponieważ jeden z etapów procesu został przyśpieszony. Rozpatrując skrajne przypadki (układ nie mieszany mechanicznie lub mieszany z niewielką szybkością oraz układ mieszany bardzo silnie) można zauważyć znaczne różnice jakościowe, zarówno w przebiegu izoterm kinetycznych, jak i w czasie ustalania się równowagi. Jest to dowodem a diametralnie różne wkłady mechanizmów kinetycznych, mające udział w szybkości całego procesu. Tymczasem oba omawiane równania (PSO i PFO) nie są w stanie odzwierciedlić zmian w tych układach; jednakowo dobrze dopasowują dane zmierzone przy różnych szybkościach mieszania, pomimo występujących w nich wyraźnych różnic jakościowych. Jest zatem oczywiste, że samo dopasowanie danych przez którekolwiek z równań (PSO lub PFO) nie może być traktowane jako dowód lub choćby przesłanka o istnieniu danego mechanizmu fizycznego, determinującego kinetykę adsorpcji w danym układzie. Równania te również dobrze mogą przybliżać wpływ różnych mechanizmów.

Powyżej pokazano, że zarówno równanie PSO jak i PFO przybliżają niemal każdy model kinetyczny, pod warunkiem, że rozpatrywany układ jest blisko stanu równowagi. Z takiego stwierdzenia nie wynika jednak nic o różnicy w dokładności oferowanych przybliżeń. Innymi słowy: które z równań będzie (w większości przypadków) lepiej dopasowywało dane?

Bazując na licznych pracach przeglądowych (m.in. [14]), porównujących efektywność obu tych równań, można stwierdzić, że w znakomitej większości przypadków to równanie PSO działa dużo lepiej w porównaniu z PFO. Znajduje to odzwierciedlenie zarówno w jakości dopasowania danych kinetycznych, jak i w trafności oszacowanej wartości q_e (ten ostatni aspekt można brać pod uwagę, gdy znana jest równowagowa izoterma adsorpcji lub rejestrowane dane typu $q(t)$, są na tyle bliskie stanowi równowagi, że pozwalają na sensowną ekstrapolację do q_e). Równanie PFO zazwyczaj zawodzi już na etapie dopasowania danych; zamiast linii prostej uzyskuje się (w przybliżeniu) wygiętą krzywą, czasami w kształcie litery S. Oczywiście wyznaczone w ten sposób parametry nie mają większego sensu fizycznego, warto

jednak odnotować, że wartości q_e są zazwyczaj znacznie niższe w porównaniu z tymi wyznaczonymi za pomocą równania PSO.

Wyjaśnienia tego faktu należy szukać w połączonym wpływie: (i) losowych błędów eksperymentalnych oraz (ii) własnościach stosowanej reprezentacji liniowej. Wpływ losowych błędów eksperymentalnych jest kluczowy zwłaszcza w przypadku równania PFO i decyduje o jego ograniczonej stosowalności, pomimo ogólnego charakteru tego wyrażenia, pokazanego poprzez wprowadzenie rozszerzenia (8). Rozważmy wielkość $\ln(q_e - q(t))$, obecną w reprezentacji liniowej równania PFO. W miarę postępu procesy adsorpcji, różnica $(q_e - q(t))$ staje się coraz mniejsza, a wartość $\ln(q_e - q(t))$ coraz większa. Z rachunku błędu wynika, że wpływ losowych błędów będzie rósł proporcjonalnie do odwrotności czynnika $(q_e - q(t))$; oznacza to, że w rejonie, w którym równanie PFO powinno najlepiej dopasowywać dane (układ bliski równowagi) wpływ losowego błędu jest tak duży, że niweluje „przewagę” wynikającą z własności matematycznych wyrażonych przez równanie (8). Fakt, że równanie PFO dobrze działa blisko stanu równowagi, w większości przypadków może nie być nawet dostrzeżony.

Sytuacja jest inna w przypadku równania PSO; tutaj wpływ losowego błędu eksperymentalnego jest znikomy. Ponadto, wg. niektórych badań, reprezentacja liniowa (6) ma tendencję do tuszowania odchyłeń od zachowania przewidywanego przez równanie PSO. Zaproponowano [15] używanie jednej z kilku alternatywnych reprezentacji liniowych [16], w celu lepszego uwidocznienia takich odchyłeń. Jako że celem (zazwyczaj) jest uzyskanie jak najlepszego możliwego dopasowania danych, pozostałe reprezentacje liniowe odpowiadające równaniu PSO nie są w ogóle wypróbowywane.

Warto również wspomnieć o analizie wpływu losowego błędu na dopasowanie danych przez równania PSO i PFO opisanej w pracy [13]. Po wygenerowaniu danych typu $(t; q(t))$ za pomocą równania PFO, wprowadzano do nich losowy błąd pseudo-eksperymentalny (zgodnie z rozkładem Gaussa). Tak spreparowane dane poddawano korelacji przez liniowe postaci równań PSO i PFO (równania (6) i (3) w niniejszej pracy). Okazało się, że nawet niewielki losowy rozrzut punktów powodował, że dane takie były lepiej korelowane przez równanie PSO niż PFO, pomimo, że dane odpowiadały pierwotnie równaniu PFO. Efekt ten jest zależny od zakresu rozpatrywanych danych; jak uzasadniano wyżej, najbardziej znaczący jest w przypadku wartości $q(t)$ bliskich q_e .

Warto również wspomnieć o następującym fakcie związanym z dopasowywaniem danych za pomocą równania PFO. Używając reprezentacji liniowej (3) testuje się różne wartości q_e , wybierając tą, prowadzącą do najlepszej linearyzacji danych. Jednak założona wartość q_e musi być wyższa niż największa wartość $q(t)$ obecna w danych. W przeciwnym wypadku otrzymujemy nieoznaczoność (logarytm naturalny liczby ujemnej). Może to wpływać na dokładność wyznaczenia wartości q_e tą metodą, zwłaszcza w przypadku danych, z których część została zmierzona blisko stanu równowagi lub wręcz po ustaleniu się równowagi. Rozpatrując zbiór wartości

$q(t)$, oscylujących wokół równowagowej wielkości q_e i używając reprezentacji PFO, nigdy nie otrzymamy prawidłowej wartości q_e .

Konkludując, że równania PSO i PFO nie mają głębszego sensu fizycznego (oprócz reprezentowania asymptotycznych postaci większości modeli kinetycznych) warto zapytać, czy stosowanie tych wyrażeń może przynieść realną korzyść w analizie danych eksperymentalnych. Równanie PSO może być wykorzystywane w celu ekstrapolacji danych kinetycznych $q(t)$ oraz oszacowania odpowiadającej im wartości q_e . Należy jednak zaznaczyć, że warto ograniczyć ekstrapolację do punktów $(t; q(t))$ zmierzonych dla stanów bliskich stanowi równowagi ($q(t) > 80\% q_e$). Biorąc pod uwagę cały zakres danych, można doprowadzić do odchylenia uzyskanej wartości q_e od wartości prawidłowej, niezależnie od jakości uzyskanego dopasowania danych [9]. Ponadto, odnotowano przypadki użycia równania PSO w celu przewidywania szybkości adsorpcji jako funkcji różnych parametrów prowadzenia eksperymentu (np. stężenia początkowego adsorbentu) [4]. W tym celu wprowadzono empiryczne zależności (zawierające parametry do dopasowania) wiążące wartości k_2 i q_e z tymi parametrami. W ten sposób, dysponując danymi zmierzonymi dla różnych parametrów, można przewidzieć zachowanie się układu (tj. kinetyki adsorpcji) wskutek zmiany warunków prowadzenia procesu.

UWAGI KOŃCOWE

Równania pseudo-drugorzędowe (ang. *pseudo-second order*, PSO) i pseudo-pierwszorzędowe (ang. *pseudo-first order*, PFO), wykorzystywane w celu opisu kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe są równaniami empirycznymi. Można je wyprowadzić w oparciu o kilka różnych, konkurencyjnych teorii kinetyki procesów adsorpcji, najczęściej uzyskując zgodność w przebiegach odpowiednich kinetycznych izoterm adsorpcji; wyprowadzenia na drodze przekształceń algebraicznych są możliwe jedynie w nielicznych przypadkach. Równania PSO i PFO można traktować jako szczególne przypadki reprezentacji matematycznych m.in. następujących modeli kinetycznych: modelu dyfuzji adsorbentu w porach cząstek adsorbentu, statystycznej teorii transportu międzyfazowego oraz modelu kinetycznego Langmuira. Ponadto, można wykazać, że PSO (jako reprezentacja liniowa (6)) oraz PFO (w postaci różniczkowej (1)) mogą funkcjonować jako równania przybliżające zachowanie większości układów adsorpcyjnych, po warunkiem, że analizowane dane odpowiadają układowi znajdującemu się blisko stanu równowagi. Fakt ten jest bardziej znaczący dla wyjaśnienia przyczyn dobrej stosowalności równania PSO, gdzie losowy błąd eksperymentalny nie odgrywa większej roli; przeciwna sytuacja ma miejsce w przypadku równania PFO. Analiza literaturowych danych eksperymentalnych potwierdza, że oba opisywane wyrażenia (PSO i PFO) nie są w stanie oddać zmian w mechanizmie kontrolującym kinetykę adsorpcji. Te i inne obserwacje przemawiają za stwierdzeniem, że równania PSO i PFO nie reprezentują żadnego konkretnego modelu fizycznego, zatem z faktu ich stosowalności/niestosowalności

nie można wyciągnąć żadnych wiarygodnych wniosków na temat natury przebiegającego procesu. Powszechnie spotykane w literaturze stwierdzenia, że „kinetyka adsorpcji w danym układzie odpowiada procesowi pseudo-pierwszorzędowemu (lub pseudo-drugorzędowemu)” nie oznaczają nic więcej ponad to, że testowane równanie jest w stanie dobrze skorelować zarejestrowane dane eksperymentalne.

PODZIĘKOWANIA

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 (grant nr. N N204 271238, ID: 67218) jako projekt badawczy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 1898, **24**, 1.
- [2] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, *Water Res.*, 1984, **18**, 1501.
- [3] Y.-S. Ho, D. Wase, C. Forster, *Environ. Technol.*, 1996, **17**, 71.
- [4] Y.-S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.*, 1999, **34**, 451.
- [5] S. Azizian, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **276**, 47.
- [6] A. Marczewski, *Langmuir*, 2010, **26**, 15229.
- [7] W. Rudziński, W. Płaziński, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16514.
- [8] Y. Liu, L. Shen, *Langmuir*, 2008, **24**, 11625.
- [9] W. Rudziński, W. Płaziński, *Adsorption*, 2009, **15**, 181.
- [10] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Kodansha, Tokio, 1990.
- [11] W. Rudziński, W. Płaziński, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15100.
- [12] W. Płaziński, J. Dziuba, W. Rudziński, praca nieopublikowana.
- [13] W. Płaziński, W. Rudziński, A. Płazińska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, **152**, 2.
- [14] J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *J. Hazard. Mat.*, 2009, **162**, 616.
- [15] A. Marczewski, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 5145.
- [16] Y.-S. Ho, *Water Res.*, 2006, **40**, 119.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 sierpnia 2011

**LUMINESCENCYJNE SENSORY TLENU,
CIŚNIENIA I TEMPERATURY**
**OXYGEN, PRESSURE AND TEMPERATURE
LUMINESCENT SENSORS**

Mikhail Tsvirko, Bartosz Kalota

*Akademia im. Jana Długosza, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200, Częstochowa
e-mail: m.tsvirko@ajd.czest.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

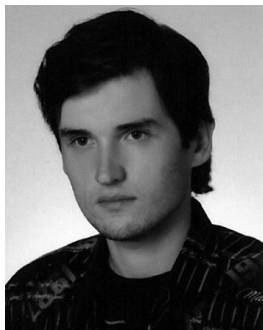
1. Właściwości fizykochemiczne i wybrane zastosowania analityczne porfiryn
2. Właściwości fizykochemiczne i wybrane zastosowania związków kompleksowych europu
3. Monofunkcjonalne sensory luminescencyjne
 - 3.1. Farby czułe na stężenie tlenu i ciśnienie
 - 3.2. Farby czułe na temperaturę
 - 3.3. Mechanizm wygaszania luminescencji
 - 3.4. Krótka charakterystyka wybranych monofunkcjonalnych sensorów luminescencyjnych wraz z sensorem „ruchomego światła”
 - 3.5. Sensory luminescencyjne wykrywające tlen w układach biologicznych
4. Bifunkcjonalne sensory luminescencyjne
 - 4.1. Krótka charakterystyka wybranych bifunkcjonalnych sensorów luminescencyjnych
 - 4.2. Luminescencja tlenu singletowego sensybilizowana porfiryńą

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mikhail Tsvirko absolwent Białoruskiego Uniwersytetu Państwowego w Mińsku (1969). Otrzymał stopień doktora nauk fizyczno-matematycznych za „*Energetykę pierwotnych fotofizycznych procesów w cząsteczkach porfiryn*” (1973) na tej samej uczelni. Laureat Konkursu Młodych Naukowców Białorusi (1976). Za „*Procesy transformacji energii wzbudzenia elektronowego w porfirynach i metaloporfirynach*” (1989) otrzymał habilitację w Instytucie Fizyki Białoruskiej Akademii Nauk w Mińsku. Następnie zdobył tytuł profesora w dziedzinie optyki w Białoruskim Uniwersytecie Państwowym w Mińsku (1990). W międzyczasie (1975–1997) był starszym, czołowym pracownikiem Instytutu Badawczego Stosowanych Problemów Fizycznych Białoruskiego Uniwersytetu Państwowego w Mińsku. Później został kierownikiem laboratorium biofotoniki i zastępcą dyrektora w sprawach naukowych w Narodowym Centrum Badawczym Monitoringu Ozonofery Białoruskiego Uniwersytetu Państwowego w Mińsku (od 1997). Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora w Instytucie Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie (od 2002). Autor 3 monografii, 17 patentów, ponad 140 publikacji, 175 materiałów konferencyjnych oraz kierownik ponad 25 projektów badawczych.



Bartosz Kalota ukończył studia dyplomowe na Akademii im. Jana Długosza w 2010 roku. Obecnie jest na studiach magisterskich na tej samej uczelni do roku 2012. Jego główne zainteresowania dotyczą syntezy i badania właściwości pochodnych porfiryn.

ABSTRACT

Optical chemical sensors enlarge the definition of a classical chemical sensor; they present results in two-dimensional (2D) or three-dimensional (3D) aspect. They can determine parameters of micro and macro scale objects without using a lot of electronic equipment.

This article is focused on sensors based on porphyrin derivatives and europium complexes, being the most frequently used substances sensitive to oxygen concentration, pressure and temperature changes. Along with the presentation of characteristics of substances employed to sensors' construction, also the general principle of luminescent sensors operation, composition and operation range of selected mono- and bifunctional luminescent sensors are described; moreover the selected achievements, such as the "traffic light" sensor are shown.

