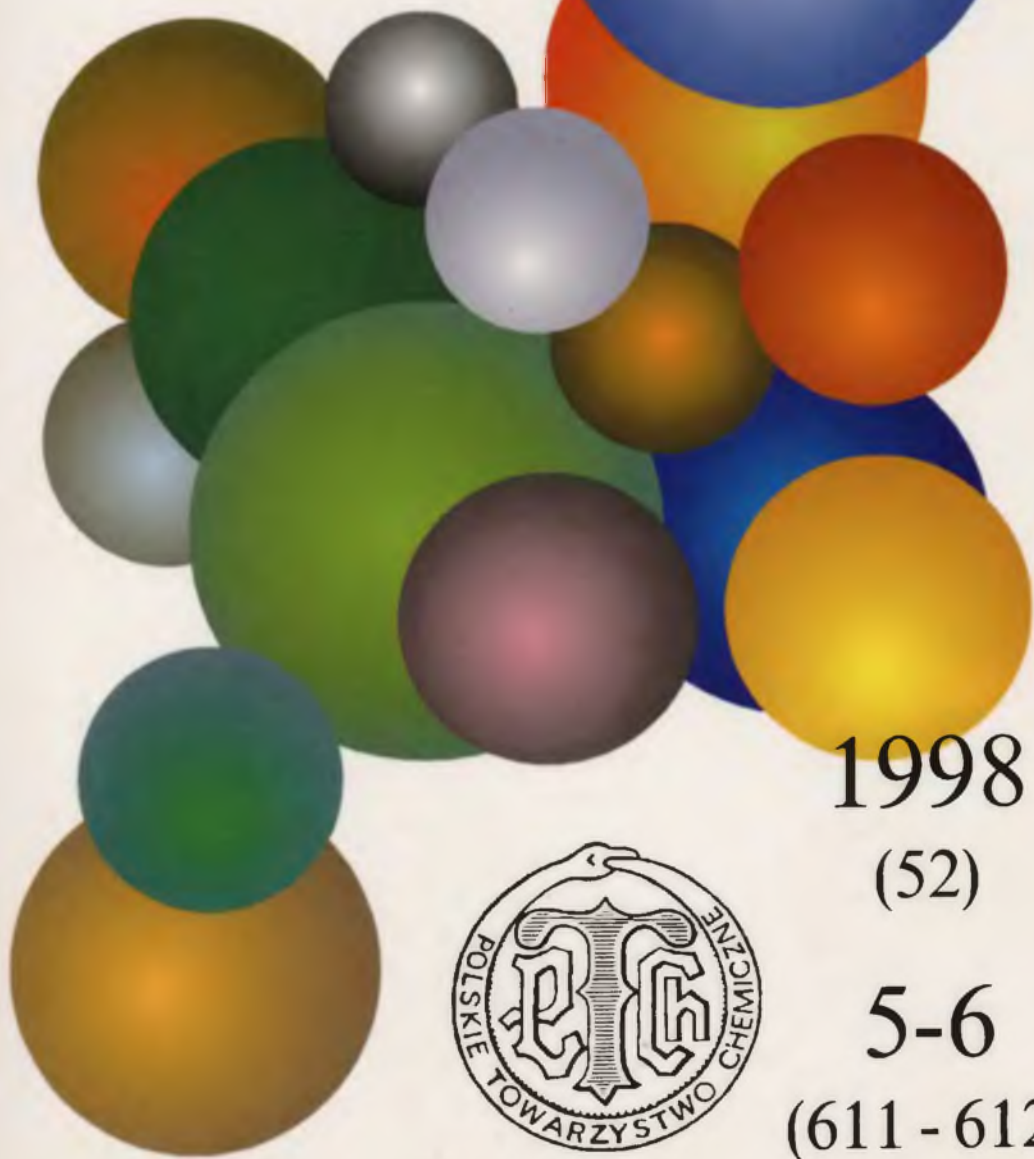


A 1263 II

DI. 3

WIADOMOŚCI *chemiczne*



1998

(52)

5-6

(611 - 612)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

**JERZY BŁAŻEJOWSKI, RYSZARD BODALSKI, HENRYK BUCHOWSKI,
HENRYK GÓRECKI, ZDZISŁAW HIPPE, ZBIGNIEW HUBICKI, JERZY KONARSKI,
JANUSZ LIPKOWSKI, MARIA NOWAKOWSKA, STANISŁAW PENCZEK,
ZOFIA STASICKA, MIROŚLAW SZAFRAN**

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

**BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ANDRZEJ JASIŃSKI, ADAM JEZIECKI,
ADOLF KISZA, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROŚLAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA**

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 20 43 89, tel./fax 22 14 06

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

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o., Wrocław 1998

REDAKTOR WYDAWNICTWA

AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY

BOŻENA SOBOTA

ISSN 0043-5104

ISBN 83-229-1780-5

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w maju 1998

Skład, druk i oprawa: Wrocławska Drukarnia Naukowa Polskiej Akademii Nauk

**FOTOCHEMIA W PRACACH
DAWNYCH BADACZY POLSKICH**

CZĘŚĆ II: LATA 1900–1918

**PHOTOCHEMISTRY IN RESEARCHES
OF THE OLD-TIME POLISH SCIENTISTS**

PART II: PERIOD 1900–1918

Zdzisław Ruziewicz

Abstract

Wprowadzenie: fotochemia w początkach
XX stulecia

Fotochemiczne prace polskich badaczy
z lat 1900–1918

Prace polskie z pogranicza fotochemii
w początkach XX wieku

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The achievements of Polish scientists are presented against the background of rapid development of photochemistry in the years 1900–1918. In organic photochemistry the photohalogenations were the topic of the main interest to many chemists at the universities of Lvov (Bronisław Radziszewski, Stanisław Opolski, Stanisław Tołoczko) and Cracow (Julian Schramm's followers). The acenaphthylene photodimerization was discovered in Cracow by Karol Dziewoński in 1912 and the structure of two stereoisomers of the dimer thus obtained was proposed (1913). Contributions of Jan Bielecki, done in Paris (1910–1914), in collaboration with Victor Henri and René Wurmser, are mentioned. Extensive photokinetic studies carried out by Ludwik Bruner at the Jagiellonian University (1907–1913) and the precursory work of Józef Wierusz Kowalski on the phosphorescence spectra of organic molecules, performed in Fribourg (1907–1914), are discussed.

WPROWADZENIE: FOTOCHEMIA W POCZĄTKACH XX STULECIA

U schyłku dziewiętnastego wieku rosło wyraźnie zainteresowanie badaczy tematyką fotochemiczną nie związaną bezpośrednio z procesem fotograficznym. Znaczne postępy poczyniła w tym okresie przede wszystkim fotochemia organiczna [1, 2], do czego przyczyniły się także prace Juliana Schramma (1852–1926) i Bronisława Radziszewskiego (1838–1914), które omawialiśmy w poprzednim artykule [3]. W następnych latach, przypadających już na początek dwudziestego stulecia, nastąpił wszechstronny i dynamiczny rozwój fotochemii, która wyodrębniła się wówczas jako specyficzna dziedzina badań. Świadczyło o tym wprowadzenie w 1903 r. odrębnego działu *Photochemie* (fotochemia) w zestawieniach treści roczników „Chemisches Centralblatt”, jedyne go wówczas referatowego czasopisma chemicznego; do tego czasu prace fotochemiczne były tam odnotowywane pod hasłem *Licht* (światło), obejmującym także spektroskopię i wszelkie własności optyczne związków chemicznych.

W pierwszych dwóch dziesięcioleciach naszego wieku nadal śledzono wpływ promieniowania Słońca (rzadziej – sztucznych źródeł światła) na przemiany związków organicznych. Szczególnie owocna była tu działalność profesora bolońskiego uniwersytetu Giacomina Luigiego Ciamiciana (1857–1922), który w latach 1900–1915 ogłosił, wraz ze swym współpracownikiem Paulem Silberem, ponad 80 artykułów poświęconych fotochemii organicznej [4].

Badania fotochemicznych reakcji małych cząsteczek nieorganicznych rozwinęto po 1905 r. (por. np. [5–7]) dzięki wynalezieniu wtedy i wprowadzeniu do laboratoriów źródeł intensywnego promieniowania nadfioletowego. Były to rtęciowe lampy „uwiolowe” firmy Schott w Jenie, wykonane ze specjalnego szkła przepuszczającego jeszcze linię emisyjną rtęci 254 nm, oraz rtęciowe lampy firmy Heraeus (Hanau) o osłonach z topionego kwarcu, który przepuszczał promieniowanie do 220 nm [8]. Przede wszystkim jednak lampy rtęciowe ułatwiły prowadzenie ilościowych badań kinetyki przemian fotochemicznych. Rzadziej używano w tym celu takich sztucznych źródeł promieniowania, jak łuk węglowy (np. [9]), płomień acetylenowy [10] czy skondensowana iskra [11, 12].

W latach 1900–1920 rozwijano intensywnie formalną kinetykę reakcji fotochemicznych, co znalazło odzwierciedlenie w treści monografii zamykających ten okres badań [13, 14]. W dziesiątkach prac wyznaczano szybkości rozmaitych reakcji w zależności od natężenia i czasu działania promieniowania (rzadko monochromatycznego) oraz od stężeń substancji obecnych w układzie reagującym. Podano liczne równania szybkości reakcji fotochemicznych, zarówno biegnących jednokierunkowo, jak i przeciwbieżnych („odwracalnych”), zachodzących w różnych warunkach naświetlania układu i absorpcji promieniowania ([13], cz. II, rozdz. 2; [14], rozdz. IV). Poznano stany fotostacjonarne, różniące je ze stanami równowagi termodynamicznej w układach reagują-

cych [9, 15]. Opisano różnorodne przypadki fotokatalizy, która zdawała się budzić szczególne zainteresowanie ówczesnych fotochemików; około połowy wszystkich typów reakcji fotochemicznych sklasyfikowanych w monografii [13] stanowiły właśnie reakcje fotokatalityczne. Kontynuowane od XIX wieku badania fotosyntezy chlorowodoru (HCl) z pierwiastków przywiodły teraz do nowych koncepcji mechanistycznych, m.in. reakcji łańcuchowej [16, 17].

Odmienny przebieg niektórych reakcji w podwyższonej temperaturze i na świetle (np. [18]) oraz słaba zależność szybkości reakcji fotochemicznych od temperatury, utwierdziły w początkach XX wieku przekonanie o odrębnym mechanizmie fotoreakcji [19], w co niewiele jeszcze wcześniej niektórzy badacze wątpili [20, 21]. Przypomnijmy przy sposobności, że na znikomą zależność szybkości fotobromowania od temperatury zwrócili uwagę już w 1887 r. Julian Schramm i Ignacy Zakrzewski (por. [3]); jeszcze wcześniej stwierdził to dla innej fotoreakcji wybitny fotochemik austriacki J. M. Eder (1855–1944) [22].

Przez cały okres, który tu omawiamy, pozostawał mechanizm przemian fotochemicznych przedmiotem najróżniejszych hipotez i spekulacji [10, 15, 16 (dyskusja), 23–26]. Należy pamiętać, że nic jeszcze nie wiedzano wtedy o wzbudzonych stanach elektronowych cząsteczek. Osiągnięciem mającym podstawowe znaczenie było powiązanie pierwotnego procesu fotochemicznego z kwantową teorią promieniowania, zapoczątkowaną w 1900 r. przez Maxa Plancka (1858–1947). Rozszerzając jego koncepcję skwantowania energii w procesach absorpcji i emisji, wypowiedział Albert Einstein (1879–1955) w 1905 r. myśl o rozprzestrzenianiu się światła w postaci kwantów energii (fotonów) [27]. W tej samej pracy podał m.in. przykład fotojonizacji gazu jako procesu zachodzącego tak, że jeden foton jonizuje jedną cząsteczkę. W 1908 r. fizyk niemiecki Johannes Stark (1874–1957) wysunął w związku z tym pogląd, iż każda pierwotna reakcja fotochemiczna polega na jonizacji albo dysocjacji cząsteczki, na skutek pochłonięcia fotonu przez elektrony wiążące jej atomy [28]. Przed rokiem 1920 pogląd ten był przyjmowany przez wielu badaczy. W rozważaniach Starka tkwiło już właściwie prawo równoważności fotochemicznej, które Einstein sformułował wyraźnie w 1912 r. pisząc, że fotochemiczne rozłożenie N cząsteczek wymaga pochłonięcia energii promienistej równej $Nh\nu$, gdzie h oznacza stałą Plancka, a ν — częstość absorbowanego promieniowania [29].

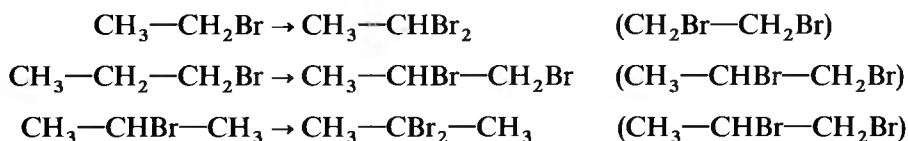
Prawo równoważności, uznane później za fundamentalne prawo fotochemii, budziło w latach 1913–1920 liczne kontrowersje i było oceniane bardzo krytycznie. Przytaczając dane doświadczalne, twierdzono, że jest to prawo wyidealizowane, przybliżone, wymagające modyfikacji [13, s. 170; 11, 12, 15, 26, 30]. Przyczyna takich twierdzeń tkwiła nie tylko w częstych zapewne błędach doświadczalnych, ale także w nieostrym rozróżnianiu pierwotnych reakcji fotochemicznych, do których odnosi się prawo równoważności, od reakcji wtórnych oraz w nieznamomości procesów fotofizycznych, konkurujących z fotochemicznymi.

Wśród uczonych, którzy przyczynili się w początkach XX wieku do wszechstronnego rozwinięcia problematyki fotochemicznej, nie zabrakło także Polaków.

FOTOCHEMICZNE PRACE POLSKICH BADACZY Z LAT 1900—1918

W dziedzinie fotochemii organicznej zajmowali się chemicy polscy w tym okresie przede wszystkim reakcjami fotobromowania i fotochlorowania. Była to w dużej części kontynuacja tematyki podjętej przed 1900 rokiem przez Radziszewskiego i Schramma, a rozwijanej dalej nie bez ich współdziałania i inicjatywy.

Wracając po trzydziestoletniej z górą przerwie (por. [3]) do syntez fotochemicznych, opublikował Radziszewski na przełomie stulecia notę [31]. Przedstawił w niej wyniki bromowania w świetle słonecznym bromku etylu C_2H_5Br , 1-bromopropanu $CH_3-CH_2-CH_2Br$ i 2-bromopropanu $CH_3-CHBr-CH_3$. Celem pracy było, po pierwsze, porównanie produktów fotobromowania z produktami termicznego bromowania tych samych bromoalkanów, otrzymanymi — jak stwierdza Radziszewski — przez Wiktora Meyera¹ i jego uczniów. Po drugie, chciał Radziszewski porównać kolejność, w jakiej zachodzi fotosubstytucja bromem atomów wodoru w alkanach i w alkilowych łańcuchach alkilobenzenów. Wyniki fotobromowania wymienionych substratów były następujące (w nawiasach podano, według [31], produkty bromowania termicznego):



O ile więc w reakcji termicznej drugi atom Br zastępował zawsze wodor przy atomie węgla sąsiadującym z węglem już związanym z bromem, o tyle fotoreakcja prowadziła — przynajmniej w pierwszym i trzecim przypadku — do produktów odmiennych. Powstawanie 2,2-dibromopropanu $CH_3-CBr_2-CH_3$ w trzeciej z przytoczonych fotoreakcji stanowiło pewną analogię do tworzenia się dibromopochodnej etylobenzenu o wzorze $C_6H_5-CBr_2-CH_3$, w wyniku fotobromowania jego monobromopochodnej $C_6H_5-CHBr-CH_3$, co stwierdził był Schramm w pracy [32].

Treść komunikatu [31] zrelacjonowaliśmy tu dość obszernie, ponieważ jest on mało znany i trudno dziś dostępny. Można przypuszczać, że Radzi-

¹ Victor Meyer (1848–1897), wybitny chemik-organik, kolejno profesor politechniki w Zurychu oraz uniwersytetów w Getyndze i Heidelbergu, twórca jednej z metod wyznaczania gęstości pary i stąd masy cząsteczkowej.

szewski traktował swe doniesienie jako tymczasowe i dlatego poprzestał na ogłoszeniu go po polsku, w wydawnictwie okolicznościowym Uniwersytetu Lwowskiego. Skutkiem tego interesujący ów komunikat nie został zreferowany w „Chemisches Centralblatt”, a zawarte w nim wyniki nie dotarły ani do tomów encyklopedii Beilsteina, ani do wyczerpującego omówienia prac na temat otrzymywania halogenopochodnych węglowodorów parafinowych, jakie ogłoszono przed 1931 rokiem [33]. Należy tego żałować, gdyż z danych zawartych w tych źródłach wnosimy, że wyniki Radziszewskiego miały charakter nowatorski. Podeszły już w latach uczone nie kontynuował niestety tych badań.

Także nikt z uczniów Radziszewskiego nie zajmował się potem fotohalogenowaniem węglowodorów nasyconych. Może jednak *genius loci* sprawił, że w instytucie chemicznym Uniwersytetu Lwowskiego, wzniesionym w znacznej mierze dzięki staraniom Radziszewskiego (por. np. [34]), podjął takie badania jedenaście lat później Stanisław Tołłoczko (1868–1935). Życiorys tego zasłużonego chemika był już publikowany na łamach „Wiadomości Chemicznych” [35]. Tołłoczko studiował chemię na rosyjskim uniwersytecie w Warszawie, doktoryzował się w Getyndze. Habilitowany z chemii fizycznej na Wydziale Filozoficznym UJ w roku 1901, został mianowany profesorem nadzwyczajnym Uniwersytetu Lwowskiego w 1905 r. W roku 1911, już jako profesor zwyczajny, objął tam, po przejściu Radziszewskiego na emeryturę, kierownictwo nowo kreowanego I Instytutu Chemicznego, przeznaczonego dla chemii nieorganicznej i fizycznej. W tym właśnie czasie zajął się m.in. fotochlorowaniem naturalnego gazu ziemnego pochodzącego ze złóż w okolicy Borysławia [36].

W opracowanej przez Tołłoczkę metodzie przepływowej, mieszanina gazu ziemnego i chloru stykała się bezpośrednio z gorącą (80–100 °C) osłoną rtęciowej lampy uwiolowej, co mogło wywierać pewien wpływ na przebieg reakcji. Chlorowaniu ulegały najpierw wyższe homologe metanu, przy powtórnych przepływie niemal czysty metan, stanowiący główny składnik gazu. Wśród rozdzielonych przez frakcjonowaną destylację produktów wyodrębnił Autor wszystkie chlorometany, di-, tetra- i heksachloroetan, dichlorek etylenu; względny udział tych substancji zmieniał się w zależności od wyjściowego stosunku chloru do gazu ziemnego. Z przeglądu [33], w którym praca Tołłoczki jest obszernie zreferowana, wynika, że była ona pierwszym na świecie doniesieniem o fotochlorowaniu takiego gazu. Pomimo późniejszych patentów anglosaskich [33], proces ten nie znalazł praktycznych zastosowań. Z historycznego punktu widzenia warto natomiast zauważyć, że pracą [36] zapoczątkował Tołłoczko polskie badania reakcji fotochemicznych biegnących w fazie gazowej.