Słowa kluczowe: luminescencja, metaloporfiryny, kompleksy europu, sensory tlenu, sensory ciśnienia, sensory temperatury

Keywords: luminescence, metalloporphyrins, europium complexes, oxygen sensors, pressure sensors, temperature sensors

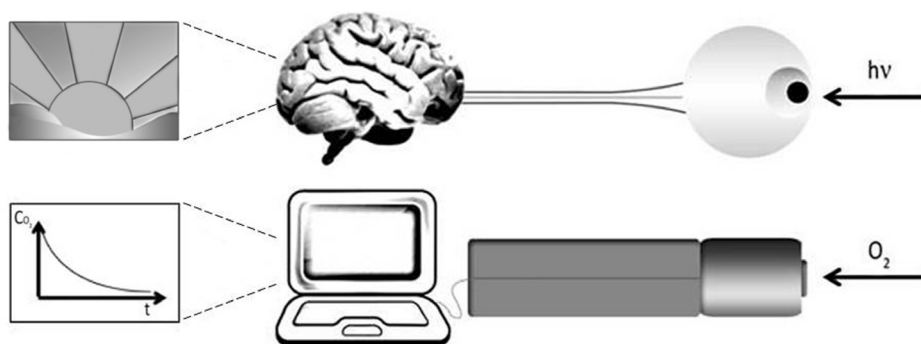
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CP	– koproporfiryna
CCD	– matryca CCD (ang. <i>charge coupled device</i>)
D2	– 1,10-fenantrolina-tris[3-(3-fenantrolino)-1-(9-fenantrolino)propan-1,3-dion]
DAPM	– diantypyrydylopropylometan
DAPhM	– diantypyrydylofenylometan
DATP	– tris(dibenzoilometan)mono(5-amino-1,10-fenantrolina)
DL-PSP	– podwójnie luminoforowa farba czuła na ciśnienie (ang. <i>dual luminophore pressure sensitive paint</i>)
DPBT	– 2-(4-dietyloamino-fenyl)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo-1-yl)-1,3,5-triazyna
DPP	– 4,7-difenyl-1,10-fenantrolina
EC	– etyloceluloza
FIB	– polimer fluoroakrylowy
L	– 1,3,5-tri(2-pirydylo)benzen
LED	– dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>light-emitting diode</i>)
MAX	– A-poliwęglan dimetylosiloksanu-bisfenolu
OEP	– oktaetyloporfiryna
OLED	– organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>organic light-emitting diode</i>)
PBMA	– poli(metakrylan butylu)
PCA	– główna analiza składu (ang. <i>principal component analysis</i>)
PDMS	– poli(dimetylosiloksan)
PMMA	– poli(metakrylan metylu)
PS	– poli(styren)
PSAN	– poli(styren-co-akrylonitryl)
PSL	– luminofor czuły na ciśnienie (ang. <i>pressure sensitive luminophore</i>)
PSP	– farba czuła na ciśnienie (ang. <i>pressure sensitive paint</i>)
PVC	– poli(chlorek winylu)
SB	– zasada Schiffa (ang. <i>Schiff-base group</i>)
TBP	– tetra(benzeno)porfiryna
TFC	– tris[3-(trifluorometylohydroksymetyleno)-(+)-kamforan]
TFPL	– 5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenyl)porfolakton
TFPP	– 5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenyl)porfiryna
TMHPP	– tetra(3-metoksy-4-hydroksyfenyl)porfiryna

TPP	- tetra(fenylo)porfiryra
TSL	- luminofor czuły na temperaturę (ang. <i>temperature sensitive luminophore</i>)
TSP	- farba czuła na temperaturę (ang. <i>temperature sensitive paint</i>)
TTA	- tiofenotrifluoroaceton

WPROWADZENIE

W ostatnich latach specjalistyczne sensory¹ stanowią jeden z głównych kierunków rozwoju chemii analitycznej. Działanie sensorów można porównać do działania zmysłów (Rys. 1). Oko odbiera bodźce świetlne ze środowiska, układ nerwowy przesyła impuls do mózgu, który przetwarza ten sygnał w obraz. W przypadku sensora okiem jest receptor, który pobiera informację chemiczną oraz przetwornik, który konwertuje tę informację w elektryczny sygnał użyteczny analitycznie. Ten sygnał następnie trafia do komputera, który przetwarza otrzymane informacje na podstawie wprowadzonych wcześniej algorytmów.



Rysunek 1. Schemat porównujący działanie zmysłu wzroku z pracą sensora optycznego.
Figure 1. Scheme comparing function of sight to the work of an optical sensor.

Sensory powinny szybko odpowiadać, pracować w sposób ciągły lub tylko w czasie przeprowadzania pomiaru. Powinny posiadać niewielkie rozmiary oraz być stosunkowo tanie [1]. Większość tych wymagań spełniają sensory luminescencyjne i z tego powodu szybko znalazły szerokie zastosowanie [2].

Stężenie tlenu, ciśnienie i temperatura są jednymi z najczęściej wyznaczanych parametrów. Pomiar chemiczne i biochemiczne ograniczają się przeważnie do zbierania danych jednopunktowych, które w pewnych przypadkach okazują się niewystarczające. Pojęcie klasycznego sensora chemicznego poszerzają optyczne

¹ Stosuje się równolegle dwie nazwy – sensory i czujniki; w dalszym ciągu pracy stosowana jest nazwa sensory.

sensory chemiczne, przedstawiające wyniki w postaci dwuwymiarowej (2D) lub trójwymiarowej (3D). Optyczne sensory chemiczne mogą oznaczać parametry na obiektach zarówno w skali mikro jak i makro bez potrzeby używania dużych ilości sprzętu elektronicznego.

Przedstawiona praca przeglądowa nie obejmuje w całości tak szerokiego zagadnienia jakim są mono- i bifunkcjonalne sensory chemiczne. Autorzy skupili się głównie na sensorach konstruowanych na bazie pochodnych porfiryn i związków kompleksowych europu, służących do wykrywania i obrazowania w postaci 2D i 3D stężenia tlenu, jak również określania ciśnienia oraz temperatury.

1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I WYBRANE ZASTOSOWANIA ANALITYCZNE PORFIRYN

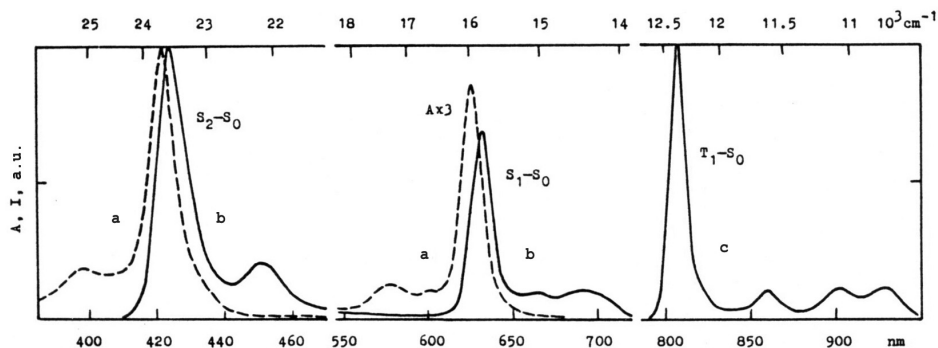
Porfiryny znajdują szerokie zastosowanie jako czułe substancje sensorowe, są to unikatowe, płaskie związki heteroaromatyczne, ulegające wielu przemianom, np. reakcjom utleniania, redukcji, koordynacji, agregacji i polimeryzacji [3, 4]. Porfiryny mogą być modyfikowane poprzez wprowadzanie podstawników organicznych do zewnętrznej części pierścienia porfirynowego lub poprzez wprowadzanie jonu metalu do wewnętrznej części tego pierścienia. W tym drugim przypadku powstaje związek kompleksowy, w którym porfirylna jest ligandem [3].

Obecność podstawników organicznych oraz jonów metali silnie zmienia właściwości porfiryn. W procesie koordynacji, jon centralny o odpowiednim rozmiarze zajmuje pozycję wewnątrz pierścienia porfirynowego. Jeżeli natomiast jon centralny ma większą średnicę, wówczas znajduje się poza płaszczyzną cząsteczki, która dalej pozostaje płaska i stabilna [4]. Porfiryny odgrywają bardzo ważną rolę w procesach życiowych, ponieważ występują w hemoglobinie u zwierząt i w chlorofilu u roślin [3].

Charakterystycznymi właściwościami spektroskopowymi porfiryn są: (i) silne pasmo absorpcji (390–425 nm) na granicy między UV a VIS o wysokim molowym współczynniku absorpcji (ϵ rzędu 10^5), (ii) kilka dobrze określonych pasm absorpcji o mniejszej intensywności w zakresie widzialnym, (iii) zdolność do fotoluminescencji oraz (iv) wysoka kwantowa wydajność przejść w stan trypletowy [3]. Wszystkie te właściwości są istotne w doborze materiałów wykorzystywanych w sensorach luminescencyjnych. Dzięki wysokiej wartości molowego współczynnika absorpcji porfiryny znalazły zastosowanie jako odczynniki chromoforowe do oznaczania jonów metali [4]. Inne zastosowania analityczne porfiryn związane są z elektroforezą kapilarną, chromatografią cieczową [4,5] oraz z funkcją chromoforów do oznaczania albumin, cyjanoków, aminokwasów i jonu azotanowego(V) [4].

Pasma absorpcji i emisji związku kompleksowego gadolinu z tetra(benzeno)porfirylną (GdTBP) przedstawia Rysunek 2 [6]. Widoczne są tu dwa pasma fluorescencyjne ($S_2 \rightarrow S_0$ i $S_1 \rightarrow S_0$) oraz jedno fosforescencyjne ($T_1 \rightarrow S_0$). Jedynie w przy-

padku metalokompleksów tetra(benzeno)porfiryn (TBP) oraz tetra(fenylo)porfiryn (TPP) występuje zjawisko „podwójnej fluorescencji”.



Rysunek 2. Widmo absorpcji (293 K) (a); widmo fluorescencji (293 K) (b) i widmo fosforescencji (77 K) (c) związku kompleksowego tetra(benzeno)porfiryny gadolinu (GdTBP) w etanolu. Oznaczenia: A – absorbancja; I – intensywność emisji [względna liczba fotonów/nanometr] [6].

Figure 2. Absorption spectrum (293 K) (a); fluorescence spectrum (293 K) (b) and phosphorescence spectrum (77 K) (c) of Gd tetrabenzenoporphyrin complex (GdTBP) in ethanol. A – absorbance; I – emission intensity in relative number of quanta per nanometer [6].

Interesującą z punktu widzenia metod elektroanalitycznych była idea skonstruowania „elektronicznego zmysłu smaku” i „elektronicznego nosa”. Dalszy rozwój tego kierunku badań dał początek sensorom multifunkcyjnym, czyli sensorom czującym jednocześnie na wiele związków chemicznych. „Elektroniczne zmysły” zostały zaprojektowane w oparciu o matryce elektrod zawierających pochodne porfiryny. Matryca elektrod „elektronicznego zmysłu smaku” posiadała następujące związki kompleksowe z grupy tetra(3-metoksy-4-hydroksyfenylo)porfiryn (TMHPP): Mn(TMHPP)Cl, Fe(TMHPP)Cl, Co(TMHPP), Ni(TMHPP) oraz wolny ligand H₂(TMHPP). „Elektroniczny zmysł smaku” odróżniał pięć podstawowych smaków. Natomiast „elektroniczny nos” działał na podstawie elektrod wykorzystujących związki kompleksowe TPP. Oba „zmysły” posłużyły m.in. do odróżniania niektórych gatunków czerwonych win. „Elektroniczny nos” zastosowano do bezinwazyjnego wykrywania raka płuc na podstawie obecności charakterystycznych dla nowotworu płuc alkanów i związków aromatycznych [4].

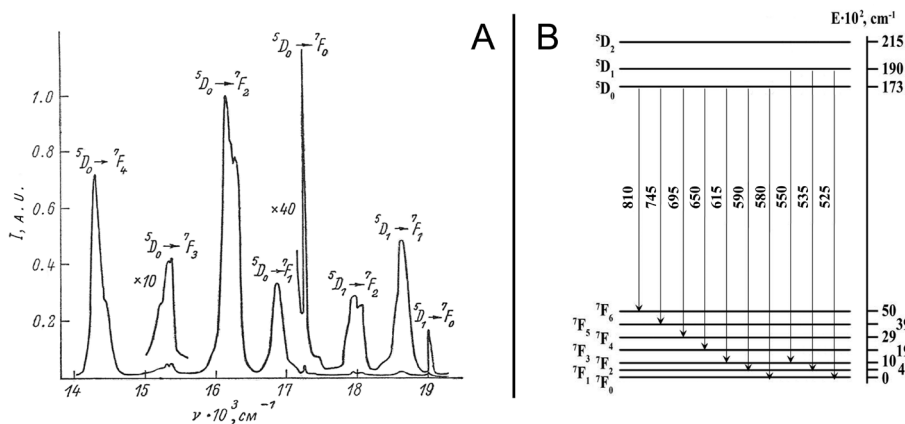
Porfiryny i ich związki kompleksowe z metalami służą m.in. do produkcji specyficznych barwników, półprzewodników oraz różnorodnych katalizatorów. Niektóre porfiryny pełnią rolę fotosensybilizatorów w terapii fotodynamicznej, znalazły zastosowanie w diagnostyce nowotworów, w leczeniu infekcji bakteryjnych i unieszkodliwieniu niektórych wirusów oraz grzybów [7]. Niektóre związki kompleksowe porfiryn z pewnymi paramagnetycznymi metalami, jak gadolin lub mangan wykazują zdolność do zwiększania kontrastu w tomografii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Odpowiednie pochodne porfiryn wiążą się z kwasami nukleinowymi DNA i RNA; poprzez blokowanie fragmentów tych kwasów powodują ich

rozszczerpienie, a zatem są potencjalnymi czynnikami antywirusowymi [7]. Dzięki możliwości różnorodnych zastosowań, porfiryny stanowią w ciągu poprzednich dwóch dekad obiekt intensywnych badań.

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I WYBRANE ZASTOSOWANIA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH EUROPU

Lantanowce w postaci trójwartościowych jonów (Ln^{3+}) w kryształach lub w roztworze posiadają bardzo charakterystyczne widma absorpcji i emisji w zakresie bliskiego ultrafioletu, światła widzialnego i bliskiej podczerwieni. Widma są wynikiem przejść elektronowych w orbitalach 4f; takie przejścia f-f mają wąską szerokość spektralną i niskie wartości molowego współczynnika absorpcji ($\epsilon = 0,1 \div 10$).

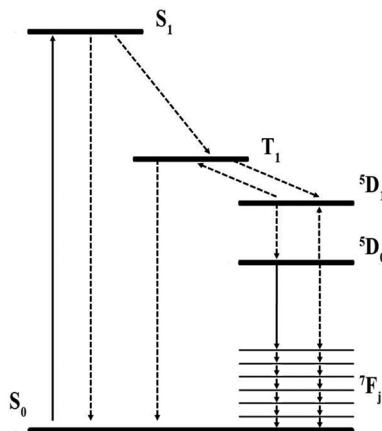
Trójładownie jony lantanowców, z wyjątkiem La^{3+} i Lu^{3+} , wykazują zdolność emisji promieniowania ze stanów wzbudzonych. Wszystkie pasma luminescencji Eu^{3+} zostały przedstawione w formie widma i diagramu w Rysunku 3 [8]. Przejście w stan podstawowy może przebiegać w sposób promienisty lub bezpromienisty. Im większa różnica między poziomami energetycznymi stanu wzbudzonego i podstawowego, tym mniejsze prawdopodobieństwo przejścia bezpromienistego oraz intensywniejsza luminescencja o dłuższym czasie jej zaniku. Intensywność luminescencji lantanowców zależy od przyłączonego liganda oraz rozpuszczalnika i jest na ogół słabsza niż w przypadku fluoroforów organicznych [9]. Długość czasu zaniku luminescencji lantanowców też jest różna, np. dla Yb i Nd jest rzędu μs , a dla Eu i Tb rzędu ms [10].



Rysunek 3. Widmo luminescencji 1 M $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w roztworze $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ($\lambda_{\text{wzb}} = 465,7 \text{ nm}$), ilustrujące przejścia elektronowe jonu Eu^{3+} powodujące luminescencję (A) [8] wraz z diagramem stanów energetycznych (B).

Figure 3. Luminescence spectrum of 1M $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ solution ($\lambda_{\text{exc}} = 465,7 \text{ nm}$), showing electron transitions of Eu^{3+} ion causing luminescence (A) [8] along with the energy state diagram (B).

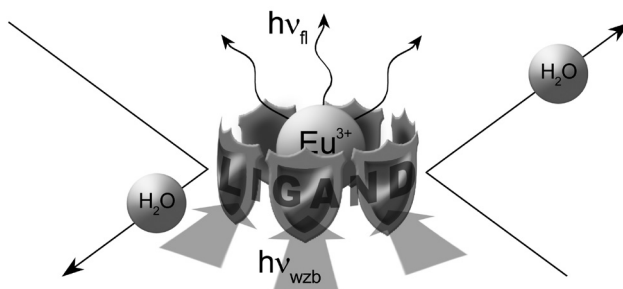
Właściwości luminescencyjne lantanowców można wzmocnić poprzez utworzenie związku kompleksowego jonu lantanowca z odpowiednim ligandem organicznym. W tych przypadkach ligand, którego molowy współczynnik absorpcji jest rzędu 10^4 , pełni rolę anteny absorbującej promieniowanie wzbudzące. Następnie energia wzbudzenia elektronowego liganda przenosi się na jon Ln^{3+} . Proces takiego wewnątrzcząsteczkowego bezpromienistego przeniesienia energii jest możliwy, gdy emisyjny poziom Ln^{3+} leży poniżej stanu trypletowego liganda (Rys. 4). Należy podkreślić, że rodzaj ligandów w związkach kompleksowych lantanowców ma duży wpływ na kwantową wydajność ich emisji.