Oryginalne badania fotohalogenowania, inspirowane po części pracami Schramma, przeprowadził wcześniej jeszcze w pracowni Radziszewskiego Stanisław Opolski (1876–1918). Ukończył on studia chemiczne na Uniwersytecie Lwowskim, doktoryzował się w 1900 r. u Radziszewskiego, a w latach 1898–1905 był jego asystentem. Po habilitacji w roku 1905, uzyskał profesurę i został w 1911 r. kierownikiem utworzonego właśnie II Instytutu Chemicznego

Uniwersytetu Lwowskiego, mającego służyć chemii organicznej [37]. W 1912 r. wydał podręcznik *Chemia organiczna* używany na uczelniach polskich do połowy naszego stulecia.

W okresie swej asystentury zainteresował się Opolski aktualnymi wówczas problemami chemii tiofenu i po raz pierwszy przeprowadził fotochlorowanie i fotobromowanie kilku jego alkilopochodnych (2-metylo-, 2-etylo-, 2-*n*-butylo- i 3-metylotiofenu). Okazało się, że w odróżnieniu od zbadanych przez Schramma alkilobenzenów, substytucji ulegały tu atomy wodoru w pierścieniu, a nie w podstawniku alkilowym. W przypadku 2-alkilopochodnych atom fluorowca lokował się przy węglu 5, tj. w bezpośrednim sąsiedztwie heteroatomu. Taki sam rezultat dawała reakcja termiczna, prowadzona w podwyższonej temperaturze, w 3-metylotiofenie natomiast ulegały wówczas substytucji także wodory grupy metylowej [38, 39]. Spostrzeżenia te posłużyły Autorowi za kanwę porównawczych rozważań o aromatycznym charakterze pochodnych benzenu i tiofenu [39]. Z cytatów w monografii [13a] można wnosić, że co najmniej do 1936 r. wyniki Opolskiego stanowiły jedyne dane na temat fotochemii związków grupy tiofenu.

Bezpośrednią kontynuację badań Schramma przedstawiały dwie prace autorstwa Antoniego Korczyńskiego (1879–1929) i Józefa Salibilla (1885–1952), wykonane w II Zakładzie Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. Po kreowaniu tego Zakładu w 1889 r., pierwszym jego kierownikiem, do roku 1910, był właśnie zaproszony ze Lwowa Julian Schramm [40]. Po roku 1900 nie prowadził on już własnych badań doświadczalnych, ale prace Korczyńskiego i Salibilla powstały, jak świadczą zawarte w nich adnotacje, z jego inicjatywy i pod jego opieką.

Dla Korczyńskiego pobyt w pracowni Schramma był tylko przejściowym etapem studiów chemicznych, które rozpoczął i ukończył na uczelniach niemieckich. Po doktoracie uzyskanym w 1902 r. na uniwersytecie w Erlangen, habilitował się na Wydziale Filozoficznym UJ w 1909 r. W odrodzonej Polsce kierował od 1919 r. katedrą chemii organicznej na Uniwersytecie Poznańskim [41]. Praca [42] była jego pierwszą publikacją naukową. Pokazał w niej, że bromowanie na świetle polimetylobenzenów przebiega odmiennie niż bromowanie mono- i dimetylobenzenów, co stwierdził był już Schramm w przypadku mezytylenu [43]. Duren i pentametylobenzen ulegały na słońcu bromowaniu w pierścieniu, a nie w grupach metylowych, dając monopochodne rdzeniowe. Heksametylobenzen w ogóle nie ulegał w tych warunkach bromowaniu. Brom udawało się wprowadzić z trudem do grup metylowych tego związku, a łatwiej do metylowych grup durenenu, tylko termicznie, w podwyższonych temperaturach [42].

Punktem wyjścia pracy J. Salibilla [44] było stwierdzenie Schramma, że *t*-butylobenzen $C_6H_5-C(CH_3)_3$ nie reaguje z bromem na świetle słonecznym [45]. Salibill sprawdził, że także chlor nie atakuje w trakcie naświetlania grup $-CH_3$ tego alkilobenzenu, choć zastępuje atomy wodoru w jego pierścieniu.

Analogiczne wyniki uzyskał działając na światło bromem albo chlorem na *orto-t*-butylotoluen $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3$; fotobromowanie natomiast *para-t*-butylotoluenowi prowadziło do zastąpienia bromem atomu wodoru w podstawniku metylowym. Różne zachowanie się *orto*- i *para*- pochodnej tłumaczył Autor zawadą przestrzenną istniejącą w pierwszej z nich [44]. Salibill porzucił badania fotochemiczne dla elektrochemii; po promocji doktorskiej z tego zakresu (1915) pracował w szkolnictwie średnim [40, 46].

Równoległe z przedstawionymi studiami fotohalogenowania pojawiały się prace, w których tylko dorywczo uciekano się do fotochemicznej metody otrzymywania halogenopochodnych – z reguły bromowych – rozmaitych związków organicznych. I tak światowej sławy uczony St. Kostanecki² stosował fotobromowanie w świetle słonecznym, syntetyzując, wraz z Wiktorem Lampe³, pochodne katechiny, barwnika należącego do grupy flawonów [50]. Wspomniany już w artykule [3] Stanisław Pawlewski (1852–1917), profesor lwowskiej Szkoły Politechnicznej, bromował na słońcu produkt kondensacji benzoiny z estrem β -aminokrotonowym; uzyskany barwnik, którego wzoru jednoznacznie nie ustalili, wykazywał ciekawe własności solwatochromowe i stanowił wskaźnik kwasowo-zasadowy [51].

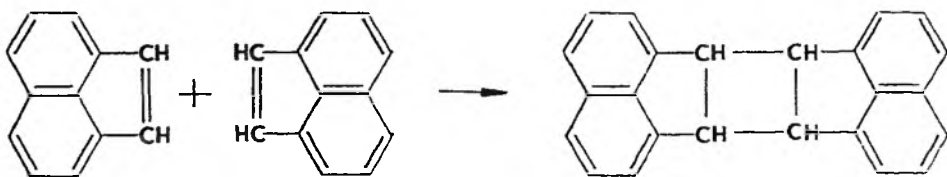
Prowadzone we Lwowie i Krakowie fotochemiczne syntezy halogenopochodnych węglowodorów dały też asumpt do rozległych badań fizykochemicznych. Zanim przejdziemy jednak do ich omówienia, przyjrzyjmy się pracom, w których polscy chemicy zajmowali się na początku stulecia syntezą bądź rozkładem innych połączeń organicznych pod działaniem światła.

Najciekawsze z tych prac ogłosił, wraz ze współpracownikami, Karol Dziewoński (1876–1943). Życiorys tego uczonego, nakreślony obszernie w artykułach [40, 52], przypomnimy tu w skrócie. K. Dziewoński studiował chemię w lwowskiej Szkole Politechnicznej w latach 1895–1901; jeszcze w okresie studiów został asystentem Br. Pawlewskiego. W latach 1902–1906 pogłębiał swą wiedzę w zakresie chemii organicznej pracując na uczelniach szwajcarskich, ale doktoryzował się, w 1903 r., w macierzystej Szkole Politechnicznej. Kierował następnie przemysłowym laboratorium włókienniczo-kolorystycznym w Rosji. W roku 1911 został zaproszony przez Uniwersytet Jagielloński do objęcia po J. Schrammie II Zakładu Chemicznego, czyli katedry chemii organicznej, którą zajmował do 1939 r. Należał do tych profesorów UJ, którym dane było przeżyć wywiezienie przez okupantów niemieckich do obozu koncentracyjnego, skąd powrócił w 1940 r. i wziął jeszcze udział w tajnym nauczaniu uniwersyteckim. W okresie międzywojennym był członkiem wielu towarzystw naukowych, m.in. PAU i Akademii Nauk Technicznych.

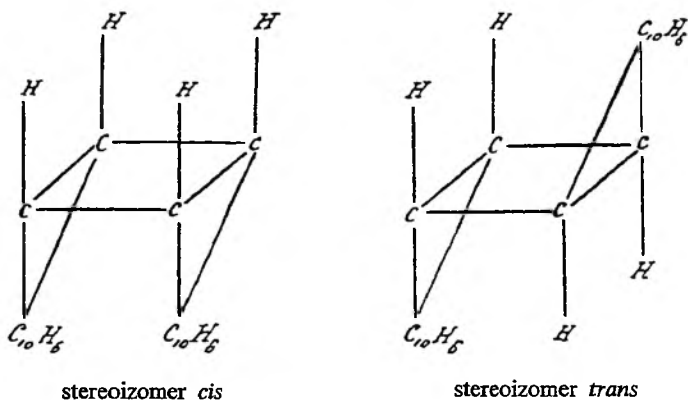
² Stanisław Kostanecki (1860–1910), chemik-organik, od 1890 r. profesor uniwersytetu w Bernie, członek Akademii Umiejętności w Krakowie, badacz barwników roślinnych, twórca chemii flawonoidów (por. np. [47], oraz [48], rozdz. 9).

³ Wiktor Lampe (1875–1962), chemik-organik, badacz barwników, uczeń i długoletni współpracownik St. Kostaneckiego w Bernie, od 1919 r. profesor Uniwersytetu Warszawskiego, członek PAU i PAN [49].

Głównym przedmiotem badań K. Dziewońskiego była synteza węglodorów o licznych pierścieniach skondensowanych, a także wielopierścieniowych układów heterocyklicznych. W pierwszych latach swej profesury zainteresował się przemianami acenaftyenu prowadzącymi do węglodorów o większych cząsteczkach. Wraz z G. Rapalskim stwierdził, że naświetlanie benzenowych roztworów tego związku (na świetle słonecznym, w ciągu kilku dni) powoduje jego dimeryzację [53]. Powstałemu dimerowi przypisali Autorzy – głównie na podstawie identyfikacji produktu jego utlenienia – strukturę dinaftylenocyklobutanu (który nazwali też heptacyklenem)⁴, powstającego w reakcji



Już w pracy [53] okazało się, że prócz dimeru, który stanowił główny produkt fotoreakcji (t. topn. 306–307°C), powstaje jeszcze drugi produkt, o t. topn. 232–234°C. W pracy [55] otrzymał Dziewoński, wspólnie ze swym asystentem, Czesławem Paschalskim, większe jego ilości i wykazał, że jest to także dimer acenaftyenu o strukturze dinaftylenocyklobutanu. Autorzy nazwali ten dimer β -heptacyklenem, w odróżnieniu od poprzedniego, nazwanego przez nich α -heptacyklenem. Wyszuli oni pogląd, że odmiany α i β odpowiadają dwóm stereoisomerom heptacyklenu, *cis*- i *trans*-, których struktury pokazali na reprodukowanych tu wzorach:



⁴ W nowszej literaturze podawana jest także nazwa cyklobuta[1.2-a:3.4-a']diacenaftylen [54].

Jako argument przemawiający za taką koncepcją przytoczono w pracy [55] identyczny wynik utleniania obu odmian dimeru za pomocą kwasu chromowego oraz różnice, jakie wykazywały produkty ich reakcji z kwasem pikrynowym, jak również z bromem. Na podstawie dostępnych wówczas danych nie można było rozstrzygnąć, któremu ze stereoizomerów odpowiadała odmiana α , a któremu odmiana β .

Wskazane prace Dziewońskiego i współpracowników stanowiły w literaturze światowej czwarte dopiero doniesienie o polimeryzacji cząsteczek węglowodorów pod wpływem światła [53]. Zawarta w tekście [55a] uwaga, że dimeryzacja zachodzi też podczas naświetlania sproszkowanego acenaftyleny, należy do wczesnych doniesień o fotoreakcjach tego rodzaju w ciele stałym. Omówienie prac [53] i [55] znalazło się w monografii [13] i w znacznie późniejszym przeglądzie [56], obejmującym badania fotodimeryzacji do roku 1950.

Przede wszystkim jednak trzeba podkreślić, że współczesny rozwój badań fotochemicznych przyniósł ogromny wzrost zainteresowania reakcjami fotocykloaddycji z wytworzeniem pierścienia cyklobutanowego, a odkryta przez Dziewońskiego reakcja fotodimeryzacji acenaftyleny stała się podręcznikowym przykładem tak zwanej cykloaddycji typu $[2\pi + 2\pi]$, [57, 58]. W nowych pracach o tej fotodimeryzacji [59, 60] potwierdzono rentgenograficznymi i chemicznymi metodami struktury obu odmian dimeru acenaftyleny, które zaproponował był Dziewoński; okazało się, że konfigurację *trans*-dinaftylenocyklobutanu ma α -heptacyklen, β -heptacyklen natomiast — konfigurację *cis*-. Potwierdzono też, i szczegółowo badano, zasygnalizowany w pracach [53, 55] wpływ rozpuszczalnika na stosunek wydajności dwóch konfiguracji fotodimeru [54, 61]. W publikacjach [59–61], jak też w pracach poświęconych molekularnemu mechanizmowi fotodimeryzacji acenaftyleny [54, 62–64] cytowane są artykuły Dziewońskiego jako pionierskie. Powołują się na nie także współcześni spektroskopisci, którzy preparowali do swych badań obie formy heptacykлену [65]; promienie słońca zastąpiła teraz lampa rtęciowa dużej mocy.

Pokrewną, o ile można dzisiaj sądzić, reakcję fotochemiczną zaobserwował Antoni Ferdynand Ossendowski (1878–1945). Ossendowski, znany przede wszystkim jako bardzo popularny w okresie międzywojennym pisarz i podróżnik, był z wykształcenia chemikiem. Urodzony w okolicach Witebska, studiował pod koniec XIX w. chemię na uniwersytecie w Petersburgu, a w latach 1899–1900 — chemię i fizykę w Paryżu. Po powrocie do Rosji pracował przez pewien czas jako chemik i publikował artykuły poświęcone przeważnie badaniom kopalini i towaroznawstwu [66]. Fotochemii dotyczy tylko nota [67], określona przez Autora jako „komunikat tymczasowy”.

Ossendowski naświetlał naniesione na szkło warstwy żelatyny, zawierające 5% 2-fenyl-1-nitroetenu $C_6H_5-CH=CH-NO_2$. Według jego badań, światło powodowało wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie, w wyniku którego powstawał 2-nitrostyren $O_2N-C_6H_4-CH=CH_2$. Inne badania jednakże,

zarówno dawne [68, 69], jak i najnowsze [70], wskazują, że naświetlanie krystalicznego 2-fenyl-1-nitroetenu powoduje jego dimeryzację; w pracy [70] pokazano, że polega ona na cykloaddycji, z wytworzeniem podstawionego pierścienia cyklobutanowego. Wydaje się prawdopodobne, iż w mikrokryształach substratu rozproszonych w naświetlanej warstwie żelatynowej następowała taka sama dimeryzacja. W każdym razie, o proponowanym przez Ossendowskiego fotoprzegrupowaniu brak w piśmiennictwie chemicznym — o ile można stwierdzić — innych wzmianek.

Wspomnijmy w tym miejscu o pracach z tego samego okresu, zawierających jakościowe obserwacje zmian barwy związków organicznych pod działaniem światła. St. Kostanecki odnotował zmiany barwy, jakie wykazywały roztwory kilku polimetoksylowych pochodnych benzhydrolu $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$ w świetle słonecznym [71, 72]. Krótki przegląd [73] został poświęcony zjawisku wybielania barwników trójfenylometanowych w wyniku jednoczesnego działania czynników utleniających (głównie nadtlenku wodoru H_2O_2) i światła; obserwacje Autora artykułu wskazywały, że niektóre pospolite aniony mają wpływ na szybkość tego procesu.

Tematyką fotochemiczną zajął się na pewnym etapie swej wielostronnej twórczości naukowej Jan Bielecki (1869–1926), badacz w dziedzinie chemii i fizykochemii organicznej oraz biochemii, od 1919 r. kierownik katedry chemii organicznej Politechniki Warszawskiej. W opublikowanych biografjach tego uczonego [48, s. 83; 74] czytamy, że studia chemiczne rozpoczęte w 1889 r., w zrusyfikowanym Uniwersytecie Warszawskim, ukończył na politechnice w Zurychu. Pracował potem jako chemik-kolorysta w Anglii, doktoryzował się zaś (1899) i habilitował (1903) na uniwersytecie w Genewie. Po przepłatających się okresach pobytu i pracy w Szwajcarii oraz w Warszawie, przebywał od 1910 r. we Francji. Tam prowadził badania naukowe do wybuchu I wojny światowej, najpierw w Instytucie Pasteura, następnie w laboratorium fizjologicznym Sorbony. W laboratorium tym współpracował z wybitnym uczonym, Wiktorem Henrim⁵.

Wspólnie z długoletnim współpracownikiem Henriego, późniejszym profesorem Sorbony, René B. Wurmserem (1890–?) przeprowadził Bielecki fotolityczny rozkład skrobi [75]. W latach 1910–1912 studiowano w wielu laboratoriach fotochemiczną odbudowę węglowodanów; z badaniami tymi wiązano nadzieje na poznanie dróg syntezy substancji odżywczych w roślinach [75]. Bielecki i Wurmser pierwsi fotolizowali nie zhydrolizowaną uprzednio skrobię, w roztworach starannie oczyszczonych od elektrolitów. Roztwory te naświetlali w aparaturze karuzelowej lampami rtęciowymi dość dużej mocy. Postęp

⁵ Victor Henri (1872–1940), 1917–1918 profesor fizjologii na uniwersytecie w Moskwie, profesor chemii fizycznej uniwersytetów w Zurychu (1920–1930) i Liège (od 1931). Autor prac i monografii z psychologii, chemii biofizycznej i fizycznej, szczególnie spektroskopii i fotochemii; odkrywca zjawiska predysocjacji cząsteczek (1923).

fotolizy śledzili ponad 250 godzin, wykorzystując pomiary konduktometryczne i potencjometryczne. Posługując się metodami chemicznymi i spektroskopią absorpcyjną, zidentyfikowali wśród produktów fotolizy dekstryny, pentozy i heksozy, kwasy karboksylowe, formaldehyd. Praca ta była cytowana w monografiach z dziedziny fotochemii jeszcze wiele lat po ukazaniu się [13a, 76].

Wraz z V. Henrim prowadził Bielecki systematyczne badania widm absorpcyjnych różnych klas połączeń alifatycznych, wyznaczając żmudną metodą fotograficzną wartości molowych współczynników absorpcji w zależności od długości fali promieniowania ([77] i cytowane tam wcześniejsze prace Autorów). Omawianie tych prac wykracza poza temat niniejszego artykułu, jednakże na jedną z nich musimy zwrócić uwagę, gdyż wpłynęła ona na poglądy rozwijane przez fotochemików w drugim dziesięcioleciu naszego wieku. Otóż w pracy [78] Bielecki i Henri donieśli, że w widmie absorpcji formaldehydu i kilku jego homologów, w tym aldehydu octowego, można wyróżnić słabe pasmo ok. 280 nm oraz obszar silnej absorpcji w dalszym nadfiolecie. Słabe pasmo przypisali pochłanianiu grupy aldehydowej. Wkrótce potem Henri i Wurmser stwierdzili, iż promieniowanie odpowiadające temu właśnie pasmu absorpcji aldehydu octowego powoduje wielokrotnie szybszą jego fotolizę niż silniej absorbowane promieniowanie o długości fali ok. 220 nm [79]. Powołując się na pracę [78], sformułowali na tej podstawie „prawo absorpcji fotochemicznej” głoszące, że fotochemiczną reakcję wywołuje jedynie promieniowanie absorbowane przez to ugrupowanie w obrębie cząsteczki, które ulega w danej reakcji przemianie [79, 16 (dyskusja)]. Podobną koncepcję „fotochemicznej absorpcji” znajdujemy w monografii [13], gdzie także jest cytowana w tym kontekście praca [78] Bieleckiego i Henriego. Koncepcje te mają znaczenie już tylko historyczne; wiadomo dziś, że wraz ze zmianą długości fali absorbowanego promieniowania zmienia się mechanizm i skład produktów fotolizy aldehydów, w tym aldehydu octowego (por. np. [80]). Niezależnie jednak od tego nazwisko Bieleckiego było wymieniane wśród autorów klasycznych prac o widmach absorpcji aldehydów i ketonów jeszcze w podręczniku fotochemii napisanym w latach trzydziestych [81].