Rysunek 4. Schemat poziomów energetycznych i przejść elektronowych dla organicznych związków kompleksowych Eu^{3+} .

Figure 4. Scheme of energy levels and electron transitions for Eu^{3+} organic complexes.

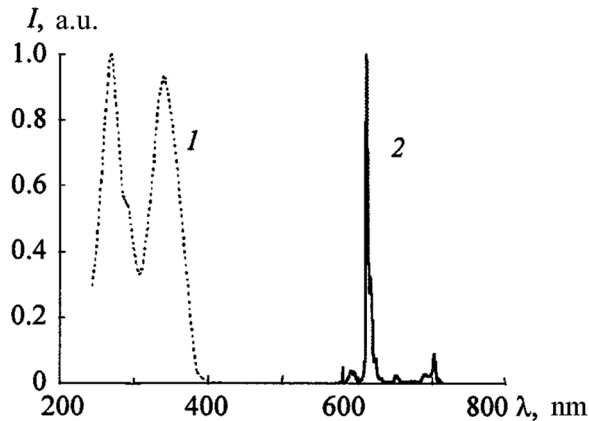
Ligandy osłaniają jon centralny związku kompleksowego przed wpływem środowiska zewnętrznego, szczególnie ważne jest to w przypadku działania wody, która ma właściwość wygaszania luminescencji lantanowca (Rys. 5).



Rysunek 5. Uproszczony schemat funkcji liganda, odbierający i przesyłający energię wzbudzenia ($h\nu_{\text{wzb}}$) na jon centralny Eu^{3+} oraz dodatkowo osłaniający stan wzbudzony 5D_0 ($h\nu_{\text{fl}}$) jonu przed wpływem środowiska zewnętrznego.

Figure 5. Simplified scheme of ligand functions, receiving and transferring excitation energy ($h\nu_{\text{wzb}}$) to Eu^{3+} central ion and shielding excited ion state 5D_0 ($h\nu_{\text{fl}}$) from outside environment.

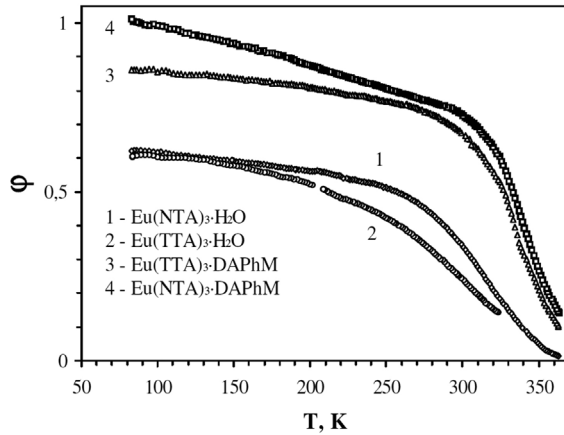
Związki kompleksowe Eu^{3+} oprócz długiego czasu zaniku luminescencji oraz bardzo dobrej kwantowej wydajności luminescencji (do około 0,6–0,8) wykazują znaczne przesunięcie między widmem absorpcji/wzbudzenia i emisji (Rys. 6) [11]. Przesunięcie jest na tyle duże (rzędu 250 nm), że do ich rozdzielenia wystarczy wykorzystanie odpowiedniego filtra optycznego.



Rysunek 6. Widma absorpcji/wzbudzenia (1) i luminescencji (2) tris(tiofenotrifluoroacetylo)(diantipirydylopropylometanu) europu ($\text{Eu}(\text{TTA})_3\cdot\text{DAPM}$) w PMMA [11].

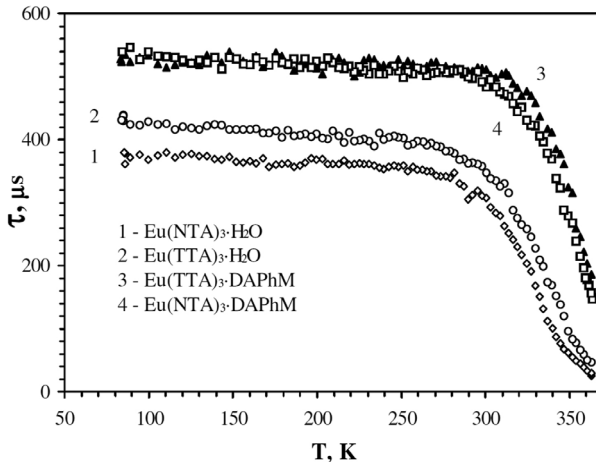
Figure 6. The absorption/excitation (1) and luminescence (2) spectra of europium tris(tenoiotrifluoroacetate)-(diantipirydylopropylmethane) ($\text{Eu}(\text{TTA})_3\cdot\text{DAPM}$) in PMMA [11].

Dla związków kompleksowych europu kwantowa wydajność luminescencji φ i długość czasu zaniku luminescencji τ są zależne od temperatury. Na Rysunkach 7 i 8 przedstawiono zależności odpowiednio $\varphi(T)$ i $\tau(T)$. W obydwu przypadkach widoczny jest spadek wydajności luminescencji ze wzrostem temperatury. Różnice w kształtach krzywych $\varphi(T)$ i $\tau(T)$ w zakresie niskich temperatur są spowodowane faktem, iż na długość czasu zaniku luminescencji w przeważającej mierze ma wpływ bezpromieniste przejście z poziomu ${}^5\text{D}_0$, a na kwantową wydajność luminescencji bezpromieniste przejście ze wszystkich poziomów uczestniczących w zmniejszeniu wzbudzenia dla danego związku kompleksowego Eu^{3+} [12]. Długość czasu zaniku emisji oraz jej intensywność nie zależą od stężenia rozpuszczonego tlenu [10]. Wymienione powyżej elementy pozwalają na zastosowanie związków kompleksowych Eu^{3+} jako sensorów temperatury.



Rysunek 7. Zależność temperaturowa kwantowej wydajności luminescencji dla związków kompleksowych Eu^{3+} w warstwach PMMA [12].

Figure 7. Temperature dependence of luminescence quantum yield for Eu^{3+} complexes in PMMA films [12].



Rysunek 8. Zależność temperaturowa długości czasu zaniku luminescencji dla związków kompleksowych Eu^{3+} w warstwach PMMA [12].

Figure 8. Temperature dependence of luminescence lifetime for Eu^{3+} complexes in PMMA films [12].

Zjawisko emisji związków kompleksowych można również wykorzystać do określania stężenia jonów wodorowęglanowych (a tym samym pH) w roztworach wodnych [10]; tę zależność intensywności emisji od pH zaobserwowano dla związku kompleksowego Eu^{3+} z fenantrydyną. Intensywność emisji powyższego związku kompleksowego rośnie ze spadkiem pH, co wskazuje na słaby efekt przekazywania elektronów przez zewnętrzne podstawniki alkilowe i hamowanie pro-

cesu protonowania [10]. Istotny jest fakt, że długość czasu zaniku luminescencji Eu^{3+} jest niezależna od zmieniających się wartości pH [13].

Interesującym zastosowaniem związków kompleksowych Eu^{3+} z tris- β -diketonami w cienkich warstwach poli(metakrylanu metylu) (PMMA) jest konwerter luminescencyjny promieniowania UV. Jest on wykorzystywany w celu poszerzenia zakresu czułości fotodetektorów, m.in. takich jak w urządzeniach CCD (ang. *charge coupled device*). Grubość warstwy konwertera luminescencyjnego rzędu 2 μm jest znacznie mniejsza w porównaniu z wymiarami czułych elementów fotodetektora, wynoszącymi nie więcej niż 10 μm , co chroni je przed spadkiem zdolności rozdzielczej. Konwerter nie osłabia czułości fotodetektora w obszarze widma widzialnego kosztem zwiększenia czułości fotodetektora w ultrafiolecie [11]. Podobne konwertery można również stosować w celu powiększenia efektywności baterii słonecznych.

3. MONOFUNKCJONALNE SENSORY LUMINESCENCYJNE

Jednym z ważniejszych celów w mikroelektronice jest utworzenie elektronicznych przełączników, przewodników, tranzystorów i innych tego typu urządzeń, które działałyby na poziomie jednej cząsteczki [14]. Przykładem technologii, która swoim rozmiarem może się choć trochę zbliżyć do takich „cząsteczkowych urządzeń” są sensory luminescencyjne tlenu, ciśnienia i temperatury, które w literaturze często są nazywane farbami (ang. *paint*) ze względu na nanoszenie ich na modele w badaniach aerodynamicznych w postaci malowania lub rozpylania [2].

Barwniki (luminofory, substancje sensorowe), pozwalające na badanie zmian stężeń tlenu i zmian ciśnienia (ang. *pressure sensitive luminophore*, PSL), bądź tylko zmian temperatury (ang. *temperature sensitive luminophore*, TSL), są wprowadzane do matryc, najczęściej polimerowych [15]. Rodzaj matrycy powinien zostać odpowiednio dobrany do luminoforu, np. PMMA jest stosowany do sensorów temperatury, podczas gdy do sensorów ciśnienia jest on nieodpowiedni [16]; wówczas taki kompozyt nazywany jest farbą. Pojęcie farby jest używane dla monofunkcyjnych sensorów luminescencyjnych, czułych na jeden parametr oraz dla bifunkcyjnych sensorów luminescencyjnych, czułych na dwa parametry.

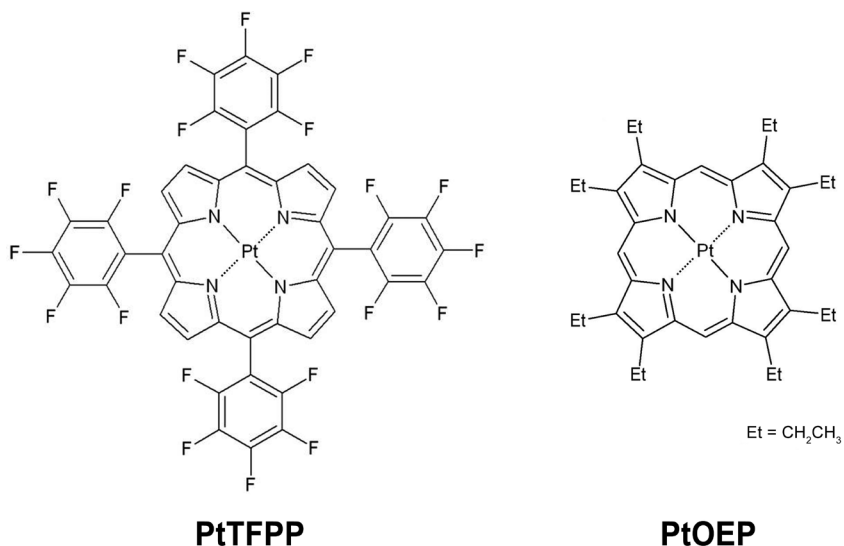
Po wprowadzeniu właściwych luminoforów do matrycy można uzyskać farbę czułą na odpowiedni bodziec, wtedy mówi się o farbie czulej na stężenie tlenu oraz ciśnienie (ang. *pressure sensitive paint*, PSP), bądź o farbie czulej na temperaturę (ang. *temperature sensitive paint*, TSP) [17].

Syntetyczne metaloporfiry wykorzystuje się głównie jako PSL [15], natomiast związki kompleksowe Eu^{3+} pełnią często rolę TSL [2, 18].

3.1. FARBY CZUŁE NA STĘŻENIE TLENU I CIŚNIENIE

Sensory luminescencyjne tlenu i ciśnienia są szeroko wykorzystywane do tworzenia cyfrowych map rozkładu ciśnień powietrza o wysokiej rozdzielczości na powierzchniach modelu w tunelu aerodynamicznym [2, 15]. Stężenie tlenu wewnątrz warstwy sensora luminescencyjnego stanowi odzwierciedlenie ciśnienia tlenu nad warstwą sensora. Obecność tlenu wewnątrz warstwy sensora luminescencyjnego powoduje wygaszanie emisji luminoforu PSL proporcjonalnie do stężenia tlenu, co zostało wykorzystane w badaniach aerodynamicznych [18].

Porfiryny zawierające jony platyny lub palladu były pierwotnie wykorzystywane jako substancje sensorowe czułe na tlen z powodu ich wysokiej kwantowej wydajności fosforescencji w temperaturze pokojowej, przy stosunkowo krótkiej długości czasu jej zaniku (kilkadziesiąt do kilkaset μs) [19]. Poważną wadą pierwszych sensorów luminescencyjnych powstałych na bazie Pt- i PdOEP (Pt(II)-oktaetyloporfiryna) była podatność na rozkład pod wpływem światła wzbudzenia (Rys. 9) [20]; syntezowane w dalszym etapie badań metaloporfiryny, zawierające układy ketonowe, były fotochemicznie stabilniejsze [21, 22].



Rysunek 9. Struktury cząsteczek Pt(II)-5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenyl)porfiryny (PtTFPP) oraz Pt(II)-oktaetyloporfiryny (PtOEP).

Figure 9. Molecular structures of Pt(II)-5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin (PtTFPP) and Pt(II)-octaethylporphyrin (PtOEP).

Dodatkowe zwiększenie stabilności luminoforów czułych na ciśnienie jest możliwe poprzez zastąpienie w ligandzie atomów wodoru fluorem [18, 23]. W ten sposób powstał najpowszechniej stosowany i najbardziej fotostabilny luminofor czuły na ciśnienie do użytku w badaniach aerodynamicznych – 5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenyl)porfiryna platyny(II), czyli w skrócie

PtTFPP (Rys. 9) [18]. Sensor luminescencyjny, zawierający PtTFPP w PSAN (poli(styren-co-akrylonitryl)) może pracować w zasięgu ciśnień 0,5–2,0 bar z dokładnością aż do $3,5 \cdot 10^{-3}$ bar [2]. Jednak tego typu sensory wykazują niekorzystną zależność intensywności luminescencji od temperatury [18, 24, 25]; efekt ten można zmniejszyć zastępując PSAN polimerem FIB (polimer fluoroakrylowy) [18].

Czas odpowiedzi sensora luminescencyjnego zawierającego PtTFPP/FIB wynosi około 0,6 s, co jest zadowalającym wynikiem dla badań aerodynamicznych. Wykorzystując 1 litr PSP można nią pokryć powierzchnię 2,6 m² przy grubości pokrycia 10–12 μm [26]. Zwiększenie intensywności luminescencji PSP osiąga się poprzez dołączenie dodatkowej dolnej silikonowej warstwy z dodatkiem TiO₂, która charakteryzuje się wysoką zdolnością odbijania światła [2].

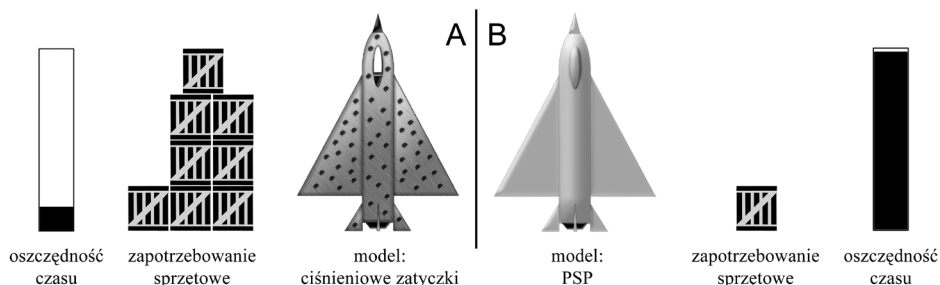
Innym utrudnieniem przy optymalizacji właściwości luminescencyjnych PSP jest proces samowygaszania (wygaszanie stężeniowe) luminescencji, który może pojawić się przy wyższym stężeniu niż 1 g luminoforu na 60 g polimeru; wówczas odległość między sąsiednimi luminoforami wynosi mniej niż 40,5 Å. Stwierdzono, że porfiryny typu TFPP wykazują znacznie mniejsze skłonności do samowygaszania stężeniowego w porównaniu do porfiryn typu OEP. Wpływ samowygaszania stężeniowego na intensywność emisji dla PtTFPP w A-poliwęglanie dimetylosioksanu-bisfenolu (MAX) w funkcji stężenia luminoforu w polimerze przedstawia Tabela 1 [27].