Wpływ długości fali absorbowanego promieniowania na szybkość reakcji fotochemicznych stanowił jedno z zagadnień, jakie poruszał w swych badaniach kinetyki tych reakcji Ludwik Bruner (1871–1913). O życiu i działalności tego uczonego pisali obszernie w nowszych czasach dziejopisarze katedr chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego [40, 46].

Ludwik Bruner rozpoczął studia chemiczne na rosyjskim uniwersytecie w Warszawie, a ukończył je w roku 1893 na uniwersytecie w Dorpacie (dzisiejsze Tartu), wykonując pracę dyplomową w laboratorium znanego fizykochemika Gustawa Tammana (1861–1938). W roku akad. 1894/95 był asystentem Br. Pawlewskiego w Szkole Politechnicznej we Lwowie. Następnie, jako stypendysta Kasy im. Mianowskiego, przebywał w pracowni M. Berthelota (1827–1907) w Paryżu, gdzie zajmował się termicznymi własnościami cieczy. Z końcem

1895 r. objął asystenturę w II Zakładzie Chemicznym UJ, u J. Schramma. Doktoryzował się tam w 1898 r., a habilitował z chemii fizycznej w lwowskiej Szkole Politechnicznej (1901) i powtórnie na Uniwersytecie Jagiellońskim, gdzie uzyskał *veniam legendi* w roku 1904. Rozwijając szerokim frontem badania fizykochemiczne i prowadząc wykłady z tej dziedziny, pozostawał na etacie asystenta w II Zakładzie, nawet po nominacji na profesora nadzwyczajnego, która nadeszła w 1907 r. Niewiele lat wcześniej postawiło austriackie Ministerstwo Wyznań i Oświaty w takiej samej sytuacji innego chemika polskiego, Bronisława Lachowicza, na Uniwersytecie Lwowskim; był to niewątpliwie jeden ze sposobów oszczędzania wydatków na uczelnie galicyjskie, i tak skąpo uposażane. Dopiero w 1911 r. powstał w II Zakładzie Chemicznym samodzielny Oddział, którego kierownictwo objął Bruner. Oddział ten był w istocie rzeczy pierwszym na ziemiach polskich odrębnym zakładem chemii fizycznej i tak był ogólnie nazywany [40]. Niespodziewana śmierć profesora Brunera w grudniu 1913 r. przerwała prace, które tam prowadził.

Bruner był uczonym o nader szerokich horyzontach i wiedzy pogłębianej w najlepszych pracowniach fizykochemicznych Niemiec (w latach 1898 i 1903) i Anglii (w r. 1907). Wraz z licznym gronem uczniów, z których niejeden został później profesorem chemii (por. [40] i [41]), zajmował się m.in. elektrochemią niewodnych roztworów, fizykochemicznymi podstawami chemii analitycznej, promieniotwórczością. Jednakże dziedziną,

której poświęcił najwięcej uwagi i prac, była kinetyka — zarówno procesów biegnących w układach niejednorodnych, jak i reakcji w układach jednorodnych, w tym także reakcji fotochemicznych⁶.



Fot. 1. Ludwik Bruner
(1871–1913)

⁶ Podany w artykule [46] wykaz publikacji L. Brunera zawiera, prócz prac badawczych, liczne podręczniki, tłumaczenia i recenzje dzieł chemicznych oraz artykuły popularyzatorskie. Do tego trzeba dodać twórczość literacką Brunera, obejmującą poezje, nowele, studia krytyczne i tłumaczenia, publikowane pod pseudonimem Jan Sten [82].

Do tematyki fotochemicznej doprowadziły Brunera rozległe studia nad kinetyką termicznych reakcji bromowania węglowodorów aromatycznych; wyniki tych studiów publikował w latach 1901–1902 [46]. Można przypuszczać, że zainteresowanie Brunera reakcjami bromowania wzbudził Schramm, który nie uczestniczył jednak w jego pracach.

Bromowaniem na świetle zajął się Bruner dopiero kilka lat później, początkowo tylko na marginesie prac, które ogłosił wspólnie ze swymi doktorantami, Anielą Janiną Dłuską i Juliuszem Vorbrodtem⁷. W pracach tych wykazano, że rodzaj rozpuszczalnika wpływa na kierunek reakcji fotobromowania toluenu [83] i kilku innych alkilobenzenów [84] tak samo, jak na odpowiednie reakcje termiczne. W rozpuszczalnikach niepolarnych, jak czterochlorek węgla CCl_4 czy dwusiarczek węgla CS_2 , bromowaniu ulegały przede wszystkim alifatyczne łańcuchy podstawników, w środowiskach silnie polarnych (kwas octowy, nitrobenzen) natomiast atomy bromu były kierowane głównie do rdzenia benzenowego. Podane w pracy [83] przypuszczenie, że podstawienie w rdzeniu aromatycznym następuje – w odróżnieniu od podstawienia w bocznym łańcuchu – za pośrednictwem jonów, których powstaniu z cząsteczek bromu Br_2 sprzyja polarny rozpuszczalnik, jest w zasadzie zgodne z dzisiejszymi poglądami na mechanizm takich reakcji (por. np. [85]); zwrócił już na to uwagę I. Stroński [46]. Rozpoznanie opisanego wpływu rozpuszczalnika pozwoliło uzupełnić w pracy [84] omówione tu uprzednio wyniki Korczyńskiego [42].

W całości została poświęcona pewnym aspektom kinetyki fotobromowania dopiero rozprawa [86], poprzedzona rok wcześniej wstępnym doniesieniem [87]. Współautorem tych publikacji był doktorant Brunera, Zygmunt Łahociński. Najważniejsze było w nich stwierdzenie, że po stosunkowo krótkim naświetleniu roztworu bromu w toluenie, powodującym przereagowanie tylko części bromu, reakcja bromowania biegnie nadal w ciemności. Tworzy się wówczas ten sam produkt, co w trakcie naświetlania, to znaczy atom bromu zastępuje atom wodoru w podstawniku alkilowym. W reakcji termicznej natomiast, prowadzonej w takich samych warunkach, ale bez uprzedniego naświetlania, zachodziła substytucja w pierścieniu. Autorzy nazwali opisany efekt „fotochemicznym działaniem następczym” [87]. W pracy [86] pokazali, że efekt ten występuje tylko wtedy, gdy roztwór poddawany wstępnemu naświetlaniu zawiera tlen; przy jego udziale powstaje w trakcie naświetlania jakieś nietrwałe połączenie tlenowe bromu, BrO_x , katalizujące dalszą reakcję, biegnącą już w ciemności [86, 87].

Nota [87] należy do najwcześniejszych doniesień o fotoinicjowanych reakcjach katalitycznych, do których sprowadza się „fotochemiczne działanie następcze”. Są to właśnie reakcje, w trakcie których powstaje na drodze fotochemicznej katalizator reakcji termicznej (por. np. [89]). Wcześniej od polskich

⁷ Niektóre dane biograficzne doktorantów L. Brunera są zawarte w artykułach [40, 46].

badaczy opisał tego typu reakcję rosyjski fizykochemik Włodzimierz A. Kistiakowski (1865–1952) w 1900 r. [90]. Niemniej praca Brunera i Łahocińskiego także widnieje (choć z błędną datą) w zestawieniu historycznie znaczących w fotochemii osiągnięć, zamieszczonym w monografii [13, 13a].

Wszechstronne badania ilościowe kinetyki fotobromowania toluenu przedstawił Bruner w rozprawie [91], opublikowanej wspólnie z jednym ze swoich doktorantów, Stefanem Czarneckim. Autorzy stwierdzili przede wszystkim, że śladowa nawet zawartość tlenu w naświetlanych roztworach powoduje niepowtarzalność pomiarów kinetycznych, i opracowali metodę zapobiegania temu, polegającą na wprowadzaniu do roztworów znikomych ilości jodu. Wykazali następnie, że w warunkach zupełnej absorpcji wzbudzającego światła przez brom, szybkość reakcji powstawania bromku benzylu $C_6H_5CH_2Br$ jest niezależna od stężenia bromu i proporcjonalna do stężenia toluenu w roztworze. Określili wpływ różnych rozpuszczalników i temperatury na szybkość tej reakcji oraz porównali szybkości fotobromowania toluenu, licznych jego pochodnych i homologów. Usiłowali wreszcie ustalić wpływ długości fali działającego światła na szybkość reakcji, do czego jeszcze powrócimy.

Pracę Brunera i Czarneckiego omawiał obszernie w rozprawie [25] jeden z najwybitniejszych chemików-kinetyków pierwszej ćwierci XX wieku, Max Bodenstein (1871–1942), podówczas profesor politechniki w Hanowerze. Ustalone przez polskich badaczy równanie szybkości fotobromowania potwierdzało ogólniejsze rozważania Bodensteina. Wyniki dotyczące wpływu różnych czynników, a szczególnie temperatury, na tę szybkość, uznał Bodenstein za nadzwyczaj interesujące (*zweifellos ausserordentlich interessant*) i dyskutował je w świetle aktualnych w owym czasie poglądów.

Wątki badawcze rozwinięte w pracy [91] odnajdujemy w późniejszych studiach fotochemicznych Brunera. Nadal zajmowało go hamujące działanie tlenu na niektóre reakcje fotochemiczne i sposoby zapobiegania temu zjawisku. Śledził je z kolei na przykładzie fotoaddycji bromu do wiązania etylenowego, czemu została poświęcona praca [92]. Była to ostatnia publikacja naukowa Ludwika Brunera, ogłoszona już pośmiertnie. Rozpoczęte badania kontynuował po roku 1918 współautor tej publikacji, Jan Kozak (1880–1941), późniejszy profesor UJ. Pracował on w laboratorium Brunera od 1911 r., ucząc jednocześnie w II Szkole Realnej w Krakowie [93]. Jednakże fotochemią interesował się jeszcze jako student chemii na Wydziale Filozoficznym UJ, o czym świadczy ogłoszony w 1902 r. artykuł przeglądowy [94]. Zostały w nim przedstawione postępy fotochemii organicznej, głównie na podstawie prac Ciamiciana i Silbera z przełomu stulecia.

Od pracy [91] zaczęły się też dociekania Brunera dotyczące wpływu długości fali absorbowanego światła na przebieg reakcji fotochemicznych. Pionierskie badania Schramma i Zakrzewskiego [95] zdały się wskazywać, że fotobromowanie toluenu biegnie najszybciej pod działaniem światła zielono-żółtego (530–590 nm), mimo iż maksimum absorpcji bromu przypada na niebiesko-

-fioletowy obszar widma. Jednakże był to rezultat pomiarów półilościowych, niewolnych od systematycznych błędów (p. [3]). Bruner i Czarnecki postanowili sprawdzić przytoczony wynik. Po żmudnych pomiarach i obliczeniach, obarczonych na niektórych etapach dość znaczną niepewnością, uznali za prawdopodobne — choć wymagające potwierdzenia w dalszych badaniach — że szybkość reakcji zależy wyłącznie od energii absorbowanego w jednostce czasu promieniowania, bez względu na długość jego fali [91].

Zagadnieniem tym, które przed rokiem 1920 było — jak już nadmienialiśmy — przedmiotem licznych dociekań, zajął się znany fotochemik I. Płotnikow⁸. Podał on w wątpliwość zarówno rezultat Schramma i Zakrzewskiego, jak Brunera i Czarneckiego, wnosząc na podstawie własnych doświadczeń, że reakcje fotobromowania bieżą najszybciej pod wpływem światła niebieskiego, o długości fali odpowiadającej wierzchołkowi absorpcji bromu [96, 97]. Jednocześnie rozwinął pogląd o istnieniu fotochemicznie aktywnych i nieaktywnych pasm w widmach absorpcyjnych [13, 96, 97]. Wyniki i koncepcje Płotnikowa zaatakował ostro Bruner, wytykając mu błędy metodyczne i niedokładność pomiarów [98]; Płotnikow nie pozostał dłużny [99]. Polemikę zakończyła krótka nota Brunera [100]. Z perspektywy czasu można zauważyć, że przy ówczesnym stanie wiedzy i możliwościach doświadczalnych, spór ten był właściwie nierozstrzygalny. Warto zaznaczyć, że Bruner konsekwentnie podkreślał konieczność przeprowadzenia nowych, dokładniejszych pomiarów [91, 98, 101].

Wspólnie ze swym doktorantem, Mieczysławem Królikowskim, zajmował się Bruner fotoizomeryzacją kwasu maleinowego do kwasu fumarowego w obecności bromu [102]. W takich właśnie warunkach zrealizował po raz pierwszy tę przemianę w 1895 r. J. Wislicenus⁹ [2]. Pod nieobecność bromu zachodziła ona na świetle słonecznym (które wykorzystywali też Bruner i Królikowski) bardzo powoli: Ciamician i Silber osiągnęli po roku naświetlania przemianę 12,5% wyjściowej ilości kwasu maleinowego w fumarowy [103]. Może to być przykładem cierpliwości, z jaką potrafili prowadzić doświadczenia pionierzy fotochemii.

Praca [102] przyniosła pierwsze informacje o kinetyce omawianej fotoizomeryzacji. Autorzy ustalili m.in., że wywołuje ją światło absorbowane tylko przez brom i doszli do wniosku, że izomeryzacja jest tu sprzężona z reakcją fotoaddycji bromu do kwasu maleinowego. Postęp przemiany śledzili konduktometrycznie, wykorzystując różnicę przewodności elektrolitycznych kwasu maleinowego i fumarowego. Metodę tę powtórzono w późniejszej, często cytowanej pracy [104], nie wspominając w ogóle publikacji polskich autorów.

⁸ Iwan Płotnikow (1878–1955), w latach 1912–1917 profesor moskiewskiego uniwersytetu, 1920–1941 profesor chemii fizycznej politechniki w Zagrzebiu, autor monografii [13, 13a].

⁹ Johannes Wislicenus (1835–1902), zasłużony badacz na polu stereochemii, jeden z pionierów fotochemii organicznej (por. [2]), profesor uniwersytetu w Würzburgu, później w Lipsku.

Zainteresowanie Brunera zagadnieniami fotokatalizy przejawiało się najwyraźniej w pracy [105], poświęconej fotolizie kwasu szczawiowego w obecności soli uranylowych. Chociaż zajmowali się nią liczni badacze już wcześniej (por. [13]), to nowością było stwierdzenie Brunera i Kozaka, że wydajność tej fotolizy jest praktycznie niezależna od temperatury, zmienianej w szerokim zakresie [105]. Właściwość ta, ważna dla zastosowań aktynometrycznych, została potwierdzona w późniejszych pomiarach, prowadzonych znacznie doskonalszymi metodami; np. według pracy [106] współczynnik temperaturowy wydajności kwantowej omawianej reakcji wynosi 1,03, a więc jest istotnie bliski jedności.

Z fragmentów pracy [105] wynika, że pociągała Brunera wysunięta nieco wcześniej hipoteza, traktująca procesy fotochemiczne jako elektrolizę zachodzącą w szybkozmiennym polu elektrycznym [23]. W związku z tym wskazywał na analogię – czysto formalną – między zmodyfikowanym przez nad napięcie prawem Ohma dla elektrolizy a zależnością szybkości niektórych reakcji fotochemicznych od natężenia światła [101, 105]. Jest to przykład fałszywych tropów, jakimi nieraz błądzi myśl badaczy w toku rozwijania nauki.

Niespełna rok przed śmiercią wygłosił Bruner i opublikował referat [101]. Przedstawił w nim, nawiązując do własnych wyników, aktualne problemy kinetyki i energetyki reakcji fotochemicznych. Zaproponował też własny podział tych reakcji.

Pionierskie badania chemii i krystaloluminescencji rozwinięte z końcem XIX w. przez Bronisława Radziszewskiego i Ernesta Bandrowskiego (por. [3]), nie znalazły kontynuatorów wśród polskich uczonych działających w początkach następnego stulecia. Odnotować można jedynie napisany w tym czasie artykuł przeglądowy [107], w którym zostały omówione prace Bandrowskiego poświęcone krystaloluminescencji.

PRACE POLSKIE Z POGRANICZA FOTOCHEMII W POCZĄTKACH XX WIEKU

Badania z pogranicza fotochemii podejmował dorywczo – jak pod koniec poprzedniego stulecia (por. [3]) – Bronisław Pawlewski. W nocy [108] stwierdził na przykładzie licznych barwników, że fluorescencja jest na ogół znacznie czulszą od barwy własnością, gdyż wykazują ją roztwory tak rozcieńczone, że obserwacja barwy staje się już niemożliwa. W tej samej nocy opisał Pawlewski fluorescencję rozmaitych frakcji borysławskiej ropy naftowej, niesłusznie jednak przypisując tę emisję związkom alifatycznym.

Z problematyką fotochemiczną wiązały się jeszcze niektóre badania prowadzone w latach 1907–1914 przez Józefa Wierusza Kowalskiego (1866–1927), fizyka i fizykochemika. Życiorys tego wybitnego, dziś nieco zapomnianego, uczonego nakreśliły tu na podstawie obszerniejszych not biograficznych [109, 110].

Jak wielu utalentowanych Polaków z zaboru rosyjskiego, J. Wierusz Kowalski studiował, a później pracował naukowo, w zachodniej Europie. Studia fizyczne ukończył na uniwersytecie w Getyndze, doktoryzując się tam w 1889 r. Terminował następnie w berlińskiej pracowni fizycznej Augusta Kundta (1839–1894), został asystentem Wilhelma C. Röntgena (1845–1923) w Würzburgu, a w 1891 r. — asystentem przy katedrze elektrotechniki Politechniki Związkowej w Zurychu, w której uzyskał stopień inżyniera. Przedstawivszy rozprawę habilitacyjną o termodynamice mieszanin cieczy, został w 1892 r. docentem fizyki i chemii fizycznej na uniwersytecie berneńskim. W trakcie kilkakrotnych pobytów naukowych w Paryżu, w latach 1892–1894, pogłębiał swe studia w zakresie elektrotechniki i chemii. W roku 1894 podjął się zorganizowania wydziału matematyczno-przyrodniczego na uniwersytecie we Fryburgu, obejmując tam katedrę fizyki. W ciągu dwudziestu następnych lat rozwijał na tym stanowisku żywą i wielostronną pracę naukową, przyciągając do niej wielu Polaków przebywających na emigracji. Między innymi zaproponował w 1897 r. asystenturę Ignacemu Mościckiemu i rozpoczął z nim badania syntezy tlenków azotu w łuku elektrycznym, wielokrotnie omawiane w polskiej literaturze chemicznej (np. [111]). Po wybuchu pierwszej wojny światowej działał w Szwajcarii na rzecz Polaków i sprawy polskiej. Kiedy w zajętej przez wojska niemieckie



Fot. 2. Józef Wierusz Kowalski
(1866–1927)

Warszawie zaczęto organizować polski uniwersytet i politechnikę, przyjechał Wierusz Kowalski do kraju, objął w obu uczelniach wykłady fizyki i włożył wiele trudu w wyposażenie nowo wybudowanego zakładu fizycznego uniwersytetu. W 1919 r. został jednak mianowany profesorem politechniki i odcięty przez to od warsztatu pracy, który stworzył. Zniechęcony tym, przeszedł do służby dyplomatycznej. Będąc w latach 1921–1924 posłem w Hadze, nawiązał jeszcze współpracę ze znakomitym kriofizykiem, laureatem Nagrody Nobla w 1913 r., H. Kammerlingh-Onnesem (1853–1926). Zmarł jako poseł Rzeczypospolitej w Ankarze.

Około 1907 roku zaczął Wierusz Kowalski badać we Fryburgu zjawiska luminescencji. Początkowo interesował się solami nieorganicznymi, ale w pracy [112] zajął się też fosforescencją substancji organicznych, naświetlanych w niskiej temperaturze. Poświęcił jej następnie prace [113–119], po części opublikowane wraz z asystentem, J. Dzierzbickim; artykuł [118] stanowi podsumowanie wcześniejszych wyników Autora.

Na fosforescencję związków organicznych zwrócono uwagę dopiero pod koniec XIX wieku [120] i przed Kowalskim zajmowali się nią nieliczni badacze (zob. cytaty w [118] i [121]). Jednakże znaczenie przytoczonych prac Wierusza Kowalskiego nie sprowadza się do tego tylko, że poruszał w nich tematykę mało jeszcze przeoraną. Były to najwcześniejsze prace, w których poddano porównawczym badaniom dużą grupę celowo dobranych, pokrewnych związków chemicznych (benzen i 40 jego pochodnych, kilku policyklicznych węglowodorów aromatycznych), zwracając uwagę na czystość badanych substancji i na możliwość ich rozkładu pod działaniem wzbudzającego promieniowania łukowej lampy rtęciowej [113, 118]. Aby zmniejszyć wpływ resztkowych zanieczyszczeń, badał Kowalski roztwory silnie rozcieńczone, które zestalał w temperaturze ciekłego powietrza. Dzięki szczęśliwie dobranym warunkom doświadczalnym, były to pierwsze obserwacje fosforescencji izolowanych cząsteczek, a w pracach [114, 116–118] – pierwsze pomiary jej widm.

Należy zauważyć, że fosforescencją nazywał Wierusz Kowalski, podobnie jak większość współczesnych mu badaczy, każdą poświatę dającą się zauważyć po przerwaniu wzbudzenia próbki [122]; nie zawsze była to fosforescencja w myśl dzisiejszej terminologii. Kowalski opisywał w swych pracach poświatę dwojakiego rodzaju. Jedną z nich, o szerokich, pozbawionych struktury widmach nazwał fosforescencją chwilową (fr. *phosphorescence instantané*, niem. *momentane Phosphoreszenz*), gdyż pojawiała się natychmiast po przerwaniu wzbudzania i bardzo szybko gaśła. Jednoznaczne odgadnięcie jej pochodzenia byłoby dziś trudne. Przypuszczenie, że w pewnych wypadkach była to emisja związana z obecnością zanieczyszczeń ([123, s. 267], zdają się potwierdzać np. dane pracy [119]. Z drugiej strony, takie cechy tej poświaty, jak bezpośrednie sąsiedztwo jej widma z długofalowym krańcem widma absorpcji badanej substancji [118] i wydłużenie czasu trwania świecenia przez obniżenie temperatury zestalonego roztworu [115] sugerują, że była to niekiedy tak zwana obecnie opóźniona fluorescencja typu E (aktywowana termicznie – por. np. [124]).

Drugi rodzaj poświaty nazwał Wierusz Kowalski fosforescencją narastającą (fr. *phosphorescence progressive*, niem. *progressive Phosphoreszenz*), gdyż obserwował stopniowy wzrost jej natężenia w trakcie wzbudzania próbek. W odróżnieniu od „fosforescencji chwilowej”, widma tej emisji, które zdołał sfotografować, składały się z wąskich pasm. Porównanie zebranych w pracy [118] liczb falowych tych pasm z liczbami falowymi silnych pasm w obecnie badanych, dobrze rozdzielonych widmach fosforescencji – np. benzenu [125], toluenu i ksylenów [126], mezytylenu [127] – pozwala stwierdzić bardzo dobrą zgodność. Świadczy ona, że „fosforescencja narastająca” Kowalskiego była fosforescencją w dzisiejszym rozumieniu tego terminu. Jak obecnie wiadomo, fosforescencja cząsteczek organicznych jest wynikiem przejść elektronowych z ich wzbudzonych stanów trypletowych do stanów podstawowych (por. np. [124]). Wynikające z danych widmowych Kowalskiego energie stanów trypletowych uprzednio wymienionych i niektórych innych związków

(np. fenolu, kwasu benzoowego) są zgodne ze znanymi dzisiaj z dokładnością lepszą niż 0,02 eV (por. np. [128]). Był więc Wierusz Kowalski pierwszym właściwie badaczem stanów trypletowych, tak ważnych w fotochemii związków organicznych (por. np. [124]), choć o istnieniu i roli tych stanów nic jeszcze za jego życia nie wiadano.

Publikacje Wierusza Kowalskiego przypominano po trzydziestu latach od ich ogłoszenia w podstawowych pracach o fosforescencji organicznych cząsteczek [129, 130]. Wyniki jego były obszernie omawiane w dawniejszych monografiach [121, 131], a w drugiej połowie naszego stulecia są nadal wzmiankowane w monografiach z zakresu luminescencji i fotochemii związków organicznych [123, 132] czy niskotemperaturowych metod spektroskopii [133].

Dodajmy, że J. Wierusz Kowalski upatrywał w teorii kwantów rozwiniętej przez Plancka i Einsteina jedyną racjonalną podstawę opisu zjawisk absorpcji światła, luminescencji i procesów fotochemicznych. Podkreślał też znaczenie prawa równoważności fotochemicznej Einsteina–Starka, nie docenianego – jak już wspominaliśmy – przez wielu współczesnych mu badaczy [134].

UWAGI KOŃCOWE

Jeśli pominiemy opracowania fototechniczne, związane bezpośrednio z fotografią (omówione np. w monografii [135]), to stwierdzamy, że fotochemicy polscy zajmowali się na początku XX wieku wyłącznie związkami organicznymi. W dziedzinie syntezy głównym tematem ich zainteresowania były – jak w poprzednim stuleciu – procesy fotohalogenowania. Reakcje fotochlorowania i fotobromowania, przeważnie związków aromatycznych, stały się – rzecz można – polską specjalnością; na traktujących o nich stronicach monografii z 1920 roku [13] cytowani są niemal wyłącznie polscy autorzy. Późniejsze badania mechanistyczne i opracowania nowych metod fotohalogenowania sprawiły, że prace ich straciły w dużej mierze swą aktualność. Niemniej odegrały one istotną rolę w rozwoju fotochemii organicznej. Próbę czasu wytrzymało – jak wskazaliśmy – dokonane przez K. Dziewońskiego odkrycie fotodimeryzacji acenaftyleny.

Jedynym w omówionym tu okresie uczonym polskim, który zajmował się fizykochemicznymi aspektami reakcji fotochemicznych, był Ludwik Bruner. Poruszał on w swych pracach niemal wszystkie aktualne wtedy problemy kinetyki tych reakcji, uczestniczył w polemikach i dyskusjach fotochemików na forum międzynarodowym [16] (dyskusja), [98]. Jeszcze w latach trzydziestych prace Brunera były wielokrotnie cytowane w monografii [13a].

Współczesny historyk fotochemii organicznej opublikował w 1988 r. mapę Europy z końca XIX w. z naniesionymi na nią nazwiskami ośmiu wybitnych twórców tej dyscypliny z lat 1865–1895 [1]. Figuruje wśród nich, w pobliżu Lwowa, nazwisko Schramma; dodalibyśmy przy nim nazwisko Radziszew-

skiego. W ciągu następnego ćwierćwiecza względny udział polskich badaczy w rozwoju fotochemii niewątpliwie zmalał, pomimo cennych niekiedy wyników, które przypomnieliśmy w tym artykule. Sprawił to przede wszystkim rozwój podstawowych badań fotochemicznych w bogatych krajach europejskich, szczególnie w Niemczech. Od przełomu stulecia rosła tam szybko liczba pracowni uniwersyteckich, w których uprawiano fotochemię, a pracownie te były zaopatrywane w specjalną, na ogół kosztowną, aparaturę. Tymczasem badacze polscy mieli do dyspozycji wciąż te same, ciasne i ubogo wyposażone laboratoria trzech uczelni galicyjskich, chronicznie przez rząd austriacki niedo-finansowywanych [46, 136]. W ostatnich latach zaborów zaczęto wprowadzić reaktywować polskie szkolnictwo wyższe i życie naukowe także w Warszawie [137], ale rozwinięcie tam nowych badań doświadczalnych nie było jeszcze w tym czasie możliwe. Lepsze warunki pracy badawczej znajdowały nieliczne jednostki, które zdołały wyrobić sobie pozycję w obcych ośrodkach naukowych, jak Bielecki czy Wierusz Kowalski.

Zmianę sytuacji badaczy polskich przyniosło dopiero odzyskanie w 1918 roku własnej państwowości.

Podziękowania

Autor dziękuje Panu Profesorowi Ursowi P. Wildowi (Zürich) za kserokopie prac J. Wierusza Kowalskiego drukowanych w „Archives des sciences physiques et naturelles”, Genève, a Panu Profesorowi Zbigniewowi R. Grabowskiemu za użyczenie trudno dostępnych pozycji [14] i [129] cytowanego piśmiennictwa. Panu Profesorowi J. Godeaux, Sekretarzowi Generalnemu Société Royale des Sciences de Liège, składa autor podziękowanie za uprzejme przysłanie biografii V. Henriego. Za cenną dyskusję jest autor wdzięczny Pani dr hab. Halinie B. Smolińskiej, a za rady dotyczące nazewnictwa związków organicznych – Panu Profesorowi Przemysławowi Mastalerzowi. Praca niniejsza była sponsorowana przez Dział Nauki Politechniki Wrocławskiej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE¹⁰

- [1] H. D. Roth, *Organic Photochemistry One Hundred Years Ago*, EPA Newsletters, 1988, No. 32, 1.
- [2] H. D. Roth, *Die Anfänge der organischen Photochemie*, Angew. Chem., 1989, **101**, 1220.
- [3] Z. Ruzewicz, *Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część I. Wiek dziewiętnasty*, Wiad. Chem., 1997, **51**, 383.

¹⁰ W tytułach prac zachowano pisownię oryginałów. Literami a, b... dodanymi do bieżącego numeru oznaczono kolejne wersje tej samej publikacji. Omawiane w artykule prace polskich badaczy wyróżniono, podając prócz numeru pierwszej strony pracy, numer strony końcowej.

- [4] V. Carassiti, *History of Photochemistry at the University of Bologna. A Search for the Motivation of Research*, EPA Newsletters, 1988, No. 33, 11.
- [5] A. Coehn, *Studien über photochemische Gleichgewichte. IV. Das Lichtgleichgewicht Knallgas – Wasserdampf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1910, 43, 880.
- [6] D. Berthelot, H. Gaudechon, *Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière; gaz hydrogénés des familles de l'azote et du carbone; gaz divers*, C. R. Acad. Sci., 1913, 156, 1243.
- [7] D. Berthelot, H. Gaudechon, *Sur les réactions d'addition entre l'oxyde de carbone et d'autres gaz sous l'influence des rayons ultraviolets*, C. R. Acad. Sci., 1913, 157, 129.
- [8] O. Schott, *Über eine neue Ultraviolet-Quecksilberlampe (Uviol-Lampe)*, Z. Angew. Chem., 1905, 18, 615.
- [9] R. Luther, F. Weigert, *Über umkehrbare photochemische Reactionen im homogenen System. Anthracen und Dianthracen. I*, Z. Phys. Chemie, 1905, 51, 297; II, *ibid.*, 1905, 53, 385.
- [10] M. Wildermann, *Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluss des Lichtes*, *ibid.*, 1903, 42, 257.
- [11] V. Henri, R. Wurmser, *Énergie absorbée dans les reactions photochimiques*, C. R. Acad. Sci., 1913, 156, 1012.
- [12] V. Henri, R. Wurmser, *Action des rayons ultraviolets sur l'eau oxygénée*, *ibid.*, 1913, 157, 126.
- [13] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, W. de Gruyter a. Co., Berlin–Leipzig, 1920.
- [13a] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, [wyd. II, zmieniione], W. de Gruyter a. Co., Berlin–Leipzig, 1936.
- [14] P. P. Łazariew, *Osnowy uczenia o chemicznym diejstwie swiata. Cz. I. Obszczaja fotochimija*, Naucz. chim.-tiechn. izd., Pietrograd, 1919.
- [15] F. Weigert, *Über reale photochemische Vorgänge*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1917, 23, 357.
- [16] M. Bodenstein, *Photochemische Kinetik des Chlorknallgases*, *ibid.*, 1913, 19, 836.
- [17] M. Bodenstein, *Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*, *ibid.*, 1916, 22, 53.
- [18] M. Bodenstein, *Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Licht*, Z. Phys. Chemie, 1897, 22, 23.
- [19] E. Goldberg, *Beitrag zur Kinetik photochemischer Reactionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure*, *ibid.*, 1902, 41, 1.
- [20] [M.] Berthelot, *Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques*, Ann. Chim. Phys. [Paris], 1898, 7 sér., 15, 332.
- [21] G. Lemoine, *Transformation du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la lumière*, C. R. Acad. Sci., 1899, 129, 719.
- [22] J. M. Eder, *Geschichte der Photographie*, Verl. W. Knapp, Halle (Saale), 1932, s. 584.
- [23] A. Byk, *Zur thermodynamischen und elektrochemischen Berechnung chemischer Reactionen*, Z. Phys. Chemie, 1908, 62, 454.
- [24] F. Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. V. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1910, 43, 164.
- [25] M. Bodenstein, *Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten*, Z. Phys. Chemie, 1913, 85, 329.
- [26] M. Trautz, *Das Gesetz der thermodynamischen Vorgänge (Zusammenfassung) und das der photochemischen Vorgänge*, Z. Anorg. Allg. Chem., 1918, 102, 81.
- [27] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Physik, 1905, [4], 17, 132.
- [28] J. Stark, *Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption in Bandenspektrum*, Physik. Z., 1908, 9, 889.
- [29] A. Einstein, *Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes*, Ann. Physik, 1912, [4] 37, 832.
- [30] E. Warburg, *Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1920, 26, 54.

- [31] B. Radziszewski, *O działaniu bromu na bromki alkylów alifatycznych. Księga Pamiątkowa Uniwersytetu Lwowskiego dla uczczenia pięćsetnej rocznicy fundacji Jagiellońskiej Uniwersytetu Krakowskiego*, nakł. Uniw. Lwowskiego, Lwów, 1900, s. 1–5.
- [32] J. Schramm, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen beim Bromiren aromatischer Verbindungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1885, 18, 350–355; [też] *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1887, 16, 90–125.
- [33] G. Egloff, R. E. Schaad, C. D. Lowry Jr., *The Halogenation of the Paraffin Hydrocarbons*, Chem. Revs., 1931, 8, 1.
- [34] Z. Ruziewicz, *Początki chemii fizycznej na Uniwersytecie Lwowskim – Bronisław Lachowicz jako fizykochemik*, Wiad. Chem., 1996, 50, 535.
- [35] Z. Ruziewicz, *Stanisław Tolłoczko (1868–1935) – jeden z pierwszych fizykochemików polskich*, *ibid.*, 1985, 39, 379.
- [36] S. Tolłoczko, *O chlorowaniu naturalnych gazów naftowych. Część II. Chlorowanie pod wpływem promieni lampy rtęciowej (uwolowej)*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1912, 52A (ser. III, 12A), 307–316.
- [37] S. M. Brzozowski, *Opolski Stanisław*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 24, Ossolineum, Wrocław, 1979, s. 131.
- [38] St. Opolski, *Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1904, 44A (ser. III, 4A), 205–215.
- [38a] St. Opolski, *Über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Thiophenhomologe*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1904, 727–733.
- [39] St. Opolski, *Wpływ światła i ciepła na chlorowanie i bromowanie homologów tiofenu (Część II)*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1905, 45A (ser. III, 5A), 145–155.
- [39a] St. Opolski, *Über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Thiophenhomologe. II. Teil*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1905, 548–557.
- [40] Z. Wojtaszek, *Zarys historii katedr chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego*, [w:] *Studia z dziejów katedr Wydziału Matematyki, Fizyki, Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego*, PWN, Kraków, 1964, s. 133.
- [41] M. Sarnecka-Keller, *Korczyński Antoni*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 48.
- [42] A. Korczyński, *O działaniu bromu na duroł, pięciometylobenzol i sześciometylobenzol*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1902, 42A (ser. III, 2A), 11–21.
- [42a] A. Korczyński, *Über die Einwirkung des Broms auf das Duroł, Penta- und Hexamethylbenzol*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1902, 14–18.
- [43] J. Schramm, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. (Vierte Mittheilung)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1886, 19, 212–218; [też] *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1887, 16, 90–125.
- [44] J. Salibill, *Działanie światła na bromowanie orto- i para-butylotoluoli trzeciorzędnych oraz na chlorowanie trzeciorzédnego butylotoluolu i orto-butylotoluolu*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1910, 50A (ser. III, 10A), 311–316.
- [44a] J. Salibill, *Über die Wirkung des Lichtes auf die Bromierung der tertiären Ortho- und Para-Butyltoluole und die Chlorierung des tertiären Butylbenzols und Ortho-Butyltoluols*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 606–608.
- [45] J. Schramm, *Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette*, Sitzungsber. Akad. Wien, Math. Naturwiss. Cl., Abt. IIB, 1888, 97, 723–734; [przedruk w:] *Monatsh. Chem.*, 1888, 9, 842–853.
- [46] I. Stroński, *Pierwszy zakład chemii fizycznej w Polsce*, *Studia i Mat. z Dziejów Nauki Pol.*, ser. C, 1964, zes. 9, 107.