Tabela 1. Przykład autowygaszania luminescencji spowodowane wysokim stężeniem luminoforu PtTFPP w polimerze MAX [27].

Table 1. The example of self-quenching luminescence resulting from high concentration of the PtTFPP luminophore in the MAX polymer [27].

Stężenie (g polimeru / g luminoforu)	Intensywność emisji (a.u.)
600 : 1	650
60 : 1	600
6 : 1	420

Mimo tego, że idealnie pracujące pokrycie luminoforowe nie istnieje, PSP stanowi pewien rodzaj konkurencji dla konwencjonalnie stosowanych ciśnieniowych zatyczek [17, 28]. Wykorzystanie ciśnieniowych zatyczek polega na konstrukcji modelu, w którym małe otwory zwane ciśnieniowymi zatyczkami, połączone z rurkami przetworników ciśnienia służą do określania kształtu samolotów, samochodów i innych ruchomych obiektów. Taki model jest bardzo drogi i przygotowanie go jest czasochłonne [29]. Zastosowanie PSP w porównaniu z zastosowaniem ciśnieniowych zatyczek jest tańsze i pozwala uzyskać więcej danych pomiarowych w krótszym czasie [26]. Używając PSP otrzymuje się mapę 1000×1000 pikseli przy użyciu znacznie mniejszej ilości urządzeń niż w przypadku ciśnieniowych zatyczek, zbierających informacje z tego samego obszaru (Rys. 10). Dodatkowo PSP daje wyniki z obszarów, gdzie zainstalowanie ciśnieniowych zatyczek jest niemożliwe, np. na bardzo cienkich częściach skrzydeł [29].



Rysunek 10. Porównanie ciśnieniowych zatyczek (A) i farby czułej na ciśnienie (PSP) (B) pod względem zapotrzebowania sprzętowego oraz oszczędności czasu w trakcie instalacji.

Figure 10. A comparison of pressure taps (A) and pressure sensitive paint (PSP) (B) in equipment requirement and time saving during installation.

Do oznaczeń tlenu można zastosować związki kompleksowe Ru(II), np. RuDPP (DPP oznacza 4,7-difenylo-1,10-fenantrolinę), które również wykazują silną czerwoną luminescencję w temperaturze pokojowej, podobnie jak porfiryne platynowców [30]. Związki kompleksowe Ru(II) nie stanowią jednak dla porfiryn platyny(II) poważnej konkurencji przy mierzeniu stężeń tlenu w układach biologicznych [31]. Z reguły pierwiastki ziem rzadkich nadają się tylko do stosowania w prekursorach luminoforów czułych na temperaturę i nie wykazują odpowiednich cech do wykorzystania ich jako luminoforów czułych na tlen. Jednak w połączeniu ze specyficznymi ligandami, związek kompleksowy lantanowca, np. europu może zyskać odpowiednie właściwości umożliwiające wykorzystanie go jako luminoforu czułego na tlen [32].

3.2. FARBY CZUŁE NA TEMPERATURĘ

Wartości ciśnienia i stężenia tlenu wykazują pewną zależność od temperatury podczas pomiarów w tunelach aerodynamicznych. Innymi słowy temperatura ma wpływ na pracę PSP, czego konsekwencją była konieczność stworzenia TSP. Należy podkreślić, że w pomiarach aerodynamicznych stosuje się w równej mierze PSP i TSP [33].

Najpowszechniejszymi luminoforami służącymi do konstrukcji TSP są związki kompleksowe lantanowców. Związki kompleksowe Eu^{3+} charakteryzują się trzema ważnymi właściwościami: (i) kwantowa wydajność luminescencji i długość czasu zaniku luminescencji zależy od temperatury [2], (ii) długość czasu zaniku emisji jest stosunkowo duża oraz (iii) czułość tych związków na zmiany temperatury pozwala określić temperaturę w stosunkowo szerokim zakresie skali [34]. Z powodu wyżej wymienionych właściwości związki kompleksowe europu są najczęściej używane jako luminofory czułe na temperaturę. Ponadto na uwagę zasługuje fakt, że związki te znalazły zastosowanie w fizjologicznych pomiarach temperatury. Zawdzięczają to swojej wysokiej kompatybilności ze środowiskiem biologicznym poprzez enkapsulację.

sulację, fotostabilność oraz możliwość ich wzbudzenia z zakresu światła widzialnego (400 nm). Sensory luminescencyjne temperatury znalazły także zastosowanie m.in. w hipertermii i terapii fotodynamicznej nowotworów, ponieważ znajomość temperatury tkanki docelowej ma ogromne znaczenie w osiągnięciu zamierzonego efektu terapeutycznego [34].

Sensory luminescencyjne temperatury na bazie związków kompleksowych europu mogą sprawnie pracować nie tylko w zakresie fizjologicznych temperatur, lecz również nawet w temperaturze 4,2 K [35].

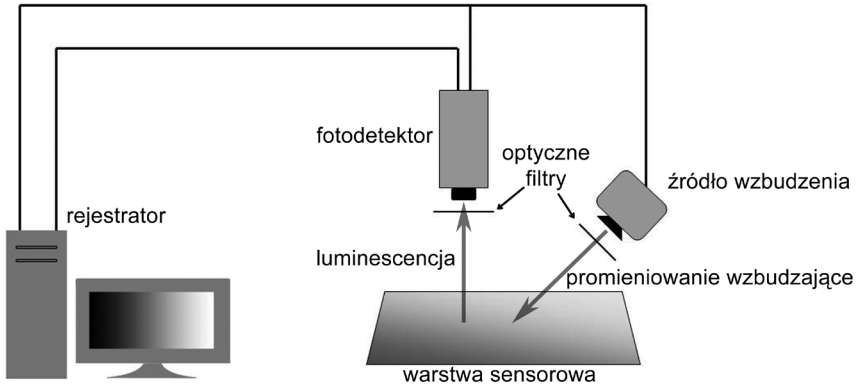
Szeroko używanymi luminoforami czułymi na temperaturę są tris- i tetrakis- β -diketony europu. Związki te są łatwe do uzyskania i wykazują intensywną emisję, silnie malejącą ze wzrostem temperatury. Należy zwrócić uwagę na proporcje między substancją sensorową a matrycą polimerową podczas tworzenia TSP, ponieważ, podobnie jak w przypadku PSP, może tutaj również wystąpić efekt samowygazania emisji [36].

3.3. MECHANIZM WYGASZANIA LUMINESCENCJI

Zasada działania sensorów luminescencyjnych czułych na stężenie tlenu polega na wygaszaniu luminescencji spowodowanym tlenem cząsteczkowym. Warstwa sensorowa jest wzbudzana diodami elektroluminescencyjnymi (LED) lub diodami laserowymi (Równ. 1), po czym następuje dezaktywacja stanu wzbudzonego luminoforów sensora działaniem tlenu (Równ. 2).

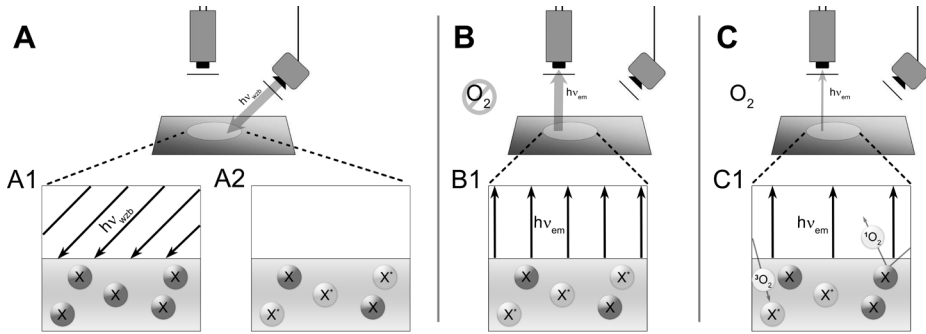


Przed kontaktem z luminoforem tlen dyfunduje przez matrycę. Czas dyfuzji silnie zależy od rodzaju zastosowanych polimerów, w których znajdują się luminofory [2]. Wygaszana luminescencja jest następnie rejestrowana przy użyciu fotodetektora (głównie matryca CCD) ustawionego w pobliżu świecącego pokrycia (Rys. 11 i 12).



Rysunek 11. Schemat sprzętu do pomiarów luminescencji z warstwy sensora.

Figure 11. Apparatus scheme for measurements of luminescence from the sensor layer.



Rysunek 12. Schemat wygaszania luminescencji tlenem w sensorach luminescencyjnych. Etap wzbudzenia (A): promieniowanie wzbudzające oświetla warstwę sensora (A1), wzbudzenie luminoforów (A2). Luminescencja warstwy sensorowej w warunkach beztlenowych (B1) oraz w warunkach tlenowych – wygaszanie luminescencji tlenem z wydzielaniem tlenu singletowego (C1).

Figure 12. Oxygen quenching scheme of luminescence in luminescent sensors. Excitation stage (A): exciting radiation illuminates the sensor layer (A1), excitation of luminophores (A2). Sensor layer luminescence under oxygen-free conditions (B1) and under oxygen conditions – oxygen luminescence quenching with the singlet oxygen emission (C1).

Zgodnie z przedstawionymi wyżej równaniami, we wzbudzonej warstwie sensorowej może nastąpić emisja, czyli promieniste przejście do stanu podstawowego (Równ. 3), bezpromieniste przejście do stanu podstawowego w postaci ciepła (Równ. 4) lub bezpromieniste przeniesienie energii wzbudzenia na cząsteczkę tlenu (Równ. 2). Ta ostatnia reakcja (Równ. 2) rywalizuje z wcześniej wymienionymi sposobami (Równ. 3 i 4) dezaktywacji wzbudzonych luminoforów. Reakcja z Równania 2 stanowi podstawę dla zastosowania luminescencji w badaniach z użyciem tunelu aerodynamicznego.



Podczas badań aerodynamicznych zawsze istnieje ryzyko pojawienia się pewnych komplikacji, m.in. w postaci fotochemicznych przejść luminoforu X^* w inną cząsteczkę (Równ. 5) lub w postaci niszczenia luminoforu działaniem tlenu single-towego (Równ. 6 i 7).



W celu określenia zależności między intensywnością (lub długością czasu zaniku) emisji sensora luminescencyjnego a ciśnieniem powietrza (bądź stężenia tlenu) na powierzchni modelu pokrytego sensorem, używa się kalibracji opartej na równaniach Sterna-Volmera [15]. Równania Sterna-Volmera przedstawiają zależność intensywności luminescencji, bądź długości czasu jej zaniku, w funkcji stężenia tlenu (Równ. 8) lub w funkcji ciśnienia (Równ. 9),

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{s-v} \cdot [O_2] \quad (8)$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{s-v} \cdot P_{O_2} \quad (9)$$

gdzie I_0 – intensywność luminescencji w nieobecności tlenu, I – intensywność luminescencji w obecności tlenu, τ_0 – długość czasu zaniku luminescencji w nieobecności tlenu, τ – długość czasu zaniku luminescencji w obecności tlenu, K_{s-v} – stała Sterna-Volmera, $[O_2]$ – stężenie tlenu, P_{O_2} – miejscowe cząstkowe ciśnienie tlenu. Stała Sterna-Volmera (K_{s-v}) odzwierciedla czułość warstwy sensorowej na wygaszanie tlenem. Wartość K_{s-v} oblicza się z kalibracji, do której I_0 i I lub τ_0 i τ otrzymuje się z pomiarów wygaszania luminescencji. Dzięki uzyskanym wartościom można obliczyć, korzystając z Równania 8, stężenie tlenu we wnętrzu warstwy sensora luminescencyjnego. Wiedząc, że istnieje bezpośrednia zależność między stężeniem i ciśnieniem tlenu opisana prawem Henry'ego (Równ. 10), zakładając, że stężenie tlenu w pokryciu warstwy PSP jest w równowadze z ciśnieniem tlenu powyżej tej warstwy, można uzyskać poszukiwane wartości ciśnień wywieranych na model,

$$c = \sigma \cdot P \quad (10)$$

gdzie c – stężenie molowe tlenu w pokryciu farby, P – ciśnienie tlenu znad pokrycia, σ – stała Henry'ego.

3.4. KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH MONOFUNKCJONALNYCH SENSORÓW LUMINESCENCYJNYCH WRAZ Z SENSOREM „RUCHOMEGO ŚWIATŁA”

Sensory luminescencyjne tlenu można stosować również w innych ośrodkach niż jedynie powierzchnie modeli do badań aerodynamicznych. Związki kompleksowe kationowych porfiryn platynowców są używane do określania zawartości tlenu w środowiskach wodnych, ponieważ ich fosforescencja w wodnych rozpuszczalnikach jest efektywnie wygaszana działaniem tlenu. Matrycą sensora w tym przypadku jest fluorowany polimer Nafion, sensor ten wykazuje pełną odwracalność odpowiedzi względem tlenu [37]. Podobną odwracalność odpowiedzi posiada sensor oparty o pochodną porfiryny kobaltu(II). Związek ten jest barwy czerwonej, która gwałtownie zmienia się przy wiązaniu i odłączaniu tlenu [38].

W ostatnich latach obok sensorów luminescencyjnych, czułych jedynie na zmiany stężenia tlenu, ciśnienia i temperatury, pojawiły się również sensory czułe na inne bodźce. Przykładem jest porfirynowy sensor, czuły na jony Hg^{2+} zawarty w membranie wykonanej z poli(chlorku winylu) (PVC); działa on na zasadzie wymiany wodoru na jony rtęci(II) w środowiskach wodnych, odpowiadając zmianą intensywności fluorescencji [39].

Interesującą właściwością porfiryn lutetu i gadolinu jest ich fosforescencja, bardziej przesunięta w obszar podczerwieni niż w przypadku porfiryn platyny i palladu, a zatem mogą one służyć jako podstawowa substancja dla sensorów fosforyzujących w bliskiej podczerwieni [40].

Nowatorskim przykładem monofunkcjonalnych sensorów luminescencyjnych jest sensor „ruchomego światła”. W porównaniu z klasycznymi monofunkcjonalnymi sensorami, odpowiadającymi zmianą intensywności lub długości czasu zaniku emisji, sensor „ruchomego światła” odpowiada zmianą barwy emisji [41].

Sensor ten składa się z dwóch luminoforów o różnych stopniach czułości na tlen, emitujących w odmiennych barwach. Są nimi: związek kompleksowy chlorku platyny(II) z 1,3,5-tri(2-pirydylo)benzenem (PtLCl) oraz oktaetyloporfiryne platyny(II) (PtOEP) (Rys. 13). Obydwa luminofory wprowadza się do etylocelulozy (EC). Luminofor PtLCl wykazuje emisję w zielonym zakresie widma, podczas gdy luminofor PtOEP odznacza się emisją w zakresie czerwieni [41].

wym. Ograniczeniem tego sensora jest długi czas (do 48 godzin) i niska efektywność osadzenia w komórce [31].

Zauważono, że modyfikacja zewnętrznych grup karboksylowych w cząsteczce PtCP tworzy dodatnio naładowaną cząsteczkę, lepiej penetrującą błony komórkowe [49]. Natomiast sensorem wewnątrzkomórkowym o najlepszych właściwościach wydaje się być sensor wykorzystujący PtCP-NH₂; wykazuje on wyższą skuteczność osadzenia, odbywającą się w krótszym czasie (12–24 godziny) w porównaniu z PtCP. Dodatkowo PtCP-NH₂ charakteryzuje się bardzo dobrym odzwierciedleniem przewidywanych wartości stężeń tlenu wewnątrzkomórkowego [31]. Jednak należy zauważyć, że mimo zalet PtCP-NH₂ oraz łączenia sensorów z elementami polimerowymi bądź zol-żelowymi [50], dotychczas nie utworzono jeszcze sensora tlenu wewnątrzkomórkowego, który po wprowadzeniu do komórki nie zakłócałby jej normalnych funkcji.