- [47] M. Sarnecka-Keller, *Kostanecki Stanisław*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 334.
- [48] I. Z. Siemion, *Reakcje imienne chemików Polaków*, PWN, Warszawa, 1987.
- [49] K. Sarnecki, *Lampe Wiktor*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 16, Ossolineum, Wrocław, 1971, s. 431.
- [50] St. v. Kostanecki, V. Lampe, *Zur Kenntniss des Catechins*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1906, 39, 4007–4014.
- [51] Br. Pawlewski, *Kondensacya benzoiny z estrem β -amidokrotonowym*, Chemik Polski, 1907, 7, 361–362.
- [52] K. Łopata, Z. Kluz, *Karol Dziewoński i Jego uczniowie*, [w:] *Szkoły naukowe chemików polskich* (red. R. Mierzecki), wyd. Polskie Tow. Chemiczne, Warszawa, 1993, s. 128.
- [53] K. Dziewoński, G. Rapalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphtylens. I.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1912, 45, 2491–2495.
- [53a] K. Dziewoński, G. Rapalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphtylens. I. Teil. Synthese des Heptacyklens (Dinaphtylencyklobutans)*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1912, 714–720.
- [54] I.-M. Hartmann, W. Hartmann, G. O. Schenck, *Zum Mechanismus der sensibilisierten und unsensibilisierten Photodimerisation von Acenaphthylen in Lösung*, Chem. Ber., 1967, 100, 3146.
- [55] K. Dziewoński, C. Paschalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphtylens. II.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1913, 46, 1986–1992.
- [55a] K. Dziewoński, C. Paschalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphtylens. II Teil. Synthese von zwei stereoisomeren Heptacyklen (Dinaphtylencyklobutanen)*, Bull. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1913, 326–334.
- [56] A. Mustafa, *Dimerization Reactions in Sunlight*, Chem. Revs., 1952, 51, 1.
- [57] D. O. Cowan, R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York a. London, 1976, rozdz. 10.1.
- [58] *Einführung in die Photochemie* (red. H. G. O. Becker), II Aufl., VEB Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin, 1983, rozdz. 10.3.1.
- [59] J. D. Dunitz, L. Weissman, *The constitution of the dimer of acenaphthylene*, Acta Crystallogr., 1949, 2, 62.
- [60] G. W. Griffin, D. F. Veber, *cis,cis,cis-1,2,3,4-tetracarboxymethoxycyclobutane; Structure of β -Heptacyclene*, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 6417.
- [61] R. Livingston, Kei Sin Wei, *Reversible Photochemical Dimerization of Acenaphthylene. I.*, J. Phys. Chem., 1967, 71, 541.
- [62] E. J. Bowen, J. D. F. Marsh, *The Photochemical Dimerisation of Acenaphthylene*, J. Chem. Soc., 1947, 109.
- [63] D. O. Cowan, R. L. E. Drisko, *The Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic Studies*, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 6286.
- [64] D. O. Cowan, J. C. Koziar, *Heavy-Atom Effects on the Spin-Forbidden Processes of Acenaphthylene*, *ibid.*, 1975, 97, 249.
- [65] W. I. Michajlenko, Ju. R. Ried'kin, *Elektronno-kolebatielnyje spiektury produktow fotochimiczeskich priewraszczenij acenaftilena*, Opt. Spiekt., 1975, 38, 493.
- [66] W. Michałowski, *Ossendowski Antoni*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 24, Ossolineum, Wrocław, 1979, s. 381.
- [67] A. Ossendowski, *O nowej reakcyi fotochemicznej. (Komunikat tymczasowy)*, Chemik Polski, 1907, 7, 197–198.
- [68] B. Prieb, *Ueber die Einwirkung des Benzaldehyds auf Nitromethan und Nitroäthan-Derivate des Phenylnitroäthylens*, Liebigs Ann. Chem., 1884, 225, 319.
- [69] J. Meisenheimer, F. Heim, *Ueber Phenylnitroäthylen*, *ibid.*, 1907, 355, 260.
- [70] D. B. Miller, P. W. Flanagan, H. Shechter, *Structure and Photochemistry of the Photodimer of trans- β -Nitrostyrene*, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 3912.

- [71] St. v. Kostanecki, V. Lampe, *Zur Kenntniss des Maclurins*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1906, 39, 4014–4021.
- [72] St. v. Kostanecki, J. Tambor, *Synthese des Maclurin-pentamethyläthers*, *ibid.*, 1906, 39, 4022–4027.
- [73] T. Rolla-Dobiński, *Kilka słów o wpływie światła na barwniki organiczne*, Chemik Polski, 1911, 400–401.
- [74] R. Małachowski, *Wspomnienie o ś.p. Janie Bieleckim i jego działalności naukowej*, Roczn. Chem., 1926, 6, 849.
- [75] J. Bielecki, R. Wurmser, *Über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Stärke*, Biochem. Z., 1912, 43, 154–164.
- [75a] J. Bielecki, R. Wurmser, *O działaniu promieni ultrafioletowych na skrobię*, Kosmos, 1912, 37, 679–689.
- [75b] J. Bielecki, R. Wurmser, *Action des rayons ultraviolets sur l'amidon*, C. R. Acad. Sci., 1912, 154, 1429–1432.
- [76] W. A. Noyes Jr., P. A. Leighton, *The Photochemistry of Gases*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1941, Appendix S-II.
- [77] J. Bielecki, V. Henri, *Quantitative Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Chromophore bei der Absorption ultravioletter Strahlen. Vorausberechnung der Absorptionskurve*. V., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1914, 47, 1690–1718.
- [78] J. Bielecki, V. Henri, *Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les alcools, aldéhydes et cétones de la série grasse*, C. R. Acad. Sci., 1912, 155, 456–458.
- [79] V. Henri, R. Wurmser, *Loi de l'absorption photochimique élémentaire*, *ibid.*, 1913, 156, 230.
- [80] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Excited States in Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, London–New York, 1975, s. 181.
- [81] K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Grundlagen der Photochemie*, Verl. Th. Steinkopff, Dresden–Leipzig, 1933, par. 16.
- [82] T. Estreicher, *Bruner Ludwik*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 3, nakł. PAU, Kraków, 1937, s. 21.
- [83] L. Bruner, J. Dłuska, *Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1907, 691–730.
- [84] L. Bruner, J. Vorbradt, *Einfluss der Lösungsmittel auf die Verteilung der Isomere*, *ibid.*, 1909, 221–238.
- [85] P. Mastalerz, *Mechanizmy reakcji w chemii organicznej*, WNT, Warszawa, 1970, rozdz. XI.
- [86] L. Bruner, Z. Łahociński, *Photokinetik der Bromsubstitution. II Teil. Der Verlauf und die Faktoren der chemischen Nachwirkung*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 560–593.
- [87] L. Bruner, Z. Łahociński, *Über photochemische Nachwirkung*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1909, 265–267.
- [88] L. Bruner, *Badania dynamiczne nad reakcją bromowania*, Kosmos, 1910, 35, 550–556.
- [89] Z. Stasicka, *Homogeniczne układy fotokatalityczne z udziałem kompleksów metali przejściowych*, Wiad. Chem., 1985, 39, 571.
- [90] W. Kistiakowsky, *Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsperoxyds in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blaulaugensalzen*, Z. Phys. Chemie, 1900, 35, 431.
- [91] L. Bruner, S. Czarnecki, *Photokinetik der Bromsubstitution. I. Teil. Der Verlauf der Lichtreaktion*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 516–559.
- [92] L. Bruner, J. Kozak, *Photokinetik der Bromaddition. I. Teil. Über den negativen Einfluss des Sauerstoffs auf den Verlauf der Bromaddition an Acetylendichlorid unter der Wirkung des Lichtes*, *ibid.*, 1915, 211–235.
- [93] L. Musiał, *Kozak Jan Józef*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 592.

- [94] J. Kozak [w druku: „Kazak”], *O najnowszych badaniach nad wpływem światła na niektóre związki organiczne*, Chemik Polski, 1902, 2, 751–755 i 778–782.
- [95] J. Schramm, I. Zakrzewski, *Spektraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe*, Sitzungsber. Akad. Wien, Math. Naturwiss. Cl., Abt. IIb, 1887, 96, 8–18; [przedruk w:] Monatsh. Chem., 1887, 8, 299–309.
- [96] J. Plotnikow, *Photochemische Studien. V. Lichtabsorptionsmessungen an Farbstoff- und Bromlösungen*, Z. Phys. Chemie, 1912, 79, 357.
- [97] J. Plotnikow, *Photochemische Studien. VI. Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von Brom*, *ibid.*, 1912, 79, 641.
- [98] L. Bruner, *Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1913, 19, 555–558.
- [99] J. Plotnikow, *Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei Lichtreaktionen*, *ibid.*, 1913, 19, 753.
- [100] L. Bruner, *Nochmals zur Frage: Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit (Antwort an Herrn J. Plotnikow)*, *ibid.*, 1913, 19, 885–886.
- [101] L. Bruner, *O chemicznem działaniu światła*, Kosmos, 1913, 38, 339–354.
- [102] L. Bruner, M. Królikowski, *Zur Kenntnis der photochemischen Umlagerung der Maleinsäure*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 192–208.
- [103] G. Ciamician, P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen (VII. Mittheilung)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1903, 36, 4266.
- [104] A. Kailan, *Über das Gleichgewicht und gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von Fumar- und Maleinsäure im Lichte einer Quarzquecksilberlampe*, Z. Phys. Chemie, 1914, 87, 333.
- [105] L. Bruner, J. Kozak, *Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1911, 17, 354–360.
- [106] W. G. Leighton, G. S. Forbes, *Precision Actinometry with Uranyl Oxalate*, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 3139.
- [107] A. Prokopeczko, *O świeceniu podczas krystalizacji*, Chemik Polski, 1902, 2, 169–177.
- [108] B. Pawlewski, *O nateżeniu barwy i fluorescencji ciał*, Chemik Polski, 1910, 10, 169–174.
- [109] L. Klecki, Ś.P. Józef Wierusz Kowalski, *Sprawozd. Prace PTF*, 1929, 4, 1.
- [110] B. Średniawa, S. Zabiełto, Kowalski Józef Wierusz-, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 14, Ossolineum, Wrocław, 1968–1969, s. 558.
- [111] I. Pollo, *Wytworzenie tlenków azotu – polskie prace z początku XX wieku*, Wiad. Chem., 1991, 45, 599.
- [112] J. de Kowalski, *Sur la phosphorescence à basse température*, C. R. Acad. Sci., 1907, 145, 1270–1272.
- [113] J. Dzierzbicki, J. Kowalski, *Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1909, 724–731.
- [113a] J. de Kowalski, J. Dzierzbicki, *La phosphorescence aux basses températures de quelques substances organiques*, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève [skracane dalej: Arch. sci. phys. nat. Genève], 1909, [4] 28, 227–236.
- [114] J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Luminiszenz. IV. Absorption und Phosphoreszenz gewisser organischer Verbindungen*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sér. A, 1910, 17–22.
- [115] J. de Kowalski, *La phosphorescence progressive à basse température*, C. R. Acad. Sci., 1910, 151, 810–812.
- [116] J. de Kowalski, J. de Dzierzbicki, *Sur le spectre de phosphorescence progressive des composés organiques à basse température*, *ibid.*, 1910, 151, 943–945.
- [117] J. de Kowalski, J. de Dzierzbicki, *Influence de groupements fonctionnels sur le spectre de phosphorescence progressive*, *ibid.*, 1911, 152, 83–85.

- [118] J. von Kowalski, *Untersuchungen über Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen*, Physik. Z., 1911, 12, 956–969.
- [118a] J. de Kowalski, *Recherches sur la phosphorescence de composés organiques à basse température*, Arch. sci. phys. nat. Genève, 1912, [4] 33, 5–27.
- [119] F. v. Hauer, J. v. Kowalski, *Zur Photometrie der Lumineszenzerscheinungen*, Physik. Z., 1914, 15, 322–327.
- [120] E. Wiedemann, G. C. Schmidt, *Über Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand*, [Wiedemann's] Ann. Phys. Chem., 1895, N. F. 56, 18.
- [121] P. Lenard, R. Tomaschek, *Phosphoreszenz und Fluoreszenz*, 1, Teil, rozdz. VIC: *Organische Phosphore*, [w:] *Handbuch der Experimentalphysik* (W. Wien, F. Harms, H. Lenz wyd.), B. 23, 1. Teil.
- [122] J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Lumineszenz*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., 1908, 749–764.
- [123] Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck a. Ruprecht, Göttingen, 1951, rozdz. XII.
- [124] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Fotocemia – podstawy*, tłum. z ang., PWN, Warszawa, 1987.
- [125] J. D. Spangler, N. G. Kilmer, *Electronic Spectra of Benzene in Cyclohexane at 77°K*, J. Chem. Phys., 1968, 48, 698.
- [126] A. Schmillen, R. Legler, *Lumineszenz organischer Substanzen*, [w:] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Neue Serie, Gruppe II, B. 3, Springer Verl., Berlin-Heidelberg-New York, 1967, s. 259–262.
- [127] P. P. Dikun, B. Ja. Swiesznikow, *Issledowanije spektra fosforjescenciji miezitolena*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1949, 65, 827.
- [128] D. S. McClure, *Triplet-Singlet Transitions in Organic Molecules-Lifetime Measurements of the Triplet State*, J. Chem. Phys., 1949, 17, 905.
- [129] A. Terenin, *Photochemical Processes in Aromatic Compounds*, Acta Physicochim. U.R.S.S., 1943, 18, 210.
- [130] G. N. Lewis, M. Kasha, *Phosphorescence and the Triplet State*, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 2100.
- [131] P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publ. Inc., New York, 1949, rozdz. V. E.
- [132] A. N. Tierienin, *Fotonika molekul krasitielej*, Izd. Nauka, Leningrad, 1967, rozdz. IV.
- [133] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, Am. Elsevier Publ. Comp. Inc., New York, 1971, rozdz. 2. I.
- [134] J. de Kowalski, *Rayonnement et matière*, Arch. sci. phys. nat. Genève, 1912, [4] 34, 289–310.
- [135] I. Płużewski, *Spojrzenie w przeszłość polskiej fotografii*, PIW, Warszawa, 1982.
- [136] S. Brzozowski, *Warunki organizacyjne życia naukowego w trzech zaborach. Zabór austriacki*, [w:] *Historia nauki polskiej* (red. B. Suchodolski), t. IV, cz. I–II, Ossolineum, Wrocław, 1987, s. 82, 246, 302.
- [137] S. Brzozowski, *Warunki organizacyjne życia naukowego w trzech zaborach. Zabór rosyjski – Królestwo Polskie*, *ibid.*, s. 361–489.

**NAUKA, CHEMIA, POLIMERY,
SIECI POLIMEROWE***
**SCIENCE, CHEMISTRY, POLYMERS,
POLYMER NETWORKS**

Karel Dušek

*Institut Chemii Makromolekularnej, Akademia Nauk Republiki Czeskiej,
Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Republika Czeska*

Information note

Nota informacyjna

Wprowadzenie

Żelowanie jako faza krytyczna procesu moltiplicacji

— źródła historyczne i opisy teoretyczne

Uczony jako architekt konstruujący sieć

Motywacja pracy badawczej — nie tylko o sieciach

* Wykład wygłoszony 14.11.1997 r. w języku czeskim z okazji uhonorowania doktoratem *honoris causa* Politechniki Wrocławskiej.

INFORMATION NOTE

Professor Karel Dušek was granted Doctorate *Honoris Causa* of Wrocław University of Technology during Wrocław Science Fair on November 14th, 1997. He is well known Czech scientist from the Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences in Prague. His contribution to the physicochemistry of polymers and in particular to the polymer network theory is overwhelming with more than 300 scientific papers and more than 3000 citations. Granting of Doctorate *h.c.* to Professor Dušek was initiated by the Institute of Organic and Polymer Technology and Department of Chemistry Scientific Council, which asked Prof. Andrzej Mulak – Chancellor of the Wrocław University of Technology to give this honor to widely recognized Czech scientist. *Curriculum vitae* and scientific achievements of Prof. Karel Dušek were presented by his promotor – Prof. Bożena N. Kolarz.

NOTA INFORMACYJNA

Czternastego listopada 1997 r. w ramach obchodów Święta Nauki Wrocławskiej odbyła się uroczystość uhonorowania doktoratem *honoris causa* Politechniki Wrocławskiej czeskiego uczonego – profesora Karela Duška z Instytutu Chemii Makromolekularnej Akademii Nauk Republiki Czeskiej w Pradze. Prof. Karel Dušek włożył udokumentowany wieloma publikacjami ogromny wkład w rozwój fizykochemii polimerów, a szczególnie teorii sieci polimerowych (ponad 300 publikacji oraz ok. 3000 cytowań). Z wnioskiem do Rektora Politechniki Wrocławskiej – prof. Andrzeja Mulaka o nadanie godności doktora *h.c.* wystąpiła Rada Wydziału Chemicznego z inicjatywy Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, powierzając funkcje promotora prof. zw. dr hab. inż. Bożenie Kolarz.

WPROWADZENIE

Wielkie wyróżnienie, jakie otrzymuję z rąk Senatu Politechniki Wrocławskiej, zostało mi przyznane za badania sieciowania polimerów i sieci polimerowych i za rolę, jaką w tym przedsięwzięciu odegrała współpraca z polskimi przyjaciółmi. Chciałbym przy tej okazji powiedzieć kilka słów o sieciach — nie tylko polimerowych — i procesach, które prowadzą do ich powstawania. Postaram się przedstawić mój pogląd na motywację wysiłku badawczego, w tym również mojego własnego, skłaniającego mnie do pracy, w której odnalazłem sens, wyzwanie i satysfakcję.

Sieć (*network*) i tworzenie sieci (*networking*) są to pojęcia ogólne, wykraczające także poza naukę o polimerach. Wszyscy jesteśmy otoczeni różnymi sieciami: socjalnymi, komunikacyjnymi, drogowymi, elektrycznymi i stanowimy ich część. Materiały porowate mają swoją sieć kanalików — porów. Metody badań struktury i zachowanie wszystkich sieci są w części wspólne. Z rosnącą liczbą połączeń pomiędzy elementami sieci — jej konektywnością — rosną na znaczeniu oddziaływania pomiędzy elementami — jednostkami, a tam, gdzie występują stosowne warunki, dochodzić może do rezonansu — nie tylko amplifikacji własności poszczególnych elementów, ale współbrzmienia jednostek i grup jednostek. Wzrost konektywności prowadzi do wystąpienia zjawisk krytycznych. Polega to na osiągnięciu różnych wielkości progowych, np. przeciekaniu cieczy przez porowate złoża (próg perkolacyjny), pojawieniu się spontanicznego namagnesowania, a także powstaniu zatoru komunikacyjnego, w wypadku polimerów zaś — powstaniu nieskończonej wielkiej makrocząsteczki.

Sieci polimerowe są największymi znanymi cząsteczkami: ich wielkość jest porównywalna z wielkością obiektów z nich wykonanych. Charakterystyczną cechą jej struktury jest to, że złożona jest z wielkiej liczby łańcuchów, których końce są ze sobą połączone w węzłach sieci. W ten sposób powstaje jej „nieskończona” struktura.

Oprócz tego istnieją mikrosieci — mikrozele o średnicy kilkudziesięciu nanometrów, czy też regularne nanosieci, którymi są np. fulereny, złożone z kilkudziesięciu atomów węgla. Niektóre tego typu mikroobiekty pełnią ważne funkcje w układach biologicznych. Ogromny i fascynujący jest świat żeli fizycznych. Ich istnienie umożliwiają wiązania wodorowe i polarne, wspomagane oddziaływaniami van der Waalsa. Przykładami są żele otrzymane z wodnego roztworu żelatyny lub agaru, które przy zmianach temperatury przechodzić mogą ze stanu żelu do fazy ciekłej.

W pewnym zakresie czasu trwania eksperymentu prowadzonego z udziałem takich sieci fizycznych, zachowują się one jak układy usieciowane kowalennie. Stan żelu jest ważny dla wielu funkcji życiowych, a także umożliwia powstanie nowego życia. To, że jajeczka żaby są otoczone żelowatą substancją — skrzelkiem, który chroni je przed uszkodzeniami mechanicznymi, izoluje ciepłonie i reguluje dopływ tlenu, zauważył już Dante Alighieri.