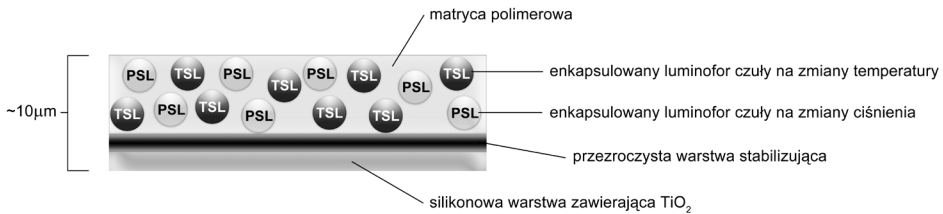
Pojawienie się organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) współpracujących ze sensorami tlenu wewnątrzkomórkowego znacznie ułatwiło badania stężenia tlenu za pomocą sensorów wewnątrzkomórkowych [51, 52]. Zaletami diod OLED są: (i) tania produkcja, (ii) możliwość tworzenia różnych kształtów, (iii) elastyczność oraz (iv) wytwarzanie małej ilości ciepła. Zintegrowanie ze sensorami tlenu wewnątrzkomórkowego daje pewność bezpieczeństwa w zastosowaniach fizjologicznych.

4. BIFUNKCJONALNE SENSORY LUMINESCENCYJNE

Wiadomo, że istotnym problemem przy zastosowaniu farby PSP jest fluktuacja intensywności jej emisji pod wpływem temperatury. W celu skorygowania zmian wywołanych temperaturą, do warstwy sensorowej PSP, zawierającej luminofor czuły na ciśnienie (PSL), dołącza się zwykle drugi luminofor czuły tylko na zmiany temperatury (TSL). Wówczas mówi się o podwójnie luminoforowej farbie czułej na ciśnienie (ang. *dual luminophore pressure sensitive paint*, DL-PSP) [15], nazywanej również sensorem multifunkcyjnym [53]. Obydwa luminofory powinny zostać rozproszone we wspólnej matrycy polimerowej [15]. Dobranie kompatybilnych luminoforów, nie ingerujących z sobą we wspólnej warstwie polimerowej jest trudne, ale nie jest niemożliwe [18]; stanowi to jeden z głównych celów przy konstruowaniu bifunkcyjnych sensorów luminescencyjnych.

Pierwszym sposobem tworzenia bifunkcyjnych sensorów luminescencyjnych jest bezpośrednio mieszanie luminoforów we wspólnej matrycy [18]. Kolejnym sposobem jest nakładanie osobnych warstw sensorowych jednej na drugą [41, 54], ta metoda w szerszym zastosowaniu wykazuje jednak pewne ograniczenia [54]. Trzecią najdogodniejszą metodą jest wprowadzanie luminoforów w polimerowe mikrokapsuły sferyczne, czyli enkapsulacja oraz rozproszenie ich we wspólnej matrycy polimerowej (Rys. 14). Powyższy zabieg dodatkowo (i) minimalizuje interferencję emisji tych luminoforów, (ii) zapewnia dostateczną rozpuszczalność luminoforów w matrycy,

(iii) chroni przed możliwym przesyłaniem energii wzbudzenia między dwoma luminoforami oraz (iv) zapewnia przygotowanie homogenicznego jednowarstwowego pokrycia podwójnie luminoforowego [2].



Rysunek 14. Przekrój warstwy bifunkcyjnego sensora luminescencyjnego.

Figure 14. Section of the bifunctional luminescent sensor layer.

Dla pewnych DL-PSP pojawiają się trudności, wynikające m.in. z niewłaściwie dobranej polarności matrycy względem sensora oraz zmiennej przepuszczalności tlenu przez matrycę [55]. Innym problemem DL-PSP jest nieprawidłowa kompatybilność, objawiająca się agregacją sensora w skali mikro i nano [56]. W celu zwiększenia kompatybilności wykorzystuje się substancje luminoforowe i polimerowe, wiążące się w sposób kowalencyjny [57], lub stosuje się matrycę opartą o technologię zolo-żelową [58, 59]. Dodatkowa modyfikacja krzemianów pochodzących z zol-żelu ulepsza odpowiedź sensora unieruchomionego w takiej matrycy [60–62].

Podczas pomiarów z wykorzystaniem DL-PSP występują komplikacje w postaci interferencji emisji obydwu luminoforów, dlatego dla lepszej czytelności wyników emisja DL-PSP powinna zostać rozdzielona. Do rozdzielenia nałożonych na widmie sygnałów luminescencyjnych, oprócz wykorzystania optycznych urządzeń i/lub filtrów można posłużyć się dwiema metodami. Pierwsza jest oparta o kalibrację współczynnika intensywności, wykorzystująca obrazy luminescencji zebrane przy dwóch długościach fali. Jedna długość fali odpowiada emisji TSL, druga emisji PSL. W drugiej metodzie stosuje się główną analizę składu (ang. *principal component analysis*), czyli w skrócie PCA, używając obrazów luminescencji otrzymanych przy czterech długościach fali z zakresu widm emisji obu luminoforów. Metoda PCA silnie eliminuje problem związany z nakładaniem widm emisji TSL i PSL, pozwalając na większą dokładność oraz precyzję wyników w porównaniu z pierwszą metodą. Metoda PCA nadaje się do pracy z sensorami luminescencyjnymi zawierającymi jednocześnie nawet trzy luminofory [15].

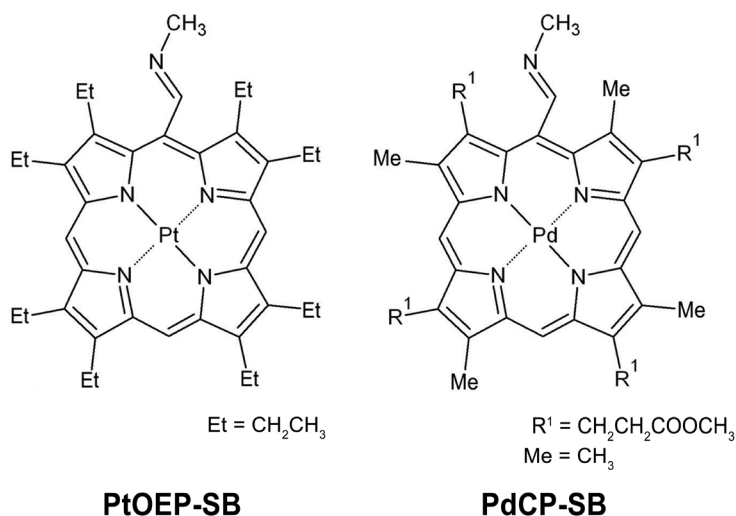
Mapowanie długości czasu zaniku emisji w funkcji stężenia tlenu, ciśnienia lub temperatury byłoby bardzo drogie, czasochłonne i stosunkowo skomplikowane, dlatego mapowanie tych trzech parametrów wykonuje się najczęściej wykorzystując intensywność emisji. Mapowanie długości czasu zaniku emisji stosuje się zazwyczaj przy pomiarach stężenia tlenu w środowiskach wodnych [37].

4.1. KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH BIFUNKCJONALNYCH SENSORÓW LUMINESCENCYJNYCH

Przykładem jednego z prawidłowo pracujących bifunkcjonalnych sensorów luminescencyjnych jest sensor, złożony z (a) tetra(pentafluorofenylo)porfolaktonu platyny(II) (PtTFPL), będącego luminoforem czułym na ciśnienie (i stężenie tlenu) oraz z (b) 1,10-fenantrolina-tris[3-(3-fenantrolino)-1-(9-fenantrolino)propan-1,3-dionu] europu (EuD₂), będącego luminoforem czułym na temperaturę. Powyższy sensor wykazuje dobrze rozdzielone pasma emisji poszczególnych luminoforów przy odpowiednio 740 nm i 615 nm [18].

Kolejny bifunkcjonalny sensor luminescencyjny jest złożony z (a) 5,10,15,20-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryiny platyny(II) (PtTFPP), będącej luminoforem czułym na ciśnienie (i stężenie tlenu) oraz z (b) tris(tiofenotrifluoroacetylo)-(2-(4-dietyloamino-fenylo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo-1-yl)-1,3,5-triazyny europu (Eu(TTA)₃(DPBT)), będącej luminoforem czułym na temperaturę. Luminofory są enkapsulowane wewnątrz sferycznych mikrokapsuł wykonanych z PSAN dla luminoforu czułego na ciśnienie oraz PVC dla luminoforu czułego na temperaturę. Powyższy sprawnie działający bifunkcjonalny sensor luminescencyjny charakteryzuje się stabilnością oraz wysoką jakością pracy zarówno po dziesięciokrotnej kalibracji, jak i po trzech miesiącach składowania w magazynie [2].

Stosunkowo niedawno pojawiły się bifunkcjonalne sensory, umożliwiające w sposób ciągły i jednoczesny określać stężenia tlenu i poziom pH [53, 63, 64]. Do tej grupy zalicza się bifunkcjonalny, lecz jednoluminoforowy sensor zawierający PtOEP-SB lub PdCP-SB jako luminofor; obydwie te luminofory mają dodatkowy fragment, reagujący na zmiany pH, jest to zasada Schiffa (ang. *Schiff-base group*, SB) (Rys. 15). Protonizacja atomu azotu w zasadzie Schiffa powoduje zmianę widma absorpcji luminoforu oraz jednocześnie zmniejsza intensywność jego emisji, nie wpływając na długość czasu jej zaniku. Do zastosowań fizjologicznych sensory czułe na zmiany pH i stężenie tlenu są umieszczane w matrycach polimerowych [65].



Rysunek 15. Struktury cząsteczek Pt(II)-oktaetyloporfiryny (PtOEP) oraz Pd(II)-koproporfiryny (PdCP) z zasadą Schiffa (SB).

Figure 15. Molecular structures of Pt(II)-octaethylporphyrin (PtOEP) and Pd(II)-coproporphyrin (PdCP) with Schiff-base group (SB).

Osobna grupa bifunkcyjnych sensorów powstała w celu jednoczesnego pomiaru stężenia tlenu i temperatury [30, 66–68]. Do tej grupy zalicza się sensor, złożony z (a) 4,7-difenylo-1,10-fenantroliny rutenu (RuDPP), będącej luminoforem czułym na stężenie tlenu oraz z (b) tris(dibenzoilometan) mono(5-amino-1,10-fenantroliny) europu (EuDATP), będącej luminoforem czułym na temperaturę. Związek kompleksowy Eu^{3+} jest umieszczany w polimerach nieprzepuszczalnych dla tlenu, ponieważ jego emisja posiada dodatkową czułość na tlen [30].

Rozdzielenie emisji obu luminoforów wspomnianego sensora przedstawionymi wcześniej metodami jest niemożliwe ze względu na całkowite nałożenie się widm emisji luminoforów. Wyraźny rozdział nałożonych emisji uzyskano przy zastosowaniu częstotliwościowej (ang. *frequency domain technique*) i czasowej (ang. *time domain technique*) metody rozdziału; obydwie te metody wykorzystują pomiar długości czasu zaniku luminescencji (1 μs dla RuDPP oraz 280 μs dla EuDATP) [30].

Porównanie wybranych mono- i bifunkcyjnych sensorów pod względem rodzaju używanych luminoforów, rodzaju matrycy, długości fali wzbudzenia, długości fali emisji oraz zasięgu pracy przedstawiają odpowiednio Tabela 2 i Tabela 3.

Tabela 2. Porównanie właściwości wybranych monofunkcyjnych sensorów luminescencyjnych.
Table 2. Comparison of properties of selected monofunctional luminescent sensors.

Luminoфор czuły na ciśnienie (tlen)	Luminoфор czuły na temperaturę	Matryca	λ_{wzb} [nm]	λ_{em} [nm]	Zasięg pracy (wykrycia)	Piśmiennictwo
PtTFPP		PS	400	650	0–21 % O ₂	[69]
		FIB	400	650	0–21 % O ₂	[69]
		MAX	390	645	0–1 atm	[27]
PtOEP		Genesee-197*	380	650	0–1 atm	[29]
	EuTTA	PMMA	350	612	5–90°C	[35, 36]
	EuTFC	PBMA	365	612	–268,8–(–23,3)°C	[35]

* handlowa mieszanka, składniki: (i) polimer: poli(dimetylosiloksan) (PDMS); (ii) rozpuszczalnik trichloroetan.

Tabela 3. Porównanie właściwości wybranych bifunkcyjnych sensorów luminescencyjnych.
Table 3. Comparison of properties of selected bifunctional luminescent sensors.

Luminoфор czuły na ciśnienie (tlen)	Luminoфор czuły na temperaturę	Matryca	λ_{wzb} [nm]	λ_{em} [nm]	Zasięg pracy (wykrycia)	Piśmiennictwo
PtTFPL*	EuD2*	FIB	390	740	0–1 atm	[18]
			370	615	5–45°C	
Ru(DPP)**		silikon	415	615	0–21% O ₂	[30]
	Eu(DATP)**	PMMA	480	615	10–70°C	
PtLC]***§		EC	380	506	0–100% O ₂	[41]
PtOEP***§		EC	380	646		
PtTFPP/PSAN***	Eu(TTA) ₃ (DPBT)/PVC***	hydrożel	405	645	0,5–2,0 atm	[2]
			405	615	0–47°C	

* luminoфory bezpośrednio wymieszane we wspólnej matrycy.

** warstwa luminoфoru zawartego w matrycy nałożona na drugą warstwę innego luminoфoru zawartego w innej matrycy.

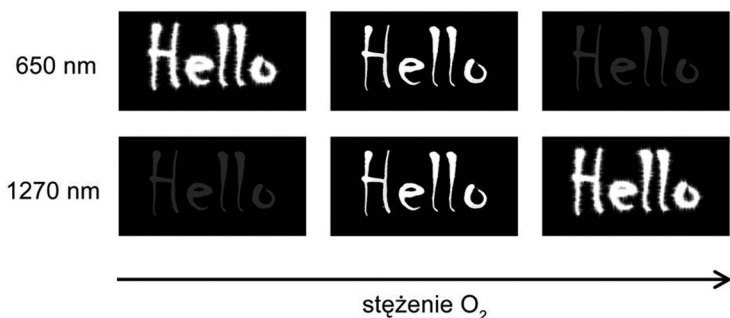
§ monofunkcyjny sensor luminescencyjny, zawierający dwa luminoфory.

*** luminoфory enkapsulowane polimerowymi mikrokapsułami sferycznymi i rozproszone we wspólnej matrycy.

4.2. LUMINESCENCJA TLENU SINGLETOWEGO SENSIBILIZOWANA PORFIRYNĄ

Metoda pomiaru luminescencji tlenu singletowego sensybilizowanej PtTFPP (1270 nm) stanowi alternatywę klasycznej metody pomiaru luminescencji PtTFPP (650 nm). Luminescencje przy obydwu długościach fali (650 nm i 1270 nm) uzupełniają się wzajemnie podczas przeprowadzania pomiarów stężenia tlenu (Rys. 16). Tlen singletowy powstaje poprzez wygaszanie emisji porfiryn tlenem trypletowym

(Równ. 2), a zatem przy wzroście stężenia tlenu intensywność pasma luminescencji PSL (650 nm) maleje, a intensywność pasma luminescencji $^1\text{O}_2$ (1270 nm) wzrasta. Jako sensybilizatory tlenu singletowego wykorzystuje się związki z rodziny tetra-(pentafluorofenylo)porfiryn: PtTFPP, MgTFPP oraz H_2TFPP [69].



Rysunek 16. Intensywność luminescencji PtOEP (650 nm) oraz tlenu singletowego (1270 nm) w funkcji stężenia tlenu.

Figure 16. Luminescence intensity of PtOEP at 650 nm and singlet oxygen at 1270 nm as a function of oxygen concentration.

Stężenie tlenu nad powierzchnią warstwy sensorowej i mapowanie ciśnienia na powierzchni modelu można osiągnąć zarówno przez pomiar wygaszania luminescencji PSL jak też poprzez pomiar luminescencji tlenu singletowego [69].

Proces tworzenia $^1\text{O}_2$ charakteryzuje się wysoką wydajnością reakcji, natomiast luminescencja tlenu singletowego (istotna z punktu widzenia pomiaru) posiada bardzo niskie wartości wydajności kwantowej. Powyższy fakt stanowi główne utrudnienie praktycznego użycia tej metody [69], a zatem jej zastosowanie na szerszą skalę wydaje się być nadal nieopłacalne.