Jedną ze szczególnych cech spęcznionych usieciowanych żeli jest możliwość istotnej zmiany ich objętości przy niewielkich zmianach warunków zewnętrznych — tzw. przejście fazowe lub skurcz. Z wielkim nakładem pracy teoretycznej udało się znaleźć warunki występowania tego zjawiska, które dziś wykorzystuje się np. do dozowania leków przy użyciu tzw. żeli responsywnych, czyli wrażliwych na stymulację fizyczną, a także w superabsorbujących żelach stosowanych w pieluszkach niemowlęcych i różnych czujnikach biologicznych oraz w przemysłowych układach regulacyjnych. Można także puścić wodze fantazji, wyobrażając sobie żele „oddychające”, w których powtarzające się zmiany objętości wywoływane są oscylującą reakcją chemiczną przebiegającą wewnątrz żelu.

ŻELOWANIE JAKO FAZA KRYTYCZNA PROCESU MULTYPLIKACJI — ŹRÓDŁA HISTORYCZNE I OPISY TEORETYCZNE

Łączenie się mniejszych fragmentów w większe prowadzi do momentu, w którym w układzie pojawia się struktura nieskończona. Ten właśnie moment jest punktem krytycznym. W tym punkcie występuje spontaniczne rozgałęzianie się struktury, a liczba przyłączających się elementów staje się tak duża, że mogą one nie pomieścić się w przestrzeni dostępnej dla tej struktury. Czy do takiej sytuacji może dojść? Czy rozgałęzianie może być kontynuowane w nieskończoność? Następuje to podczas łańcuchowego rozszczepiania jąder atomów neutronami. Przy krytycznej ilości substancji rozszczepialnej dochodzi do spontanicznego rozszczepienia wszystkich atomów i wybuchu jądrowego. Obawa, że Ziemia nie pomieści wszystkich nowo narodzonych przy aktualnym przyroście naturalnym doprowadziła Malthusa do przekonania, że spontaniczne, niekontrolowane rozgałęzianie populacji musi prowadzić do wojen i epidemii. Jak sobie radzi rosnąca sieć polimerowa z tym problemem: eksploduje czy ulega samozniszczeniu? Ulega cyklizacji, powstają cykle przynajmniej w takim stopniu, żeby nie doszło do katastrofy przeludnienia. Cykle stanowią zatem charakterystyczne elementy sieci, począwszy od pewnego momentu jej tworzenia. Inne sieci, np. rybackie, nie mogłyby istnieć bez cykli — oczek sieci.

Na początku powstawania wszakże, sieć polimerowa, ale także układ rozszczepiających się atomów, rozwój populacji, szerząca się epidemia, mają strukturę drzewa. Symbolu drzewa rodowego nie brak w tradycji żadnego społeczeństwa. Początki nowoczesnego ujęcia problemów struktur rozgałęziających się pojawiły się właśnie podczas prób określenia szans przetrwania nazwiska rodowego. Stanowią one także podstawę współczesnego ujęcia problemu tworzenia sieci polimerowych. Angielski przyrodnik Francis Galton przedstawił 1 kwietnia 1873 r. czytelnikom czasopisma „Educational Times” następujący PROBLEM 4001:

Wielki naród, spośród którego interesują nas tylko mężczy przedstawiciele w liczbie N , którzy noszą różne nazwiska, zasiedlili pewien kraj. Ich populacja rozwija się tak, że w każdym pokoleniu udział dorosłych mężczyzn, którzy nie mają żadnego dorosłego syna, wynosi a_0 , udział dorosłych mężczyzn posiadających jedno takie dziecko jest równy a_1 , a_2 oznacza udział mężczyzn z dwoma męskimi potomkami itd.

Oblicz (1) jaki udział nazwisk zaniknie po r pokoleniach i (2) jakie jest prawdopodobieństwo, że pewne nazwisko będzie nosić m osób.

Galton uzyskał początkowo nieprawidłową odpowiedź, ale kiedy zagadnieniem zajął się duchowny i matematyk Watson, poprawna odpowiedź została znaleziona. Watson zastosował metodę iteracyjną, później nazwaną podstawieniem kaskadowym i zdefiniował wielkość nazwaną prawdopodobieństwem zaniku jako prawdopodobieństwo, że gałąź, na której się znajdujemy, prowadzi do zaniku rodu. Pełna teoria została opublikowana przez obu autorów w 1874 r. w artykule pt. *Problems of extinction of families*, w "Journal of Anthropological Society of Great Britain and Ireland".

Podejście to wciąż stosuje się nie tylko we współczesnej teorii powstawania sieci polimerowych, ale także w innych gałęziach fizyki, w socjologii, medycynie (rozprzestrzenianie się choroby, klonowanie) i nosi nazwę procesu Galtona-Watsona. Wynika stąd, że źródła, z których korzysta współczesna teoria tworzenia sieci polimerowych, mogą pochodzić z zupełnie innych dziedzin i mogą być odległe w czasie.

UCZONY JAKO ARCHITEKT KONSTRUUJĄCY SIEĆ

Uczony jako architekt przybliży się do artysty tworzącego dzieła w tym sensie, że wykorzystuje symbole, które przedstawiają wizję autora, bardziej niż rzeczywistość, a także zastanawia się, jak przy wykorzystaniu dalszych symboli je nałożyć.

Nauka powstała ze sztuki: pozwolę sobie zacytować w wolnym tłumaczeniu fragment wystąpienia laureata Nagrody Nobla w zakresie chemii Johna Polanyiego, które wysłuchałem na niedawnej konferencji FORUM 2000 w Pradze: „inspirowani sztuką stali się uczeni sami największymi artystami. Dokonywali czarów z obiektami...”

Wyobraźnia, zobrazowanie obiektu, funkcje obrazu i jego dynamika są urzekającym i potężnym narzędziem myśli twórczej. Kekulégo inspirował w londyńskim omnibusie w 1858 r. obraz trzymających się za ręce, tańczących dzieci. Podsunęło mu to myśl o wiązaniach w strukturach aromatycznych. Jego wyobraźnia pozwoliła mu na przewidzenie budowy makrocząsteczek; jego poglądy przeforsował dopiero Staudinger, 70 lat później.

Mniej więcej półtora roku temu wysłuchałem wykładu prof. Hoffmana, laureata Nagrody Nobla. Autor zatytułował go: „Piękno wzorów chemicznych”. Zgadzam się z autorem w tym, że wzory chemiczne złożonych substancji mogą wzbudzać wzruszenia estetyczne.

Nowoczesne trendy rozwojowe wśród syntetycznych struktur usieciowanych zmierzają w kierunku wytwarzania i badania wyrafinowanych (*sophisticated*) i inteligentnych (*smart*) struktur. Rozpoczęto badania nad ich samouporządkowaniem (*self-assembly*). Chemik staje się architektem, który konstruuje prekursory różnych struktur, np. gwiazdy funkcyjne, struktury grzebieniowe lub drzewiaste (dendrymery, arboreny), a fizykochemik i fizyk doradzają mu, jak te struktury modyfikować, żeby otrzymane z nich sieci miały pożądane właściwości. Ogromną rolę odgrywa tutaj teoria, która ma wpływ na fantazję twórczą syntetyka. Można, na przykład, do sztywnej gwiazdy lub dendrymeru przyłączyć miękkie, łatwo układające się łańcuchy, a właściwości ulegną istotnej zmianie. Fascynujące są doniesienia o możliwości zastosowania biologii molekularnej do skonstruowania inteligentnych sieci, w których łańcuchami pomiędzy węzłami byłyby polipeptydy syntetyczne wykazujące rozmaite przejścia konformacyjne. O jednej z takich możliwości – wprowadzenia pewnych syntetycznych protein mięśniowych do sieci polimerowej – dyskutowałem niedawno na uniwersytecie w Utah.

MOTYWACJA PRACY BADAWCZEJ — NIE TYLKO O SIECIACH

Jeżeli powiedzieliśmy sobie, że metody badań są splecione ze sztuką, to jaka jest motywacja dla pracy badawczej? Chęć poznawania rzeczy i relacji pomiędzy nimi jest zakodowana w genach człowieka, pozostaje w nim bez względu na to, czy wyniki są użyteczne czy też nie. Istnieje także motyw użyteczności, ale nie jest on decydujący: co może być użyteczne dziś, nie musi być użyteczne kiedy indziej.

Kiedy oglądam się za siebie, dostrzegam, że motyw użyteczności był dla mnie rzeczywiście jednym z głównych bodźców działania, ale potrzeba poznania była ciągle obecna. Podczas gdy bodziec użyteczności prowadzi nas do osiągnięcia znanego lub przynajmniej oczekiwanego wyniku, bodziec poznania może doprowadzić do wyników nieoczekiwanych.

Przeglądając swoje prace znajduję obecność obu bodźców działania. We wcześniejszych latach mojego życia współpracowałem z grupą pardubickich badaczy, która zajmowała się syntezą makroporowatych, usieciowanych polimerów stosowanych do wyrobu wymiennicy jonowych. Struktura porowata powstała podczas polimeryzacji prowadzonej w obecności różnych substancji, np. dobrych rozpuszczalników, a ich działanie interpretowano na różne mechanistyczne sposoby. Posiadając solidne podstawy termodynamiczne uważałem, że chodzić tu musi o termodynamiczną niestabilność układu. Chodziło więc o to, żeby znaleźć warunek zapoczątkowania podziału fazy. Po pewnym czasie doszedłem do przekonania, że warunek ten jest dość logiczny: układ nie może tolerować większej ilości rozpuszczalnika niż jego maksymalny stopień pęcz-

nienia. Teoria ta była jeszcze całkiem niedawno wykorzystywana do opracowania kropelkowych wyświetlaczy ciekłokrystalicznych przez firmę Philips. Wtedy, w połowie lat sześćdziesiątych, rozpocząłem współpracę z grupą prof. Kolarzowej i doc. Trochimczuka, tutaj we Wrocławiu, i prof. Bortlem w Krakowie, którzy dysponowali cennymi danymi doświadczalnymi. Podróże z Wrocławia do Pragi i z Pragi do Wrocławia były wtedy częste, a wielu wrocławian pracowało w Pradze po kilka miesięcy.

Czysto poznawcza była motywacja leżąca u podstaw teorii przejścia fazowego w sieciach, znanego także jako skurcz żelu. Była to analiza zależności zmian energii Gibbsa i potencjałów chemicznych od parametrów strukturalnych sieci, podczas której okazało się, że takie przejście jest możliwe. W tym wypadku formalna analiza pobudziła wyobraźnię i pomogła określić przebieg przejścia i jego symboliczne znaczenie. W tym czasie stwierdzono, że sieci takie trudno będzie otrzymać. Udało się to prof. Tanace 10 lat później. Obecnie układy zawierające takie sieci są badane jako żele wrażliwe na bodźce (ciepło, typ rozpuszczalnika, światło, pole magnetyczne i elektryczne, naprężenia mechaniczne). Nasze prace opublikowane w 1968 r. osiągnęły maksimum cytowań w latach 1991–1993, tj. 25 lat po ich powstaniu.

Ważnym punktem na mojej drodze naukowej było poznanie dorobku prof. Manfreda Gordona, a później osobiste spotkanie z tym wielkim uczonym i humanistą, obdarzonym wielkim talentem i darem abstrakcyjnego myślenia. Opanowanie teorii procesów gałązkowych wraz z przedstawionym aparatem funkcji matematycznych było dla mnie twardym orzechem do zgryzienia, ale żądza poznania doprowadziła mnie do tego celu. Osoba Manfreda łączy mnie z moimi polskimi przyjaciółmi; myślę, że Henryk Galina nauczył się od niego tyle, co ja. Lata twórczego rozwijania i stosowania teorii, które uczyniły praską grupę znaną na świecie, były motywowane głównie praktyczną użytecznością wyników.

Przy tej okazji mile wspominam cenne wzajemne inspiracje, jakie miały miejsce w relacjach z profesorami Ziabickim i Galiną, co nasuwa mi jeszcze jeden przykład badań zakończonych sukcesem, typowych w tym względzie, że były inspirowane obydwojma wspomnianymi bodźcami, a nietypowych w tym, że motywowane były także nieudanym zastosowaniem klasycznej teorii procesów gałązkowych, skądinąd z powodzeniem wykorzystywanej. Była to rodnikowa polimeryzacja z sieciowaniem, dla której w latach siedemdziesiątych opracowaliśmy z Henrykiem Galiną model niehomogenicznego sieciowania typu mikrożelowego, później powszechnie przyjęty przez inne grupy badawcze na świecie.

Mówiłem dotąd o swoich związkach z polskimi przyjaciółmi i sławną Politechniką Wrocławską i chodziło mi o przyjacielskie i profesjonalne związki, które miały wielki wpływ na moją indywidualną egzystencję. Ma ona także swoje głębokie korzenie, z których wyrasta mniej lub bardziej przypadkowo spleciona przeszłość. W rozprzestrzeniającej się strukturze drzewa elementy

oddziaływają ze sobą nie tylko w przestrzeni, ale także w wymiarze czasowym, oddziaływają ze sobą również całe sąsiadujące obszary. Ucieszyły mnie, a także nieco zaskoczyły, niektóre fakty, które sobie uświadomiłem, dotyczące kilku wyjątkowych momentów w historii czesko-polskiej.

Czas panowania Jagiellonów na tronie czeskim był dla obu krajów okresem spokoju i względnego bezpieczeństwa. Kilkaset lat przed tym, zanim Jagiellonowie zostali zaproszeni do Pragi, z Czech do Polski udał się święty Wojciech, którego osobowość stanowi przykład pobożnego życia, człowiek obdarzony oświeconym umysłem i czystym sercem. W roku 1335 Wrocław staje się częścią Królestwa Czeskiego. Nieco później, w 1348 r. grupa polskich uczonych mężów wsparła powstający właśnie najstarszy śródkowoeuropejski uniwersytet w Pradze. Ich głos stał się jednym z czterech głosów doradczych o randze akademickiej wymaganych przez cesarską bullę. Z miejsca dawniejszego domu akademickiego Uniwersytetu Karola nie jest daleko do sali Władysławowskiej na zamku praskim; o jagiellońskich jej budowniczych już wspominałem.

Jest jeszcze jeden historyczny związek, czy fakt wart odnotowania. Jest dla mnie niezwykle wzruszające, że w miejscach, w których odbieram wyróżnienie za doświadczenia i wkład do teorii sieci polimerowych, przed stu pięćdziesięciu laty formułował swoje poglądy naukowe o sieciach neuronowych i mięśniowych słynny czeski uczony Jan Ewangelista Purkyně, który przybył do Wrocławia za radą Goethego — poety i naukowca, a wkrótce po swym przyjeździe tutaj założył pierwszy na świecie fizjologiczny instytut naukowy. Sieć Purkyněgo (*Purkyně network*) stanowi hasło w *Encyclopedia Britannica*: jest to układ włókien Purkyněgo (*Purkyně fibres*) w tkance mięśnia sercowego.

(Wykład został skrócony, z akceptacją Autora, o ostatni akapit, dotyczący podziękowań nauczycielom i współpracownikom.)

*Tłumaczyli
Henryk Galina i Joanna Wojturska
Politechnika Rzeszowska*

TEORIA KWANTYKUŁ KAZIMIERZA FAJANSA
KASIMIR FAJANS'S QUANTICULE THEORY

Józef Hurwic

*Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence,
3 pl. Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 03, Francja*

Abstract

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

In Fajans's interpretation a chemical molecule consists of quanticules and atomic cores (or atomic nuclei) electrostatically interacting and mutually polarizing each other. A quanticule is a precisely defined group of electrons whose character will be explained in many examples presented in this article.

Kazimierz Fajans (1887–1975) znany jest przede wszystkim jako odkrywca prawa przesunięć promieniotwórczych [1]. Nie należy jednak zapominać o jego innych doniosłych pracach, a zwłaszcza o termochemicznych i refraktometrycznych badaniach budowy cząsteczek i kryształów [2]. Ostatnie 30 lat swego życia Fajans poświęcił opracowaniu teorii kwantykuł, która – w odróżnieniu od innych jego prac – nie znalazła uznania w środowisku naukowym.

Po raz pierwszy uczony użył terminu „kwantykuła” w kwietniu 1943 r. na zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego. Określił tą nazwą pewną wyróżnioną grupę elektronów w cząsteczce. Według teorii Fajansa, cząsteczka stanowi zespół kwantykuł i zrębów atomowych (w szczególnym przypadku gołych jąder) działających na siebie siłami elektrostatycznymi i polaryzujących się wzajemnie [3]. Bardziej precyzyjny opis swej teorii Fajans podał w 1949 r. [4, 5]. Szczegółowy opis teorii kwantykuł znajdujemy w pracach późniejszych [6, 7].

Przejdźmy do konkretnych przykładów.

Niechaj A i B oznaczają dwa pierwiastki tworzące dwuatomową cząsteczkę AB. Może w niej występować wiązanie jonowe A^+B^- lub kowalencyjne $A-B$. W pierwszym wypadku Fajans nie wprowadza żadnych zmian do wzoru klasycznego. W drugim – cząsteczka składa się, według Fajansa, z dwóch zrębów atomowych A^+ i B^+ i kwantykuły dwuelektronowej $(e^-)_2$, która neutralizuje odpychanie elektrostatyczne obu zrębów. Wzór kwantykułowy będzie więc $A^+(e^-)_2B^+$. Najprostszym przykładem jest cząsteczka wodoru H_2 o wzorze $H^+(e^-)_2H^+$. Ten sam typ wiązania występuje w cząsteczce Li_2 : $Li^+(e^-)_2Li^+$, gdzie $Li^+ \equiv Li^{3+}1s^2$. We wzorach kwantykułowych nie ma kresek symbolizujących wiązania kowalencyjne.

Istnieją również kwantykuły złożone z większej liczby elektronów: $(e^-)_2$, $(e^-)_4$, $(e^-)_8$, $(e^-)_{10}$. Cząsteczce fluorowodoru HF Fajans przypisuje wzór $H^+(e^-)_8F^{7+}$. Podobnie cząsteczki wody H_2O i amoniaku NH_3 mają kwantykuły ośmioelektronowe: $2H^+(e^-)_8O^{6+}$ i $3H^+(e^-)_8N^{5+}$.

Wzorem kwantykułowym można przedstawić dowolny związek nieorganiczny i organiczny. Przytoczmy wzory kwantykułowe kilku prostych związków organicznych (węglowodorów):

metan CH_4 , $4H^-C^{4+}$, gdzie $H^- \equiv H^+1s^2$;

etan C_2H_6 , $3H^-C^{4+}(e^-)_2C^{4+}3H^-$;

etylen C_2H_4 , $2H^-C^{4+}(e^-)_4C^{4+}2H^-$;

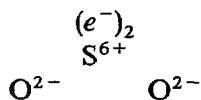
acetylen C_2H_2 , $H^+C^{4+}(e^-)_{10}C^{4+}H^+$;

benzen C_6H_6 , $(e^-)_6[6C^{4+},6(e^-)_2]6H^-$.