PODSUMOWANIE

Makrocykl porfirynowy jest bardzo dobrym fundamentem, wykorzystywanym do syntezy setek różnych związków chemicznych; stanowi on podstawę dla rozwoju zarówno klasycznych dziedzin chemii (organicznej i koordynacyjnej) jak i współczesnych kierunków chemii (chemia supramolekularna i elektronika molekularna). Drugą ważną grupą związków o unikatowych właściwościach luminescencyjnych są organiczne związki kompleksowe lantanowców. W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój tych dwóch grup związków; obecnie obserwuje się silny wzrost ich zastosowań.

Mono- i bifunkcjonalne sensory luminescencyjne stężenia tlenu, ciśnienia i temperatury pozwalają na przedstawienie otrzymanych wyników w postaci 2D lub 3D oraz nie wymagają użycia dużych ilości sprzętu elektronicznego. Jako pierwsze pojawiły się monofunkcjonalne sensory luminescencyjne, określające zmianę

tylko jednego parametru. Dalszy rozwój tych sensorów dał początek bifunkcyjnym sensorom luminescencyjnym, czującym jednocześnie na dwa parametry. Wadą bifunkcyjnego sensora luminescencyjnego jest trudny dobór odpowiednich luminoforów do jego prawidłowej pracy oraz niedogodność związana z interferencją emisji poszczególnych jego luminoforów; trudności te omija się stosując odpowiednie techniki.

Proces rozwoju bifunkcyjnych sensorów luminescencyjnych wciąż trwa, dając początek sensorom czującym nie tylko na stężenie tlenu, ciśnienie i temperaturę, lecz również na inne bodźce.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe badań przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant NN313 442737) oraz dr E. Mandowskiej za cenne uwagi i komentarze.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Szczepaniak, *Metody Instrumentalne w Analizie Chemicznej*, PWN, Warszawa, 2002.
- [2] M.I.J. Stich, S. Nagl, O.S. Wolfbeis, U. Henne, M. Schäferling, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 1399.
- [3] J. Dargiewicz-Nowicka, S. Radzki, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, 2002, **8**, 119.
- [4] K. Kilian, K. Pyrzyńska, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 965.
- [5] E. Zaider, D.R. Bickers, *Clinics in Dermatology*, 1998, **16**, 277.
- [6] M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin, K.N. Solovyov, T.F. Kachura, A.S. Piskarskas, R.A. Gado-nas, *Chem. Phys.*, 1986, **106**, 467.
- [7] M. Trytek, M. Makarska, K. Polska, S. Radzki, J. Fiedurek, *Biotechnologia* 4, 2005, **71**, 109.
- [8] A.G. Svetashev, A.N. Sevchenko, M.P. Tsvirko, *Opt. Spectr.*, 1979, **46**, 285.
- [9] S. Lis, *Metody Badania Mechanizmów Reakcji Fotochemicznych*, B. Marciniak red., UAM, Poznań, 1999.
- [10] D. Parker, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 109.
- [11] V. Ya. Venchikov, M.P. Tsvirko, *J. Appl. Spectroscopy*, 2001, **68**, 1036.
- [12] M. Tsvirko, V. Venchikov, *Chemia i Ochrona Środowiska*, 2005, **10**, 71.
- [13] D. Parker, P.K. Senanayake, J.A.G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1998, *Perkin Trans.* **2**, 2129.
- [14] K.S. Suslick, N.A. Rakow, M.E. Kosal, J.H. Chou, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 407.
- [15] M.E. Köse, A. Omar, C.A. Virgin, B.F. Carroll, K.S. Schanze, *Langmuir*, 2005, **21**, 9110.
- [16] J. Gallery, M. Gouterman, J. Callis, G. Khalil, B. McLachlan, *J. Bell, Rev. Sci. Instrum.*, 1994, **65**, 712.
- [17] O.S. Wolfbeis, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3759.
- [18] B. Zelelow, G.E. Khalil, G. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, *Sens. Actuators B*, 2003, **96**, 304.
- [19] D. Eastwood, M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.*, 1970, **35**, 359.
- [20] G. DiMarco, M. Lanza, *Sens. Actuators B*, 2000, **63**, 42.
- [21] D.B. Papkovsky, G.V. Ponomarev, W. Trettnak, P. O'Leary, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 4112.
- [22] P. Hartmann, W. Trettnak, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2615.

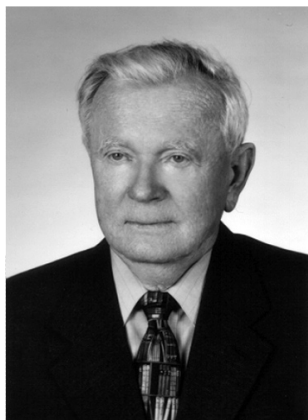
- [23] G.E. Khalil, C. Costin, J. Crafton, G. Jones, S. Grenoble, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, *Sens. Actuators B*, 2004, **97**, 13.
- [24] L.M. Coyle, D. Chapman, G. Khalil, E. Schibili, M. Gouterman, *J. Lumin.*, 1999, **82**, 33.
- [25] L.M. Coyle, M. Gouterman, *Sens. Actuators B*, 1999, **61**, 92.
- [26] E. Puklin, B. Carlson, S. Gouin, C. Costin, E. Green, S. Ponomarev, H. Tanji, M. Gouterman, *J. Appl. Polymer Science*, 2000, **77**, 2795.
- [27] S. Grenoble, M. Gouterman, G. Khalil, J. Callis, L. Dalton, *J. Lumin.*, 2005, **113**, 33.
- [28] Y. Le Sant, M.C. Mérienne, *Aerospace Sci. Technol.*, 2005, **9**, 285.
- [29] M. Gouterman, *J. Chem. Education*, 1997, **74**, 697.
- [30] H. Lam, G. Rao, J. Loureiro, L. Tolosa, *Talanta*, 2011, **84**, 65.
- [31] A. Fercher, G.V. Ponomarev, D. Yashunski, D. Papkovsky, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 1793.
- [32] Y. Amao, I. Okura, T. Miyashita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2000, **73**, 2663.
- [33] J.J. Lee, J.C. Dutton, A.M. Jacobi, *J. Mech. Sci. Technol.*, 2007, **21**, 1253.
- [34] H. Peng, M.I.J. Stich, J. Yu, L. Sun, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 716.
- [35] Ø. Haugen, T.H. Johansen, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 1479.
- [36] G.E. Khalil, K. Lau, G.D. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 192.
- [37] V. Vasil'ev, S. Borisov, *Sens. Actuators B*, 2002, **82**, 272.
- [38] S. Rössli, E. Pretsch, W.E. Morf, E. Tsuchida, H. Nishide, *Anal. Chim. Acta*, 197, **338**, 119.
- [39] Z. Fang, B. Liu, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 2311.
- [40] V.E. Pyatosin, M.P. Tsvirko, *Opt.Spectr.*, 1991, **70**, 379.
- [41] R. Evans, P. Douglas, J. Williams, D. Rochester, *J. Fluor.*, 2006, **16**, 201.
- [42] J. Aragones, P. Fraisl, M. Baes, P. Carmeliet, *Cell Metabolism*, 2009, **9**, 11.
- [43] T.C. O'Riordan, K. Fitzgerald, G.V. Ponomarev, J. Mackrill, J. Hynes, C. Taylor, D.B. Papkovsky, *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.*, 2007, **292**, R1613.
- [44] J. Hynes, S. Floyd, A.E. Soini, R. O'Connor, D.B. Papkovsky, *J. Biomol. Screen.*, 2003, **8**, 264.
- [45] T.C. O'Riordan, A.E. Soini, D.B. Papkovsky, *Anal. Biochem.*, 2001, **290**, 366.
- [46] F.N. Castellano, J.R. Lakowicz, *Photochem. Photobiol.*, 1998, **67**, 179.
- [47] S.M. Borisov, I. Klimant, *Microchim. Acta*, 2009, **164**, 7.
- [48] W. Xu, K.A. Kneas, J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2605.
- [49] U. Neugebauer, Y. Pellegrin, M. Devocelle, R.J. Forster, W. Signac, N. Moran, T.E. Keyes, *Chem. Commun.*, 2008, **42**, 5307.
- [50] S.M. Buck, H. Xu, M. Brasule, M.A. Philbert, R. Kopelman, *Talanta*, 2004, **63**, 41.
- [51] V. Savvate'ev, Z. Chen-Esterlit, J.W. Aylott, B. Choudhury, C.H. Kim, J.H. Friedl, R. Shinar, J. Shinar, R. Kopelman, *Appl. Physics Lett.*, 2002, **81**, 4652.
- [52] B. Choudhury, R. Shinar, J. Shinar, *Proc. SPIE*, 2004, **5214**, 64.
- [53] N. Borchert, G. Ponomarev, J. Kerry, D. Papkovsky, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 18.
- [54] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 6449.
- [55] P. Douglas, K. Eaton, *Sens. Actuators B*, 2002, **82**, 200.
- [56] D. Bimbaum, S. Kook, R. Kopelman, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 3091.
- [57] Z. Wang, A.R. McWilliams, C.E.B. Evans, X. Lu, S. Chung, M.A. Winnik, I. Manners, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 415.
- [58] N.A. Watkins, B.R. Wenner, J.D. Jordan, W. Xu, J.N. Demas, F.V. Bright, *J. Appl. Spectroscopy*, 1998, **52**, 750.
- [59] C. McDonagh, C. Kolle, A.K. McEvoy, D.L. Dowling, A.A. Cofolla, S.J. Cullen, B.D. MacCraith, *Sens. Actuators B*, 2001, **74**, 124.
- [60] X. Chen, Z. Zhong, Z. Li, Y. Jiang, X. Wang, K. Wong, *Sens. Actuators B*, 2002, **87**, 233.

-
- [61] M.T. Murtagh, M.R. Shahriari, M. Krihak, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3862.
- [62] I. Klimant, F. Ruckruh, G. Liebsch, A. Stangelmayer, O.S. Wolfbeis, *Microchim. Acta*, 1999, **131**, 35.
- [63] C.R. Schröder, L. Polerecky, I. Klimant, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 60.
- [64] G.S. Vasylevska, S.M. Borisov, C. Krause, O.S. Wolfbeis, *Chem. Mat.*, 2006, **18**, 4609.
- [65] C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. McCraith, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 400.
- [66] M.E. Köse, J.M. Bedlek-Anslow, J.P. Hubner, B.F. Carroll, K.S. Schanze, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, 2005, **9**, 285.
- [67] S.M. Borisov, A.S. Vasylevska, C. Krause, O.S. Wolfbeis, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 1536.
- [68] M. Borisov, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 5094.
- [69] G. Khalil, A. Chang, M. Gouterman, J. Callis, L. Dalton, N. Turro, S. Jockusch, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**, 054101.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 kwietnia 2011

WSPOMNIENIA

**PROF. DR HAB. PRZEMYSŁAW MASTALERZ
(1925–2011)**



Profesor Przemysław Mastalerz urodził się 8 listopada 1925 roku, a odszedł od nas 86 lat później, 18 listopada bieżącego roku. W roku 1951 ukończył studia na Wydziale Mat. Fiz. Chem. Uniwersytetu i Politechniki Wrocławskiej. Po studiach podjął pracę na Wrocławskiej Akademii Medycznej, a po dwóch latach wrócił na Politechnikę. Tu pracował dwa lata i przeniósł się do Instytutu Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN, gdzie pracował do roku 1962, kiedy to znów powrócił na Politechnikę. Po stażu na Uniwersytecie Kalifornijskim w San Francisco, który odbył w roku 1961, zafascynowany amerykańskim stylem uprawiania nauki, usiłował wdrożyć jak naj-

więcej z jego elementów w siermiężnej komunistycznej rzeczywistości – i mu się to udawało!

Profesor był niezwykle osobowością i wielkim erudytą, co demonstrowało się jego ciekawością otaczającego świata, prawdziwym obeznaniem z różnych dziedzin wiedzy, łatwością formułowania nowatorskich projektów badawczych i niezwykle zdolnością kreowania osobowości swoich uczniów. Ta ciekawość świata i szerokie zainteresowania pozwoliły mu podejmować przeróżne wyzwania naukowe i technologiczne. O ile jego prace z zakresu chemii i biologii aminofosfonianów i fosfopeptydów są znane i cenione przez środowisko naukowe całego świata, o tyle mniej popularne są jego badania nad chemią i biochemią rzepaku, czy opracowania procesów technologicznych wytwarzania niektórych leków dla Instytutu Antybiotyków w Warszawie. Napisał on też dwa cenione podręczniki akademickie – jeden dotyczący mechanizmów reakcji chemicznych wydany w roku 1970, a drugi chemii organicznej w roku 1984 – oba były dużym sukcesem wydawniczym.

Profesor Przemysław Mastalerz opublikował ponad 150 prac naukowych, które są cytowane ponad 1500 razy w literaturze światowej. Był jednym z pierwszych profesorów Politechniki, który uzyskał ponad tysiąc cytowań swoich prac.

Bez żadnej wątpliwości jest on twórcą wrocławskiej szkoły chemii i biologii związków fosforoorganicznych. Szkoła ta była o tyle nietypową w polskiej rzeczywistości, gdyż w znacznej mierze tworzyły ją osoby, które doktoryzowały się w innych laboratoriach, osoby które przyciągała klasa, uczciwość i otwartość Profesora. Wszyscy oni mówili do niego „Szefie”. Siedmiu spośród jego mniej lub bardziej formalnych wychowanków jest profesorami wyższych uczelni. Profesor dochował się już drugiego pokolenia uczonych, w tym trzech samodzielnych nauczycieli akademickich w kraju i po jednym w USA i Australii. Można ich nazwać jego naukowymi wnukami. Profesor był promotorem dziesięciu doktorantów – trzech z nich jest już profesorami, a czterech wyemigrowało do USA. To on nauczył swoich uczniów, że badania interdyscyplinarne tworzą nową jakość w nauce.

Na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia Profesor Przemysław Mastalerz zaczął organizować biotechnologię na Politechnice Wrocławskiej prosząc o pomoc w tym dziele swego przyjaciela z Akademii Medycznej – prof. Mariana Kochmana. Wiedział bowiem, że dobrej dydaktyki nie da się zbudować bez dobrych badań naukowych. Dlatego też i w jego grupie badawczej podjęte zostały badania z zakresu biotechnologii, a stworzone przez niego laboratorium do dziś ma ugruntowaną pozycję w Europie.

Po przejściu na emeryturę napisał trzy kolejne i ważne książki (z chemii organicznej, nieorganicznej i ekologii) oraz serię artykułów wyrażających sprzeciw w stosunku do wielu poglądów prezentowanych przez środowiska ekologiczne. Artykuły te zainicjowały szeroką i niekiedy bardzo emocjonalną dyskusję nad problemem rzetelności interpretacji wyników badań.

Jego życie i praca miało decydujący wpływ na to jak dzisiaj wygląda Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej – odcisnął tu wyraźne piętno.

Profesor Przemysław Mastalerz od kilkunastu lat był bardzo aktywnym członkiem Komitetu Redakcyjnego *Wiadomości Chemicznych*. Jego działania przyczyniły się do wypracowania wysokiego poziomu naukowego tego czasopisma.

Mimo, że odszedł od nas, to nadal Jego idee będą żywe w zainicjowanej dydaktyce oraz kultywowane poprzez Jego uczniów w ich wspomnieniach.

Paweł Kafarski

DWIE NAGRODY DLA PROF. DR HAB. IGNACEGO Z. SIEMIONA

Konsorcjum Sigma-Aldrich i Polskie Towarzystwo Biochemiczne oraz Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego nagrodziły za badania naukowe i zasługi wydawnicze prof. Ignacego Z. Siemiona z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.



Podczas 5 Konferencji Polskiego Towarzystwa Biologii Eksperymentalnej Roślin, odbywającej się 6–9 września pod patronatem Rektora UWr i Prezydenta Wrocławia na Wydziale Prawa, Administracji i Ekonomii, prof. Ignacy Z. Siemion odebrał nagrodę Konsorcjum Sigma-Aldrich i Polskiego Towarzystwa Biochemicznego za osiągnięcia w badaniu kwasów nukleinowych, peptydów i białek.

Nagrodę przyznaje Międzynarodowa Kapituła, pracująca pod kierownictwem prof. dr hab. Jana Barciszewskiego z Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu. Otrzymało ją kolejno kilku wybitnych bioorganików m.in. prof. A. Legocki były prezes PAN, prof. W. Stec były v-ce prezes tej instytucji i inni.