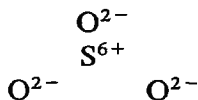
W pewnych wypadkach teoria kwantykuł niezwykle prosto tłumaczy fakty trudno wytłumaczalne w inny sposób. Rozpatrzmy cząsteczki chlorowców w postaci substancji prostych. Różne właściwości fizyczne cząsteczki fluoru F_2 różnią się znacznie od odpowiednich właściwości cząsteczek analogicznych innych chlorowców X_2 , gdzie $X = Cl, Br, I$. Weźmy, na przykład, pod uwagę

entalpię $-\Delta H$ dysocjacji na wolne atomy. Wartość doświadczalna tej wielkości (w $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla cząsteczek F_2 , Cl_2 , Br_2 oraz I_2 uszeregowanych według rosnącej liczby atomowej jest: 156,8, 239,1 189,8 i 148,4. Fluor wyłamuje się tu z prawidłowości wyrażającej się w spadku rozpatrywanej wielkości. Tę różnicę łatwo wyjaśnia w sposób przekonywający teoria kwantykuł [8]. Przypisuje ona cząsteczkom X_2 budowę $\text{X}^+(e^-)_2\text{X}^+$ z dwuelektronową kwantykułą wiążącą, cząsteczka F_2 natomiast ma mieć dziesięcioelektronową kwantykułę wiążącą $\text{F}^{5+}(e^-)_{10}\text{F}^{5+}$ jak podobne cząsteczki pierwiastków poprzedzających fluor w układzie okresowym: azotu N_2 , $\text{N}^{5+}(e^-)_{10}\text{N}^{5+}$ i tlenu O_2 , $\text{O}^{5+}(e^-)_{10}\text{O}^{5+}$. Mimo takiej samej 10-elektronowej kwantykuły wiążącej energia wiązania w cząsteczce N_2 jest bardzo duża, w cząsteczce O_2 mniejsza i jeszcze mniejsza w cząsteczce F_2 . Według teorii Fajansa, ten spadek energii wiązania daje się wytłumaczyć obecnością w zrębach atomowych $\text{O}^{5+} \equiv \text{O}^{8+} 1s^2 2s^1$ i $\text{F}^{5+} \equiv \text{F}^{9+} 1s^2 2s^2$ elektronów antywiązących, odpowiednio $2s^1$ i $2s^2$, nie występujących w zrębie N^{5+} . Obecność dwóch niesparowanych elektronów $2s^1$ w cząsteczce tlenu uzasadnia jej paramagnetyzm.

Kilka słów poświęćmy wreszcie stereochemii kwantykułowej, która wyjaśnia właściwości geometryczne cząsteczki polaryzowalnością jej składników bez uciekania się do hybrydyzacji. Dla przykładu weźmy pod uwagę cząsteczkę dwutlenku siarki SO_2 . Jej wzór kwantykułowy jest $\text{O}^{2-}\text{S}^{4+}\text{O}^{2-}$, gdzie „jon” O^{2-} reprezentuje atom O, w którym powłoka zewnętrzna $2p^4$ jest uzupełniona przez dwa elektrony pochodzące z atomu siarki. Ten zaś, tracąc cztery elektrony z powłoki zewnętrznej $3p^4$, przechodzi w „jon” S^{4+} . Gdyby „jony” S^{4+} i O^{2-} były sztywne i kuliste, cząsteczka miałaby budowę liniową. „Jon” S^{4+} łatwo jednak ulega polaryzacji: jego zewnętrzny dublet elektronowy $3s^2$ zostaje odepchnięty przez dwa „jony” O^{2-} , przekształcając „jon” S^{4+} w „jon” S^{6+} . Elektrostatyczne działanie odpychające kwantykuły $(e^-)_2$ na „jony” O^{2-} wytrąca je z położenia liniowego. W rezultacie cząsteczka ma, zgodnie z pomiarami doświadczalnymi, budowę kątową:



Jeżeli kwantykułę $(e^-)_2$ zastąpimy przez elektrostatycznie równoważny „jon” O^{2-} , otrzymamy cząsteczkę trójtlenku siarki SO_3 :



Jej budowa, również zgodnie z doświadczeniem, jest więc płaska o symetrii dokładnie trygonalnej.

Można dorzucić jeszcze jeden „jon” O^{2-} . Otrzymamy wtedy jon siarczanowy SO_4^{2-} , który wskutek wzajemnego elektrostatycznego odpychania się

czterech „jonów” O^{2-} ma budowę tetraedryczną z „jonem” S^{6+} w środku i „jonami” O^{2-} w narożach. I w tym wypadku doświadczenie potwierdza rozważania kwantykułowe.

Przytoczone przykłady wykazują, że kwantykułowa teoria wiązania chemicznego, o ograniczonych wprawdzie możliwościach przewidywania, jest poprawna i wewnętrznie spójna. Została jednak sformułowana o około 20 lat za późno, gdy mechanika kwantowa już się zakorzeniła w chemii teoretycznej. Fajans uważał teorię kwantykuł za swe największe dokonanie, większe nawet niż jego odkrycia w dziedzinie promieniotwórczości. Większość zaś chemików potraktowała teorię kwantykuł jako niepotrzebną próbę cofnięcia rozwoju nauki. To sceptyczne ustosunkowanie się środowiska naukowego uczony przeżywał jako prawdziwą tragedię [9, 10].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Fajans, *Physikal. Z.*, 1913, **27**, 136.
- [2] J. Hurwic, *Wiad. Chem.*, 1987, **41**, 489.
- [3] K. Fajans, T. Berlin, *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 309; 399.
- [4] K. Fajans, *Chem. Eng. News*, 1949, **27**, 900.
- [5] K. Fajans, *Ceram. Age*, 1949, **54**, 288.
- [6] K. Fajans, *Chimija*, 1959, **13**, 349.
- [7] K. Fajans, *Kwantykułowa teoria wiązania chemicznego*, WNT, Warszawa 1961.
- [8] K. Fajans, O. Johnson, *Chem. Phys. Letters*, 1971, **9**, 95.
- [9] J. Hurwic, *Wszecławiat*, 1985, **86**, 169.
- [10] J. Hurwic, *J. Chem. Educ.*, 1987, **64**, 122.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 grudnia 1997

**KINETYKA ROZRYWANIA WIĄZANIA
W AROMATYCZNYCH ANIONORODNIKACH
ORAZ ICH TWORZENIA**

**KINETICS OF THE CLEAVAGE
OF AROMATIC ANION RADICALS
AND OF THEIR FORMATION**

Jan S. Jaworski

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

Abstract

Wprowadzenie

1. Teoria dysocjacyjnego przeniesienia elektronu
2. Teoria wewnątrzcząsteczkowego dysocjacyjnego przeniesienia elektronu
3. Doświadczalne zależności stałych szybkości od termodynamicznej siły napędowej
4. Wpływ środowiska na stałe szybkości rozrywania wiązania w anionorodnikach
5. Wpływ podstawników na stałe szybkości rozrywania wiązania w anionorodnikach

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

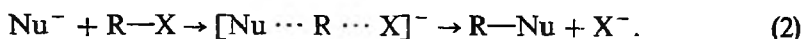
The theoretical model proposed by Savéant [10] for the kinetics of the cleavage of aromatic anion radicals containing potential leaving groups and of their formation from aryl radicals and nucleophiles (essential steps of the $S_{RN}1$ mechanism, shown in the Scheme 1) is presented. In that model the bond cleavage in anion radicals is viewed as an intramolecular dissociative one-electron transfer and the reverse reaction as an associative single-electron transfer. It leads to the quadratic relationship of the activation barrier ΔG^\ddagger and the reaction driving force ΔG^0 (eq. (9)), similar to the classic equation of the Marcus theory for the outer-sphere electron transfer.

Experimental consequences of the Savéant model are also reviewed. They include the relationship between the cleavage rate constants k_4 and the formal potentials of the radical anion formation $E_{RX/RX^{\cdot-}}^0$ for the series of aryl chlorides and bromides in DMF (Fig. 3), solvent effects on the k_4 values (Chapter 4), and the effect of substituents (Chapter 5). In particular, it was shown that the solvent effect on the thermodynamic contribution to the activation free-energy causes the increase of the cleavage rate constant for chloroanthracene radical anions with the solvent acceptor number (Fig. 4). However, for the dissociation of the C—Cl bond in radical anions of 4-chlorobenzophenone the solvent effect on the intrinsic activation barrier ΔG_0^\ddagger , given by eqs (13) and (14), is dominant and the intrinsic rate constant depends (Fig. 5) on the solvent Pekar factor $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$. The use of the Hammett equation to the cleavage rate constants is also discussed; it works in the case when the thermodynamic contribution to the activation barrier (eq. (12)) strongly depends on a substituent (Fig. 6).

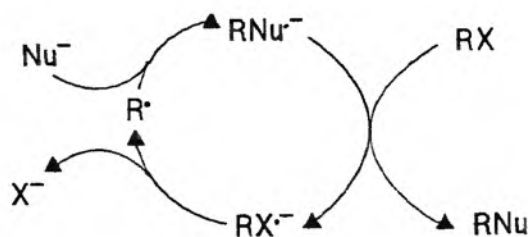
All the reviewed experimental data on the kinetics of the bond cleavage and the formation of radical anions can be rationalized on the basis of the Savéant model.

WPROWADZENIE

Klasyczne reakcje podstawienia nukleofilowego grupy opuszczającej X^- przez nukleofil Nu^- mogą przebiegać zgodnie z dwuetapowym mechanizmem jednocząsteczkowym S_N1 (1) albo zgodnie z mechanizmem dwucząsteczkowym S_N2 (2), poprzez tylko jeden etap elementarny:



Współcześnie rozpatruje się również alternatywne mechanizmy, w których uczestniczą reakcje przeniesienia elektronu (ET), a jako produkty pośrednie mogą powstawać anionorodniki. Obszerna klasa reakcji aromatycznego podstawienia nukleofilowego atomów węgla sp^2 i sporadycznie sp^3 , wywołanych np. światłem, solwatowanymi elektronami w ciekłym amoniaku, czy przeniesieniem elektronu z elektrody albo homogennego z molekuł odpowiednio dobranych donorów, przebiega [1-7] według mechanizmu jednocząsteczkowej, rodnikowej reakcji podstawienia nukleofilowego $S_{RN}1$. Łańcuchowy charakter takiej reakcji ilustruje schemat 1.



Schemat 1

Po inicjacji reakcji na drodze utworzenia anionorodnika $RX^{\cdot-}$:

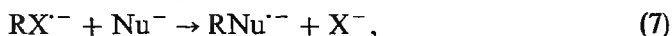


proces taki biegnie dalej poprzez etapy rozerwania wiązania (4), reakcji powstałego rodnika arylowego R^{\cdot} z odczynnikami nukleofilowymi (5) i w końcu zewnętrznośferowego przeniesienia elektronu (6) z odtworzeniem wyjściowego anionorodnika:



Rozwijanie łańcucha może być przerwane, jeśli R^{\cdot} oderwie atom wodoru np. od organicznego rozpuszczalnika albo przyłączy elektron, a także jeśli anionorodnik $RNu^{\cdot-}$ zostanie utleniony w konkurencyjnych reakcjach elektrodowych lub homogennych.

Mechanizm $S_{RN}1$ dla układów aromatycznych zaproponował w 1970 r. Bunnett [1]. Dalsze znaczne nim zainteresowanie, oprócz powodów praktycznych – syntezy – wynikało z aspektu mechanistycznego: zrozumienia udziału przeniesienia jednego elektronu lub pary elektronowej w organicznych reakcjach nukleofilowych i elektrofilowych, reaktywności rodników i wreszcie kontrowersji w rozróżnieniu drogi reakcji: $S_{RN}1$, czy $S_{RN}2$. Ten ostatni mechanizm dwucząsteczkowej, rodnikowej reakcji podstawienia nukleofilowego obejmować miałby etap bezpośredniej reakcji anionorodnika z nukleofilem



a następnie przeniesienie elektronu do macierzystej molekuly (6). Możliwość takiego mechanizmu dyskutowano niedawno [4–7] dla reakcji halogenków arylowych np. z alkenami, jonami alkoholowanymi i innymi odczynnikami nukleofilowymi, odrzucając go jednak na korzyść mechanizmu $S_{RN}1$.

Dla mechanizmu $S_{RN}1$ szybkość całkowitej reakcji zależy oczywiście od szybkości każdego z trzech etapów (4)–(6). Ale tylko dla ostatniego z tych etapów – zewnętrznosferowego przeniesienia elektronu – istnieje dobrze ugruntowana teoria Marcusa [8, 9], opisująca zależność szybkości reakcji od struktury reagentów i od środowiska. Dla etapów (4) i (5), które można formalnie traktować jako reakcje odwrotne (rozrywanie wiązania w anionorodniku i powstawanie wiązania z utworzeniem anionorodnika), zgromadzono wprawdzie wiele danych doświadczalnych dotyczących zależności między reaktywnością a strukturą, ale ogólny model teoretyczny zaproponował Savéant [10] dopiero w 1994 r. Model ten znajduje coraz szersze potwierdzenie doświadczalne, pozwala przewidywać reaktywność w reakcjach organicznych inicjowanych i badanych różnymi technikami (np. radiolitycznymi i elektrochemicznymi), a ponadto jest interesujący jako konsekwentne rozszerzenie formalizmu teorii Marcusa. W niniejszym przeglądzie przedstawiony zostanie model Savéanta oraz wyniki ostatnich prac doświadczalnych, w których go wykorzystano.

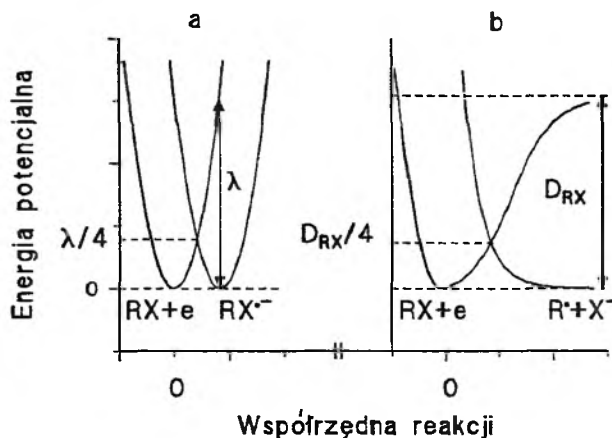
1. TEORIA DYSOCJACYJNEGO PRZENIESIENIA ELEKTRONU

Dla dalszych rozważań dogodne będzie przedstawienie wpieryw rozszerzenia teorii Marcusa na procesy dysocjacyjnego przeniesienia elektronu:



Z powodów energetycznych tworzenie (3) i rozpad (4) anionorodnika może zachodzić w jednym etapie (8) w procesie uzgodnionym (ang. *concerted*). Takie procesy obserwuje się np. podczas elektroredukcji wielu halogenków alkilowych i benzylowych [11]. Teoria Marcusa, zakładająca jedynie małe zmiany strukturalne reagentów, a więc nie uwzględniająca rozrywania wiązań, nie nadaje się do opisu kinetyki reakcji (8). Odpowiednią modyfikację teorii

zapropozował Savéant w 1987 r. [12, 13]. Przyjął on [11–13] za oryginalną teorią Marcusa przybliżenie Borna–Oppenheimera oraz założenia o tym, że proces (8) jest adiabatyczny, a współrzędne reakcji są niezależne i wnoszą addytywne wkłady do bariery energetycznej. Energia potencjalna reagentów zależy od trzech typów współrzędnych jądrowych. Dwie z nich są takie same jak w teorii Marcusa. Opisują one odpowiednio zmiany struktury reagenta, obejmujące wszystkie wiązania oprócz tego, które jest rozrywane (energia reorganizacji wewnętrznej λ_i) i zmiany ładunku, wywołujące fluktuacje molekuł rozpuszczalnika (energia reorganizacji zewnętrznej λ_0). Trzecia nowa współrzędna opisuje zwiększanie długości rozrywanego wiązania. Energie substratów i produktów w funkcji tej współrzędnej nie mogą być opisane parabolami jak w teorii Marcusa (rys. 1a). Zamiast tego Savéant zastosował krzywą Morse'a



Rys. 1. Diagram energetyczny dla procesów: a – zewnątrzsferowego przeniesienia elektronu wg teorii Marcusa [8, 9], b – dysocjacyjnego przeniesienia elektronu wg modelu Savéanta [4, 12]

dla substratów, a dla produktów tylko jeden składnik tej funkcji, opisujący wzajemne odpychanie (rys. 1b). Ostatecznie otrzymał [11–13] kwadratową zależność swobodnej entalpii aktywacji od swobodnej entalpii reakcji:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + (1 + \Delta G^0/4\Delta G_0^\ddagger)^2, \quad (9)$$

analogiczną jak w teorii Marcusa, ale z innym sensem właściwej (ang. *intrinsic*) bariery aktywacyjnej ΔG_0^\ddagger , która składa się z trzech składowych [13]:

$$\Delta G_0^\ddagger = D_{RX}/4 + \lambda_0/4 + \lambda_i/4. \quad (10)$$

Oprócz dwóch energii reorganizacji Marcusa wartość ΔG_0^\ddagger zależy dodatkowo od wkładu wnoszonego przez rozerwanie wiązania i równego jednej czwartej energii D_{RX} homolitycznego rozerwania wiązania w macierzystej molekułe (rys. 1b). Dla wielu związków wartości D_{RX} można w przybliżeniu osza-

cować z danych termochemicznych. Często też z dobrym przybliżeniem można zaniedbać w równaniu (10) wkład $\lambda_i/4$ [11–13].

Zaproponowany model z powodzeniem zastosowano do opisu redukcji halogenków butylowych i benzylowych w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) za pomocą mediatorów (elektrochemicznie generowanych anionorodników aromatycznych) lub w bezpośredniej reakcji elektrodowej; dyskusję i przegląd literatury znaleźć można w pracach [4, 11]. Potwierdzono zwłaszcza kwadratową zależność stałych szybkości $\log k_s$ i potencjału formalnego mediatorów E_{med}^0 przewidywaną na podstawie równania (9) oraz zaproponowano metodę szacowania energii dysocjacji wiązań D_{RX} z danych elektrochemicznych [11]. Analizowano również w ostatnich latach [11, 14–18] dla serii związków o podobnej strukturze parametry, które decydują o zmianie mechanizmu z procesu etapowego (3)–(4) na uzgodniony (8).

2. TEORIA WEWNĄTRZMOLEKULARNEGO DYSOCJACYJNEGO PRZENIESIENIA ELEKTRONU

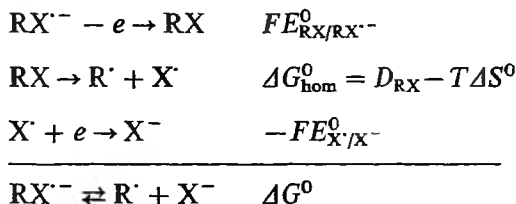
Już w latach osiemdziesiątych na podstawie rozważań ogólnych, popartych półempirycznymi obliczeniami kwantowymi [4, 19, 20], przyjęto, że rozrywanie wiązania w wielu anionorodnikach (4) można traktować jako uzgodniony proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu i zerwania wiązania chemicznego:



jeśli niesparowany elektron znajdował się pierwotnie na orbitalu nie należącym do grupy opuszczającej. Dla aromatycznych anionorodników elektron niesparowany zdelokalizowany jest pierwotnie na orbitalu π^* układu π -elektronowego, a w czasie procesu (11) przeniesiony zostaje na orbital σ^* rozrywanego wiązania, aby mógł powstać jako końcowy produkt anion X^- . W wypadku substratów alifatycznych niesparowany elektron anionorodnika znajduje się raczej na orbitalu grupy X, ale również podczas rozpadu wiązania zachodzi wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu i zależności kinetyczne są podobne. W takim razie dla reakcji (4) można zastosować [10] formalizm opisu analogiczny do przedstawionego wcześniej dysocjacyjnego przeniesienia elektronu, korzystając z krzywych Morse'a do wyrażenia zmian energii reagentów w funkcji długości wiązania. Otrzymuje się wówczas [7, 10, 11] taką samą kwadratową zależność swobodnej entalpii aktywacji od swobodnej entalpii reakcji (9), ale inaczej muszą być zdefiniowane występujące w tym równaniu wielkości.