Nagrodę wręczył prof. dr hab. Andrzej Dżugaj, prezes Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, z którym prof. I.Z. Siemion pracował kiedyś w Zakładzie Biochemii Akademii Medycznej u prof. dr hab. Tadeusza Baranowskiego.

Z kolei 19 września w Centrum Kongresowym Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, podczas 54 Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem, przyznano Panu Profesorowi, na wniosek Rady Redakcyjnej „Wiadomości Chemicznych”, nagrodę specjalną za wieloletni wkład w rozwój, poziom i atrakcyjność czasopisma.

Nagrodę wręczył podczas uroczystości rozdania nagród na Wydziale Chemii, prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Wrocław, prof. Zygmunt Sadowski, do życzeń i gratulacji dołączył się Dziekan Wydziału Chemii UW: prof. Zbigniew Ciunik, redaktor naczelny czasopisma „Wiadomości Chemiczne” prof. Zdzisław Latajka i przebywający gościnnie na Wydziale z wykładem prof. Piotr Paneth

Ignacy Z. Siemion jest emerytowanym profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Wrocławskiego. Studia chemiczne ukończył na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 roku, doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. W 1968 roku habilitował się, tytuł profesora nadzwyczajnego uzyskał w 1974, a w roku 1981 tytuł profesora zwyczajnego. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii UW. Prace badawcze które prowadził dotyczyły stereochemii peptydów i białek. Publikacje Profesora Siemiona są niemal w całości poświęcone chemii aminokwasów, peptydów i białek. Tematycznie skupiają się wokół czterech wątków badawczych. Pierwszy z nich dotyczył niskocząsteczkowych pochodnych aminokwasów.

Profesor Ignacy Z. Siemion odkrył reakcję syntezy azlaktonów z *N*-acyloaminokwasów wobec aktywacji karboimidowych. Zsyntezował szereg siarkowych analogów azlaktonów i *N*-karboksybezwodników. Jako pierwszy otrzymał cykliczne dipeptydy z wiązaniami tioamidowymi. Opisał właściwości chiralooptyczne azlaktonów i penicylin. Z biegiem lat coraz ważniejsze miejsce w badaniach Profesora zajmowała analiza konformacyjna peptydów. Innym osiągnięciem metodycznym było wprowadzenie dogodnej pary fluoroforów (tyrozyna i *p*-aminofenyloalanina) do badań odległości między resztami aromatycznymi w cząsteczkach peptydów i białek. Z badaniami konformacyjnymi silnie był związany trzeci obszar badań Profesora Siemiona, dotyczący syntezy peptydów naturalnych i ich analogów. Ważną dziedziną badań były także cykliczne peptydy naturalne lnu(CLA i CLB).

Oddzielną tematyką badawczą Profesora była również chemia kodu genetycznego. Profesor w oparciu o odkrytą periodyczną strukturę kodu, sformułował nową hipotezę komplementarności aminokwasów, popartą znacznym materiałem doświadczalnym.

Profesor wypromował dwudziestu trzech doktorów chemii, którzy z wielkim powodzeniem realizują karierę naukową na uczelniach krajowych, w instytutach PAN, jak również na renomowanych uczelniach zagranicznych (USA, Japonia, Kanada). Byli to: D. Konopińska (1972), J. Morawiec (1973), L. Kania (1975), I. Attia (1976), W. Kliś (1977), A. Jankowski (1978), E. Bolewska (1980), Z. Szewczuk (1982),

M. Lisowski (1984), B. Picur (1984), K. Sobczyk (1984), A. Pędyczak (1991, J. Słoń (1992), P. Stefanowicz (1993), A. Wysłouch (1995), M. Cebzat (1995), A. Kluczyk (1998), I. Strug (1999), R. Zbozień-Pacamaj (1999), K. Krajewski (2000), P. Ruchała (2001), P. Buczek (2001), M. Gawłowska (2006).

Spośród doktorów Profesora, czworo się habilitowało i osiągnęło tytuły profesorskie (prof. Danuta Konopińska, prof. Zbigniew Szewczuk, prof. Andrzej Jankowski i prof. I. Attia pracujący na stanowisku profesora na Politechnice w Kairze. Tytuł doktora habilitowanego zdobył dr Piotr Stefanowicz, uczeń profesora. W toku jest przerwód habilitacyjny dra Marka Lisowskiego.

Profesor Ignacy Z. Siemion ma bardzo okazały dorobek naukowy, jest autorem dziewięciu książek, dwustu siedemdziesięciu pięciu prac oryginalnych publikowanych w czasopismach krajowych i renomowanych czasopismach zagranicznych z wysokim Impact Factorem, ponadto opublikował 140 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki.

Wyrazem uznanej pozycji naukowej Profesora jest jego udział w redakcjach czasopism naukowych i pełnione funkcje w wielu organizacjach i towarzystwach naukowych.

Od 1976 roku był członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, w latach 1979–83 był Przewodniczącym Zarządu Oddziału Wrocławskiego. Od 1980 r. był członkiem Komitetu Redakcyjnego „Wiadomości Chemicznych”, a w latach 1983–1993 Redaktorem Naczelnym „Wiadomości Chemicznych”.

W 1995 zainicjował publikowanie w „Wiadomościach Chemicznych” stałego felietonu pod tytułem „Notatki chaotyczne”.

Z dużą znajomością historii chemii, ze swadą gawędziarza, Profesor Ignacy Z. Siemion opowiada o różnorodnych wydarzeniach ze świata chemicznego, umiejętnie przemieszcza się w czasie, znajdując trafne głębokie porównania faktów historycznych ze współczesnymi. Liczba *Notatek chaotycznych* Profesora sięgnęła osiemdziesięciu. Pierwszą trzydziestkę Profesor zebrał w tomie pt. „Lutium sapientiae”, czyli *Notatek chaotycznych część pierwsza*. Drugą zatytułował „Viridarium chymicum, czyli *Notatek chaotycznych część druga*. Należy przytoczyć, że wielu Czytelników, żeby nie powiedzieć, że prawie wszyscy, zaczynają lekturę „Wiadomości Chemicznych” od czytania felietonów Profesora.

W pewnym okresie swojej działalności naukowej Profesor ujawnił i rozwinął głębokie zainteresowania historią chemii, które kontynuuje do chwili obecnej, będąc nieetatowym opiekunem Gabinetu Historii Chemii, na Wydziale Chemii UW.

W 2009 roku ukazała się w serii „Rozprawy z dziejów nauki i techniki” wydanej przez Komitet Historii Nauki i Techniki PAN, książka prof. Ignacego Z. Siemiona: „Wilno chemiczne do połowy XIX stulecia”.

Nowe dzieło historyczne Profesora traktuje o nauczaniu chemii i pracach badawczych chemików w Wilnie. Znaleźć w nim można także szkice o uczniach Śniadeckiego, do których należeli m. in. Ignacy Fonberg, Ignacy Domeyko i inni.

W 2010 roku została wydana kolejna książka „Rady zdrowotne wrocławskiego lekarza dla króla polskiego” Baltazara Ludwika Trallesa. Z języka łacińskiego prze-

łożył to dzieło prof. Kazimierz Orzechowski, a wyboru dokonał i wstępem opatrzył prof. Ignacy Z. Siemion.

Profesor Ignacy Z. Siemion cieszy się niekwestionowanym autorytetem naukowym w dziedzinie chemii organicznej i bioorganicznej. Służył zawsze wszystkim potrzebującym niezawodną i kompetentną radą w przygotowywaniu prac doktorskich, habilitacyjnych i monografii, budząc zawsze podziw i uznanie. Ma niezwykle poczucie humoru, jest zawsze duszą towarzystwa, po mistrzowsku opowiada anegdoty.

Profesor mimo pięknego wieku codziennie pojawia się w Gabinetce i wciąż przygotowuje nowe artykuły

Kazimiera Lukjan

FELIETON NAUKOWY



OKRUCHY XXIV.
PATRZĄC NA FOTOGRAFIĘ STAREGO RYSUNKU

Ignacy Z. Siemion

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



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których czworo się habilitowało. Autor 9 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 140 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.



Rysunek 1. „Powrót taty” – rysunek autora tej notatki.



Rys. 2. Tadeusz Baranowski

W moich starych papierach odnalazłem niedawno fotografię tego rysunku. Postanowiłem pokazać ją tutaj, tekst zaś tej notatki jest rodzajem rozszerzonego do niej podpisu. W dawnych latach pozwalałem sobie ulegać skłonności do karykatury i ściany mniej dostępnych dla oczu pracowni pokrywałem rysunkami – przeważnie kolegów z pracy. Zniknęły one potem pod tynkami kolejnych remontów i ten, kto je po latach odnajdzie będzie dociekał może, skąd się tam wzięły. A ten rysunek się ostał. Powstał on w Zakładzie Chemii Fizjologicznej profesora Tadeusza Baranowskiego, gdzie przyszło mi szereg lat pracować. Czekaliśmy wtedy na powrót profesora z dwumiesięcznej podróży do Włoch i Francji. Jak widzimy, nosił on tytuł „Powrót taty”, nawiązujący do znanego wiersza naszego wieszca. Nie ukrywajmy, miał on od razu zjednać nam przychylność nieobecnego przez dłuższy czas szefa. Wracał przez Paryż, o czym świadczył napis „Paryż Ekspres” na ścianie wagonu kolejowego. Napis ten zatarł się podczas kopiowania rysunku, ale proszę wierzyć, że tam był. Wykonałem ten rysunek na czterech sklejonych ze sobą arkuszach brystolu, a fotografię zrobił pełniący rolę naszego zakładowego fotografa, Zdzych Ojrzyński, wieczny student medycyny. On też przygotował planszę na rysunek. Całemu pokoleniu lekarzy, sposobiących się do doktoratu, służył on pomocą w przygotowaniu i przeprowadzeniu potrzebnych im eksperymentów. Działal w wiecznym pośpiechu. Tak żył i tak odszedł, wbiegając z kamerą na salę, gdzie się zebrali jacyś kombatanci, których miał

filmować. Jego największym dziełem był film o wizycie w Zakładzie hinduskiego uczonego, w rolę którego udatnie wcielił się Józio Lisowski, znany później immunochemik.

Zdzicha uwieczniłem na rysunku w wyrazistym miejscu, pośrodku planszy, u nóg profesora. Z tej pozycji filmuje scenę przyjazdu. Obok Zdzicha stoi inny nasz spec od urządzeń technicznych, Leonard P. Ten wszystkie urządzenia miniaturyzował. Marzył o budowie mikroskopu, który pozwalałby zobaczyć atomy. Wanda Dobryczycka, która wtedy pracowała jeszcze w naszym Zakładzie, spytała mnie kiedyś: czy ty nie sądzisz, że on jest trochę pomyłony? To miniaturyzowanie wszystkiego. Cóż, miała dobre przecucie. Leonard był starym kawalerem i bardzo z tego powodu cierpiał. Kiedyś szef wpada do naszej pracowni i woła: pan wie co mnie spotkało? Nikt jeszcze z czyś takim do mnie nie przyszedł! Leonard poprosił mnie, żebym mu znalazł żonę! Takie zaufanie! I ja mu znajdę żonę! Było to zresztą niezadługo przed ostatecznym kryzysem, który zaprowadził Leonarda do szpitala psychiatrycznego. Odwiedził mnie ptem, już nieco podleczoney. – Wiesz – mówi – jestem tuż przed realizacją projektu tego mikroskopu do oglądania atomów. Izrael da na to pieniądze. Bo, widzisz, moja narzeczona to miss Izraela, Zobacz – i wyciągnął z portfela zdjęcie wycięte z gazety – ładna, nie?

Obok Leonarda stoją trzy nasze gracje – laborantki. Machają chorągiewkami. Ta po środku, najwyższa, to niewątpliwie Marysia Pabisz, siostra mojego przyjaciela, historyka – archiwisty. Ta obok to pewnie Lizetta Wiśniewska, a trzecia? – czyżby to była Roma Zych, sekretarka Zakładu? Bo przecież malutka „Muszka”, Jadzia Gołębiewska, uwidoczniła jest gdzie indziej, z lewej strony rysunku. Trzymają ją za rączki dwaj koledzy. Achilles Długajczyk i Marian Krzyżanowski.

Nieco na uboczu, po prawej, widzimy grupę ważnych person. To szykujący się już do odlotu starsi pracownicy Zakładu. Grupie tej przewodzi Stanisław Karpiak, wieloletni adiunkt administracyjny Zakładu. Objął wtedy katedrę biochemii, tworzoną na Akademii Rolniczej. Kiedy przyszedłem do Zakładu, zajmował się metabolizmem motyli, badał te procesy na przykładzie zawisaka wilczomlecza. Motyl ten był ozdobą kolekcji motyli, zbieranych przeze mnie we wczesnej młodości. U nas, na Lubelszczyźnie, był rzadkością. Zdziwiłem się, kiedy przyszło nam zbierać dla starszego kolego gąsienice wilczomlecza. Na nadodrzańskiej łące gdzieś koło mostu na Sępólnie były ich setki. Ostatnio już ich zresztą tam nie widziałem.

Nieco z tyłu, za Karniakiem, stoi, wtedy docent, Wanda Mejbbaum – Katzenellenbogen. Kiedy na jesieni 1958 roku zjawiłem się w Zakładzie, zajmowała się głównie opracowaniem ilościowej metody oznaczania białek przy pomocy ich strącania z tanina. Trzyma za rece dwie swoje uczennice, które odeszły razem z nią. To Bronisława Morawiecka i Aleksandra Kubiczowa. Odchodziły na katedrę biochemii, tworzona na Wydziale Przyrodniczym Uniwersytetu. Do tej kobiecej ekipy należały też Wanda Dobryczycka i Janina Jaworska. Nie ma ich na rysunku, co może znaczyć, że odeszły od nas już wcześniej. Pierwsza na katedrę biochemii na Wydziale Farmaceutycznym Akademii Medycznej, druga, aby organizować Klinikę Hematologii Dziecięcej, która stała się dziełem jej życia.

Nad wszystkimi witającymi góruje wyniosła postać Profesora. Odpowiada to zupełnie sławie naukowej, którą cieszył się Profesor. Był on we Lwowie uczniem samego Jakuba Parnasa. I będąc jeszcze studentem medycyny, pracował w jego zakładzie jako wolontariusz. I odkrył wtedy reakcję fosforolizy glikogenu. Kiedyś opowiadał mi o okolicznościach tego odkrycia. – Zostałem – mówił – sam z Zakładzie, bo wszyscy wyjechali na wakacje. Profesor polecił mi, bym zajął się badaniem hydrolizy glikogenu pod wpływem wyciągu z miazgi mięśniowej. Reakcję prowadziłem w buforze fosforanowym. I przyszło mi na myśl, by sprawdzić, czy coś się z tym buforem nie dzieje. Okazało się, że fosforanu ubywało! Sprawdziłem, to wielokrotnie i sporządziłem odpowiedni wykres. Ale kompletnie nie wiedziałem, co się tam dzieje. Napisałem o wszystkim do profesora, który był na wakacjach w Zakopanym. A on noc nie mówiąc natychmiast wysłał do Comptes Rendus doniesienie o odkryciu reakcji fosforolizy glikogenu. – W ten sposób powstała praca, która na trwałe weszła do historii światowej biochemii [1].

Niedługo przed wybuchem wojny nasz szef zasłynął jako badacz, któremu jako pierwszemu udało się wykryzalizować białko mięśni zwierzęcych [2]. Rosyjski biochemik, W.A. Engelgard, wykazał, że była to aldolaza mięśniowa. Od tej chwili zasłynął Baranowski na świecie jako spec od krystalizacji białek. Krysztaly białek latami dojrzewały w jego lodówce i zagraniczni goście zdumiewali się, gdy im demonstrował krysztaly białka wielkie jak paznokcie Trzecim wybitnym wynikiem profesora było wyizolowanie i krystalizacja dehydrogenazy fosfoglicerolu [3]. Przez szereg lat enzym ten nazywano w piśmiennictwie światowym „enzymem Baranowskiego”.

Trzy wybitne odkrycia to nie mało, licząc na pojedynczego badacza. Kiedy przyszedliśmy razem z kolegą, Kornelem Nowakiem, do Zakładu, własny zapal badawczy profesora jakby przygasł. Systematycznie jednak prowadził on seminaria zakładowe i był świetny, jako krytyk referowanych tam przez nas doniesień. Było to niezadługo po Nagrodzie Nobla dla Vincenta du Vigneuda, przyznanej mu za syntezę oksytocyny i wazopresyny. Profesor zapragnął u siebie też mieć pracownię syntezy peptydów. Na tym kierunku ustawił Józefa Lisowskiego, który też doktoryzował się z tej syntezy. Nasz Józio zorganizował niezły warsztat badawczy. Odziedzyczyliśmy po nim dwie wielkie butle z ciekłym amoniakiem i butlę z fosgenem. Gorzej było z aminokwasami. Bo cały ich zapas trzymał pod kluczem szef i bardzo niechętnie się nimi dzielił. Trzeba więc było rozpoczynać od izolacji tych związków z materiału biologicznego przy pomocy kłopotliwych, ociężałych metod. Była to prawdziwa męka. Bo trzeba dopowiedzieć, że mnie i Nowaka skierował szef do kolegi Lisowskiego, do grupy syntezy peptydów, którą chciał utworzyć. Ale Józio miał już inne plany. Porzucił peptydy dla immunochemii.

Profesor radził nam, byśmy w tej sytuacji szukali innej przystani i byśmy poszli do profesora Bobrańskiego. Ale wreszcie zgodził się, byśmy sami spróbowali dalej poprowadzić te peptydy. I w ten sposób osiedliśmy na długi czas w Jaskini. Jaskinią nazywano półsuterenowe pomieszczenie w budynku Zakładu, służące do przeprowadzania rozmaitych brudnych prac. Kiedyśmy tam przyszli, miała Jaskinia zna-

komitą załogę. Kolejne stoły laboratoryjne zajmowali Apolinary Szewczyk (zwany Kaziem), Przemysław Masztalerz i Józef Lisowski. Odeszli po zrobieniu doktoratów. Sławek wrócił na Politechnikę, Kazio zaś i Józio przeszli do Instytutu Immunologii. Dla nas zaś profesor wymyślił bardzo wtedy aktualny temat: synteza hormonu peptydowego krwi, bradykininy. Równocześnie z tą syntezą podjęliśmy syntezę tyrozynowego analogu hormonu, żeby nam starczyło materiału na dwa doktoraty. Na ścianie Jaskini, powyżej fresku przedstawiającego Jaskiniowców, umieściłem napis; nonapeptyd albo śmierć! Sam zaś profesor własnoręcznie wypisał na drzwiach Jaskini zachęcające hasło: *Lasciate ogni speranza!* Nie wiem doprawdy, jak się nam udało przeprowadzić te syntezy. W każdym razie uzyskany preparat bradykininy miał w testach biologicznych, przeprowadzonych w Zakładzie Farmakologii zupełnie zadawalającą aktywność. Jego tyrozynowy analog był 500 razy mniej aktywny. Tyle że kolega Nowak, któremu ta synteza przypadła, zawahał się, czy taką aktywność podawać w publikacji. A przecież opisano ten analog niedługo potem i miał on aktywność dokładnie taką samą!

W Jaskini pojawili się dość szybko nowi Jaskiniowcy. Byli to Rysiek Krug, Andrzej Dżugaj i Danuta Konopińska, mój pierwszy później doktor. Na krótko pojawił się Jurek Petryniak. W prawym dolnym rogu rysunku widzimy małą scenkę, w której uczestniczy Dżugaj. Ucieka z planszy, a ja usiłuję go zatrzymać. Bo po ukończeniu studiów w systemie wieczorowym Andrzej odszedł od nas do Elwro. W Zakładzie zwolnił się zaś etat i trzeba go było szybko zapełnić, żeby nam nie przepadł. Profesor polecił mi, by kogoś na to miejsce znaleźć. Traf chciał, że napotkałem Andrzeja wychodzącego z biblioteki, koło domu, gdzie mieszkałem. Przekonałem go, aby wrócił. W ten sposób rozpoczęła się jego poważna kariera uniwersytecka. Dziś jest emerytowanym kierownikiem Zakładu Fizjologii Zwierząt Uniwersytetu i prezesem Polskiego Towarzystwa Biochemicznego.

Osobno, z prawej strony, stoi tyłem Janka Kwiatkowska. Niedawno pojawiła się w Zakładzie. Przyjechała ze Lwowa, gdzie skończyła studia i zrobiła doktorat. Długo nie mogła dostać zezwolenia na wyjazd. Jej młodszy brat, Andrzej, był we Wrocławiu od wielu już lat. Podczas wojny należał do podziemnych struktur AK. Internowany, znalazł się w obozie gdzieś za kręgiem polarnym. Był, jak mi opowiadał, bliski załamania. Komendant obozu, pułkownik Małachowski, tłumaczył mu: popatrz, co tu u ciebie w papierach napisali: Polak. To znaczy, że Polska prędzej czy później się o ciebie upomni. Upomniała się dość szybko, bodaj w 47 roku akowcy wracali do kraju. Wrócił i Andrzej, ale Jankę zatrzymał inny przepis. Nie mogły wyjechać osoby, mające w rodzinie kogoś aresztowanego. W ten sposób Janka płaciła za brata, który już zażywał spokoju wśród rodaków. Jance zresztą przypadło kierować Zakładem, kiedy prof. Baranowski przeszedł na emeryturę.

W czasie oczekiwania na powrót profesora zdarzyła się taka historia. Z ministerstwa przyszła wiadomość, że jest wolne miejsce na wymianę pracowników do Włoch, ale kandydat musi znać język francuski. Tę umiejętność miała tylko Janka. Uradziiliśmy z Marianem Kochmanem, który był wtedy adiunktem administracyjnym, że

zgłosimy ja na ten wyjazd. Marian miał trochę stracha, bo poważnie przekroczył swoje kompetencje, dlatego wołał wciągnąć mnie do spółki. Ale profesora wcale ta rzecz nie obeszła.

Pozostała nam jeszcze na rysunku spora gromadka mężczyzn z lewej jego strony. Pierwszy od góry, ze szturmówką na ramieniu, to Marian Kochman. Wtedy zastępował profesora w sprawach administracyjnych. Niestety, napis na szturmówce zatarł się. A brzmiał on dosłownie tak: „SzeF w dom, Bóg w dom” i poświadczał pełne zdyscyplinowanie załogi. Niżej stoją dwaj koledzy. Są to Marian Krzyżanowski i Achilles Długajczyk. Trzymają za ręczki małą figurkę Jadzi – „Muszki”. Była wtedy laborantką Achillesa. Marian był przykładem częstych wtedy chłopaków z ludu – był na początku swojej drogi bodajże robotnikiem kolejowych – i własnym wysiłkiem i pracą zdobył dyplom studiów wyższych, a potem doktorat. Niedługo już był z nami. Poszedł za Sławkiem Mastalerzem na Politechnikę. Sławek miał wielką słabość do takich, przebijających się przez życie, kolegów. Marian nie popracował tam jednak długo. Padł na zawał. Achilles zaś doktoryzował się podczas stażu w USA. Po powrocie do kraju nie mógł już się jakoś odnaleźć i wyjechał tam na stałe, zabierając ze sobą kończącego właśnie studia medyczne wolontariusza Zakładu, Maćka Małeckiego. Pamiętam, że wtedy robili coś z „enzymem Baranowskiego”. Preparowali ten enzym dokładnie według przepisu profesora i okazał się nieaktywny. Zachodzili w głowę jaka to spowodowała przyczyna. Radzili się wszystkich wokół. A reakcję prowadzili z utlenionym substratem (fosfodihydroksyacetonem), używając jako koenzymu zredukowanego dinukleotydu adeninowo-niacynowego. Przyszło mi wtedy na myśl, że w buforze cysteinowym, w którym prowadzili reakcję, biegło przetworzenie substratu w pochodną o strukturze tioketalu. – Ale jak to udowodnić? – gorączkowo pytał mnie Maciek. Musicie poprowadzić reakcję ze zredukowanym substratem i utlenionym koenzymem. I wtedy reakcja poszła. Potem, już w Stanach, opublikowali o tym pracę w dobrym czasopiśmie biochemicznym.

Traf chciał, że moja żona przyjaźniła się z dziewczyną, która omal nie została żoną Achillesa. Obydwoje byli namiętными żeglarzami i spotkali się na żaglach. Ona miała też niecodzienne imię. Izolda, – Jak to by było – skarżyła się koleżanko, – Izolda i Achilles. Pęknął ze śmiechu. Padła więc ofiarą onomastyki. Została w życiu samotna.

Nieco z tyłu stoją Kornel Nowak i Henryk Iwanowski. Z Kornelem pracowaliśmy wspólnie nad syntezą bradykininy. Już o tym opowiedziałem. Został on później profesorem Uniwersytetu Opolskiego. Jeszcze dwa słowa o Henryku. Poszedł za Karnpakiem na Akademię Rolniczą, Jakieś niepowodzenie przy habilitacji skłoniło go jednak do porzucenia drogi kariery naukowej. Panie z *high lifu* (tak nazywaliśmy żeńską załogę, zajmującą pomieszczenia na pierwszym piętrze) uważały, że był niedorzecznie zarozumiały. Istotnie, miał raczej małe poczucie humoru. Pamiętam, zrobiliśmy większą grupą wycieczkę z Białego Kościoła do Henrykowa. Przychoodzimy na stację PKP w Henrykowie, a tam na baraku widnieje napis: **SKŁADNICA HENRYKÓW**. No to – mówię – tutaj cię zostawimy. – Dlaczego? – dziwi się. – Bo

tu jest przecież składnica Henryków. Dłuższy czas nie mógł mi wybaczyć tego żartu.

„Jaskinia” o „High life” to były dwa światy. Z zupełnie innymi zwyczajami i stosunkami. U nas panowała maniera ciągłego pokpiwania sobie ze wszystkich i wszystkiego. Kiedy więc Andrzej Dżugaj trafił od nas do „high lifu”, w ciągu tygodnia był ze wszystkimi poróżniony. Aż zrozumiał, że trzeba zmienić sposób bycia.

Z tych krótkich wspomnień jasno wynika, że Zakład Chemii Fizjologicznej



Rys. 3. Wieczorek towarzyski w Zakładzie, połączony z wystawą prac malarskich sekretarki Zakładu, Romany Zych. Od lewej: J. Kwiatkowska, autor. S. Karpiak, B. Baranowska, T. Baranowski.

profesora Baranowskiego był prawdziwą kuźnią kadr biochemicznych, głównie dla uczelni Wrocławia. Mogło by to nawet zdziwić, bo nasz szef nie zajmował się zbyt gorliwie sprawą awansu swoich podopiecznych. Ale na pewno im nie przeszkadzał w tych awansach, zaś w codziennej pracy pozostawiał nam wielką swobodę. Oczywiście, awansom sprzyjał burzliwy, w tym czasie, rozrost naszych uczelni, ale było też coś w atmosferze Zakładu, co im na pewno sprzyjało.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.K. Parnas, T. Baranowski, *Sur le phosphorylation initiale du glycogene*, Compt. Rend., CXX, 307 (1935).
- [2] T. Baranowski, *Die Isolierung von krystalischen Protein aus der Kanninchen Muskel*, Zeitschr. Physiol. Chem, 1939, **260**, 43.
- [3] T. Baranowski, *Crystalline glycerophosphat dehydrogenaze from rabbit muscle*, J. Biol. Chem., 1949, **180**, 536.

INFORMACJE

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

CENY PRENUMERATY NA ROK 2012

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2012 r. będzie wynosiła **180 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych. Dla członków PTChem **20 zł**. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank PEKAO SA
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 50-950 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemiczne”
NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2012 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

Członkowie 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
NRB 57 1160 2202 0000 0000 2720 2458

Informacje bieżące

Informujemy, że od roku 2010, rezygnujemy z przesyłania do Autorów bezpłatnych odbitek manuskryptu – w zamian będziemy przysyłać elektroniczną wersję opublikowanej pracy. Decyzja ta została podjęta na prośbę wielu autorów jak również ze względu na obniżenie kosztów wydawania czasopisma.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



Redakcja „Wiadomości Chemicznych” pragnie wyrazić słowa podziękowania za wsparcie finansowe udzielone w roku 2011: JM Rektorowi Uniwersytetu Wrocławskiego prof. dr hab. Markowi Bojarskiemu, Dyrektorowi Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu prof. dr hab. Andrzejowi Jeżowskiemu oraz Dziekanowi Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej prof. dr hab. Piotrowi Panethowi

prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Redaktor Naczelny



*Radosnych chwil w gronie najbliższych
w czasie Świąt Bożego Narodzenia*

oraz

*zdrowia, sukcesów zawodowych
i spełnienia wszystkich marzeń
życzy w nadchodzącym Nowym Roku*

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

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

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

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

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

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

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

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywiduów 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.

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

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

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

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

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I, cena 17,50 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II, cena 17,50 zł.

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

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

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: Bank PEKAO SA O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły przeglądowe, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i wcześniej niedrukowane w innych czasopismach. Prace raz opublikowane w „Wiadomościach Chemicznych”, bez zgody Redakcji, nie mogą być wydane gdzie indziej. Treść artykułów powinna odpowiadać aktualnemu stanowi wiedzy i uwzględniać najnowsze osiągnięcia z dziedziny, której artykuł dotyczy.

Ponadto w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” publikowane są prace, będące z założenia dłuższymi artykułami przeglądowymi lub monografiami poświęconymi ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby taki artykuł napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją.

W ramach nowej serii wydawniczej pod nazwą „Habilitatione” mogą być publikowane prace habilitacyjne z szeroko pojmowanego obszaru chemii. Zważywszy, że zgodnie z ustawą, dopuszczalne jest przedstawianie rozpraw habilitacyjnych albo w formie monografii, albo w formie pliku bliskotematycznych publikacji, poprzedzonych omówieniem w języku polskim (tzw. autoreferatem), Redakcja przewiduje drukowanie (również w kolorach) obydwu tych wariantów. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa lub w przypadku specjalnych wymagań Autorów, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z Autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

Prace należy przysyłać do Redakcji pocztą elektroniczną na adres: bstran@wchuwr.pl lub wchem@wchuwr.pl.

Tekst powinien być przygotowany w edytorze **Word** lub innym kompatybilnym z MS Office. Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać nadmiaru szczegółów, odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które powinno uwzględniać najnowsze prace z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Plik z pracą nie powinien przekraczać 25 stron, wliczając wykaz piśmiennictwa w przypadku krótkiego przeglądu, lub 100 stron, w przypadku monografii przeznaczonej do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Strona powinna zawierać **1800** znaków (razem ze spacjami), co przy interlinii 1,5 oznacza 30 wierszy po 60 znaków oraz margines z prawej strony ok. 5 cm.

Na pierwszej stronie, pod tytułem polskim, należy umieścić tytuł w języku angielskim, nazwisko(a) i adres autora(ów) oraz spis rozdziałów. Dalej powinno się znaleźć obszerne streszczenie pracy w języku angielskim (do 2700 znaków, z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście) oraz wykaz słów kluczowych, osobno w języku polskim i osobno w angielskim. Redakcja prosi o przysyłanie tekstów angielskich adjustowanych.

W oddzielnym pliku prosimy dołączyć krótką (do 150 wyrazów) **notkę biograficzną**, zawierającą tytuły naukowe i miejsca pracy oraz inne informacje wg uznania Autora/Autorów, w tym aktualne zdjęcie. Nadesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Rysunki mogą być kolorowe, ale wówczas należy liczyć się z dopłatą do druku. Muszą mieć odpowiednią formę graficzną, by w razie potrzeby nadawały się do reprodukcji. W osobnym pliku prosimy dołączyć podpisy pod rysunki w języku polskim i angielskim. Osobno należy dołączyć ponadto jeden komplet wzorów i schematów, narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji. W wersji elektronicznej rysunki czarno-białe należy zapisać w formacie .doc, .cdr, .jpg, .tif, .pdf, natomiast rysunki kolorowe – w formacie .jpg lub .tif. Rozdzielczość rysunków ≥ 300 dpi. Każdy z rysunków zapisać w oddzielnym pliku.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi, a ich tytuły w języku polskim i angielskim zapisać nad tabelami.

Piśmiennictwo należy zestawiać 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, przykład: J. Kowalski, *Wiad. Chem.*, 2007, **61**, 473. 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. Przed podjęciem decyzji wszystkie prace są przysyłane recenzentom.

Autor wskazany w liście przewodnim jako osoba kontaktowa otrzymuje drogą elektroniczną plik opublikowanej pracy w formacie pdf.