Zmiana swobodnej entalpii reakcji dla etapu rozrywania wiązania (4) dana jest różnicą potencjałów formalnych redukcji macierzystej molekuly do

anionorodnika $E_{\text{RX}/\text{RX}^-}^0$ - i dysocjacyjnego przeniesienia elektronu $E_{\text{RX}/\text{R}^{\cdot} + \text{X}^-}^0$, przy czym na podstawie odpowiedniego cyklu termodynamicznego



ΔG^0 można wyrazić poprzez cztery składniki:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= FE_{\text{RX}/\text{RX}^{\cdot-}}^0 - FE_{\text{RX}/\text{R}^{\cdot} + \text{X}^-}^0 = \\ &= D_{\text{RX}} + FE_{\text{RX}/\text{RX}^{\cdot-}}^0 - FE_{\text{X}^{\cdot}/\text{X}^-}^0 - T\Delta S^0, \quad (12) \end{aligned}$$

gdzie $E_{\text{X}^{\cdot}/\text{X}^-}^0$ jest potencjałem formalnym grupy opuszczającej, a $\Delta S^0 = S_{\text{RX}}^0 - S_{\text{R}^{\cdot}}^0 - S_{\text{X}^{\cdot}}^0$ jest różnicą standardowych molowych entropii wskazanych indywidualów.

Z kolei właściwa entalpia swobodna aktywacji składa się z energii reorganizacji rozpuszczalnika λ_0 i wkładu $D_{\text{RX}^{\cdot-}}$ wnoszonego przez proces rozrywania wiązania:

$$\Delta G_0^\ddagger = \lambda_0/4 + D_{\text{RX}^{\cdot-}}/4. \quad (13)$$

Pierwszy z tych składników opisany jest jak w klasycznej teorii Marcusa iloczynem funkcji zależnej od wielkości reagentów i czynnika Pekara, charakteryzującego właściwości rozpuszczalnika traktowanego jako ośrodek ciągły:

$$\lambda_0 = e^2 (1/2r_2 + 1/2r_1 - 1/d) (1/\epsilon_{\text{op}} - 1/\epsilon_s), \quad (14)$$

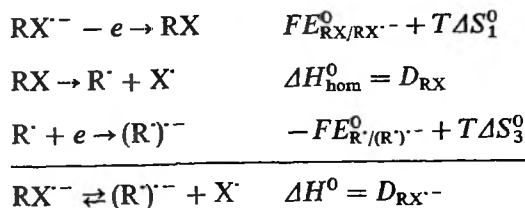
gdzie e jest ładunkiem elektronu, r_1 oraz r_2 są promieniami kul, określających obszar lokalizacji ładunku odpowiednio w wyjściowym anionorodniku i w powstałej grupie opuszczającej X^- , d jest odległością między centrami ładunku w stanie przejściowym, a ϵ_{op} i ϵ_s jest odpowiednio optyczną i statyczną przenikalnością elektryczną rozpuszczalnika.

Drugi składnik w równaniu (13) to entalpia $D_{\text{RX}^{\cdot-}}$ homolitycznej dysocjacji wiązania w anionorodniku, którą można dalej opisać za pomocą potencjałów formalnych i energii rozrywania wiązania w macierzystej molekule D_{RX} , jeśli określi się formę stanu przejściowego. Dla większości arylowych i arylo-metylowych substratów mianowicie, gdy niesparowany elektron znajduje się na orbitalu o niskiej energii, należącym do układu aromatycznego R, otrzymuje się:

$$D_{\text{RX}^{\cdot-}} = D_{\text{RX}} + FE_{\text{RX}/\text{RX}^{\cdot-}}^0 - FE_{\text{R}^{\cdot}/(\text{R}^{\cdot})^-}^0 + T\Delta S', \quad (15)$$

gdzie $\Delta S' = \Delta S_1^0 + \Delta S_3^0 = (S_{\text{RX}}^0 - S_{\text{RX}^{\cdot-}}^0 + S_{(\text{R}^{\cdot})^-}^0 - S_{\text{R}^{\cdot}}^0)$ określają molowe entropie wskazanych indywidualów, a $(\text{R}^{\cdot})^-$ symbolizuje karbanion R^- w stanie wzbu-

dzonym, czyli rodnik R^{\cdot} , do którego wprowadzono dodatkowo na orbital π^* jeden elektron. Równanie (15) otrzymano z następującego cyklu termodynamicznego:



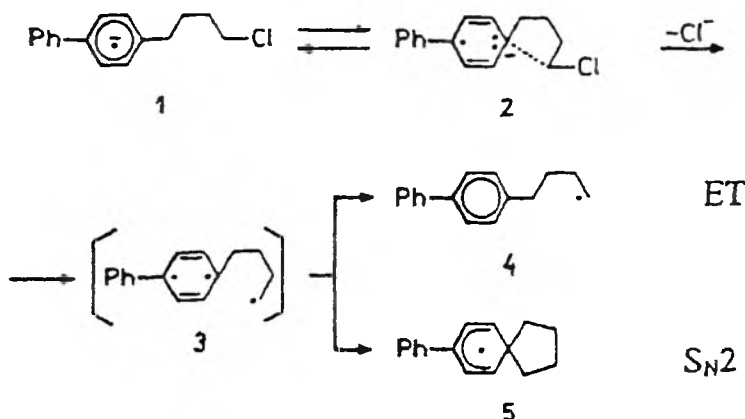
W wypadku gdy niesparowany elektron zlokalizowany jest pierwotnie na orbitalu należącym do grupy X (np. dla anionorodników alifatycznych), słuszne jest analogiczne wyrażenie:

$$D_{RX^{\cdot-}} = D_{RX} + FE_{RX/RX^{\cdot-}}^0 - FE_{X^{\cdot}/(X^{\cdot})^{-}}^0 + T\Delta S'', \quad (16)$$

gdzie człon entropowy $\Delta S'' = S_{RX}^0 - S_{RX^{\cdot-}}^0 + S_{(X^{\cdot})^{-}}^0 - S_{X^{\cdot}}^0$, a $(X^{\cdot})^{-}$ symbolizuje wzbudzony stan anionu X^{-} .

Wprowadzając dla konkretnych reakcji wartości nie wszystkich składników opisujących swobodne entalpie ΔG^0 i ΔG^{\ddagger} są znane, ale udziały niektórych z nich kompensują się wzajemnie, można je więc zaniedbać. Najogólniej szybkość reakcji rozpadu wiązania (4) jest tym większa, im słabsze jest rozrywane wiązanie i bardziej ujemny potencjał formalny $E_{RX/RX^{\cdot-}}^0$ tworzenia anionorodnika.

Kluczowe założenie modelu Savéanta [10] o wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu elektronu towarzyszącemu rozrywaniu wiązania doczekało się pośredniego poparcia doświadczalnego. Kimura i Takamuku, badając konkurencję między procesem przeniesienia elektronu (ET) a podstawieniem nukleofilowym S_N2 (por. równ. (2)) podczas odszczepiania jonów Cl^{-} od anionorodników 1-(bifenyl-4-yl)- ω -chloroalkanów, wytwarzanych metodą radiolizy pulsowej (rys. 2), wykazali [21], że w procesie rozrywania wiązania z pierwotnego anionorodnika π , np. 1 na rys. 2, powstaje przejściowy anionorodnik σ (2 na rys. 2). Tylko w ten sposób może powstać z anionorodnika 1 jako produkt reakcji S_N2 rodnik 5. Autorzy sugerują więc [21], że wraz z rozciąganiem wiązania C—Cl w 1 następuje zlokalizowanie niesparowanego elektronu na atomie węgla *ipso* i dopiero po przesunięciu wiążącej pary elektronowej na atom Cl odrywany jest jon Cl^{-} . W dodatku zmierzone spektrofotometrycznie stałe szybkości rozpadu anionorodnika 1 i tworzenia produktu 5 są takie same w każdym z kilku badanych rozpuszczalników i obie wzrastają z kwasowością środowiska (w sensie Lewisa), podobnie jak stała szybkości rozpadu anionorodnika *m*-chlorobifenylu w procesie (4). Wydajność produktu 5 reakcji S_N2 natomiast maleje wówczas, wskazując na wzrost udziału procesu przeniesienia elektronu ET. Takie zachowanie potwierdza duże podobieństwo kinetyki obu konkurujących procesów. Rzuca też dodatkowe światło na problem położenia



Rys. 2. Schemat konkurencyjnej reakcji dysocjacyjnego przeniesienia elektronu (ET) i podstawienia nukleofilowego $\text{S}_{\text{N}}2$ podczas rozpadu anionorodnika 1-(bifenyl-4-yl)-4-chlorobutanu [21]

bariery aktywacyjnej obu procesów [22]. Problem ten był wielokrotnie podejmowany w literaturze i nie doczekał się jednoznacznej odpowiedzi; konkurencja ET- $\text{S}_{\text{N}}2$ w reakcjach organicznych była szeroko dyskutowana, ostatnio np. w [4, 21–25].

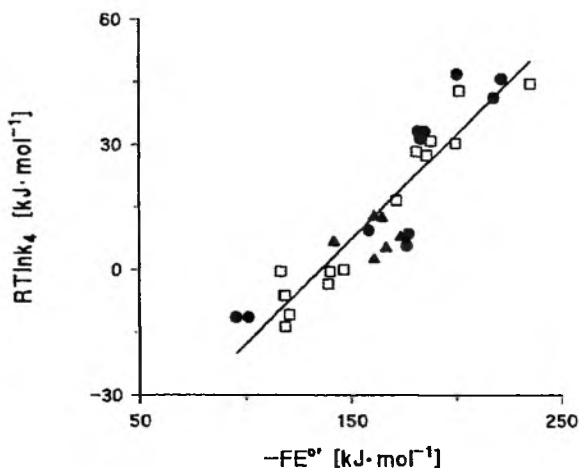
Dla procesu wewnątrzcząsteczkowego, dysocjacyjnego przeniesienia elektronu rozważano również ograniczenie związane z różną symetrią orbitali π^* oraz σ^* [2, 7, 10]. Zwykle proces jest szybki, a więc ograniczenia takie nie występują, co tłumaczono wpływem drgań zginających rozrywanego wiązania. Dla pewnych anionorodników, np. o strukturze sztywnej bicyklooktany [26], nakrywanie orbitali π^* oraz σ^* jest jednak niemożliwe i stała szybkości k_4 jest o 12 rzędów wielkości mniejsza niż dla podobnych substratów, ale o mniej sztywnej strukturze.

W następnych rozdziałach przedstawię obserwowane doświadczalnie zależności kinetyczne, uzasadniające przedstawiony model Savéanta.

3. DOŚWIADCZALNE ZALEŻNOŚCI STAŁYCH SZYBKOŚCI OD TERMODYNAMICZNEJ SIŁY NAPĘDOWEJ

Jeśli energia dysocjacji wiązania D_{RX} i właściwa energia aktywacji niewiele się zmienia w serii podobnych związków (dla ΔG_0^\ddagger może to wynikać [10, 11] ze wzajemnej kompensacji potencjałów $E_{\text{RX}/\text{RX}^\cdot}^0$ i $E_{\text{R}^\cdot/(\text{R}^\cdot)^-}$), a czynnik przedeksponencjalny w wyrażeniu na stałą szybkości jest stały, to zgodnie z równ. (9) i (12) istnieć powinna kwadratowa zależność między logarytmem stałej szybkości $\log k_4$ a różnicą potencjałów ($E_{\text{RX}/\text{RX}^\cdot}^0 - E_{\text{X}^\cdot/\text{X}^-}$). Przy niedużym zakresie zmian potencjału termodynamicznego i odpowiednio niskiej wartości ΔG_0^\ddagger (a także wskutek zaniedbania niewielkich zmian innych składowych) można za-

obserwować zależność liniową. Liniowe zależności $\log k_4$ w funkcji $E_{RX/RX}^0$ obserwowano oddzielnie dla serii aromatycznych chloro- i bromopochodnych [4, 10, 19], dla których metodami elektrochemicznymi wyznaczono w DMF zarówno wartości $E_{RX/RX}^0$, jak i k_4 . Dla obu serii otrzymano praktycznie takie samo nachylenie obu prostych, ale odcięta dla serii bromopochodnych była bardziej dodatnia o 0,25 V. Wartość tego przesunięcia zgadza się z przewidywaniami modelu Savéanta [10], jeśli uwzględnia się oszacowane w DMF wartości $E_{Cl^-/Cl}^0 = 1,85$ V i $E_{Br^-/Br}^0 = 1,48$ V względem NEK [10] oraz różnicę $D_{RCl} - D_{RBr} \approx 60$ kJ·mol⁻¹, oszacowaną [27] na podstawie dostępnych danych termodynamicznych dla kilku halogenków organicznych. Literaturowe dane dla chloro- i bromopochodnych aromatycznych w DMF [10, 19, 27] można więc przedstawić na wspólnej prostej, jak to pokazano na rys. 3, wprowadzając do potencjału formalnego dla bromopochodnych poprawkę 0,25 V. Współczynnik korelacji r otrzymanej prostej wynosi 0,922, a nachylenie równe



Rys. 3. Zależność stałej szybkości rozrywania wiązania w anionorodnikach od potencjału formalnego ich tworzenia $E_{RCl/RCl}^0$ dla chloropochodnych arylowych (trójkąty i kółka) i od $E_{RBr/RBr}^0 - 0,25$ V dla bromopochodnych (kwadraty). Trójkątami zaznaczono chloropochodne antracenu i 9,10-difenyloantracenu. Dane zebrane z [10, 19, 27, 41]; $r = 0,922$

jest wartości teoretycznej 0,5. Rozrzut niektórych punktów, a zwłaszcza chloropochodnych antracenu i 9,10-difenyloantracenu (zaznaczonych trójkątami) dyskutowaliśmy niedawno [27] na podstawie oszacowanych barier aktywacyjnych. Okazało się, że właściwa entalpia swobodna aktywacji zmienia się w serii, podobnie jak składowa termodynamiczna, a więc uwzględnienie tylko tej drugiej składowej, jak na rys. 3, nie opisuje poprawnie zmian stałych szybkości.

Ostatnio badając kinetykę rozpadu wiązań C—Br, C—O i C—S w serii anionorodników α -podstawionych acetofenonów [28], dla których zmieniano oba fragmenty cząsteczki, R oraz X, a we właściwej barierze aktywacyjnej

ΔG_0^* dominowała energia reorganizacji rozpuszczalnika, stwierdzono przewidywaną przez równ. (9) kwadratową zależność między $\log k_4$ a ΔG^0 . Nieliniową zależność obserwowano też [29] dla rozpadu jonorodników bibenzylowych, ale kinetyka tej reakcji kontrolowana jest raczej nie przez ΔG^* [30], a przez dyfuzję w głąb roztworu fragmentów powstałych podczas rozerwania wiązania i trzeba stosować inny opis [30].

Dla wielu układów jednak, jak wykazał Savéant [10, 11], o szybkości reakcji rozrywania wiązania w anionorodniku (4) i reakcji odwrotnej tworzenia anionorodnika (5) decyduje wkład termodynamicznej siły napędowej ΔG^0 do bariery aktywacyjnej. Często do jakościowej interpretacji wyników doświadczalnych wystarczy tylko rozważyć zmiany potencjału $E_{\text{RX/RX}^-}^0$. Dla reakcji (5) rodnika z nukleofilem równ. (12) oczywiście opisuje wartość $-\Delta G^0$, dlatego obserwuje się wzrost $\log k_5$ z przesuwaniem $E_{\text{RX/RX}^-}^0$ do wartości bardziej dodatnich, np. dla jonów cyjankowych z rodnikami aryłowymi w ciekłym amoniaku [7, 10]. Zilustrujmy zastosowanie modelu Savéanta kilkoma przykładami.

Logarytmy stałych szybkości zaniku anionorodników 1-benzoil- ω -haloalkanów z różnymi podstawnikami w heksametylofosfortriamidzie (HMPA) liniowo wzrastają [22] z ujemnymi potencjałami półfali redukcji odpowiednich acetofenonów.

Dla reakcji wiązania rodnika fenyłowego w ciekłym amoniaku w temperaturze -38°C z utworzeniem anionorodnika sulfidu difenyłowego:



wyznaczono doświadczalnie [31] stałe szybkości rozpadu i tworzenia anionorodnika: $k_4 = 1,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ oraz $k_f = 2,6 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, a stąd $\Delta G^0 = -0,16 \text{ eV}$. Znając potencjały formalne $E_{\text{RX/RX}^-}^0 = -2,20 \text{ V}$ [31] oraz $E_{\text{X}^\cdot/\text{X}^-}^0 = 0,58 \text{ V}$ względem $\text{Ag}|0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ag}^+$ oraz szacując człon entropowy na $0,35 \text{ eV}$ [10], można na podstawie równ. (12) obliczyć $D_{\text{RX}} = 3,29 \text{ eV}$, w pełnej zgodzie z wartością $3,38 \text{ eV}$ obliczoną z danych termodynamicznych.

Z kolei anion cyjankowy ma znacznie słabsze właściwości nukleofilowe w stosunku do rodników fenyłowych niż PhS^- i reakcja analogiczna do (17) nie zachodzi pomimo dużej wartości $D_{\text{RX}} = 5,68 \text{ eV}$. Nawet biorąc pod uwagę w miarę korzystną wartość potencjału formalnego tworzenia anionorodników PhCN^- ($E_{\text{RX/RX}^-}^0 = -1,78 \text{ V}$ względem $\text{Ag}|0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ag}^+$), choć czynnik termodynamiczny sprzyja reakcji ($\Delta G^0 = -1,35 \text{ eV}$), niekorzystna jest wysoka właściwa bariera aktywacyjna związana z dużą wartością D_{RX} [10, 11]. W rezultacie stała szybkości jest tak niska, że rodniki fenyłowe wchodzą raczej w konkurencyjne reakcje uboczne [10].

Omawiany model tłumaczy także znany powszechnie fakt, że z odczynnikami nukleofilowymi, z którymi sprzęgają się rodniki fenyłowe, rodniki benzyłowe tworzą wiązania tylko wtedy, gdy mają podstawniki silnie ściągające

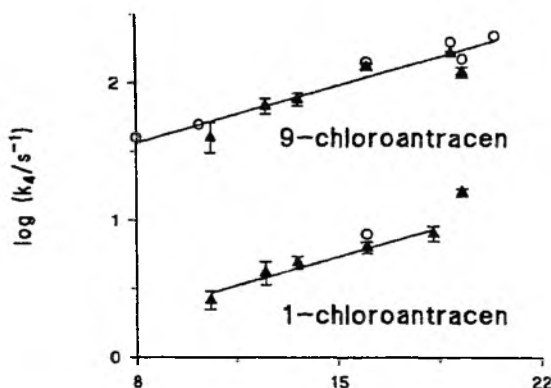
elektrony [10]. Mianowicie wartość D_{RX} dla rodnika fenylowego jest przynajmniej o 1 eV większa, sprzyjając reakcji tworzenia wiązania. Wprowadzenie do rodnika benzyłowego podstawnika elektroujemnego, np. grupy nitrowej w pozycji *para*, przesuwa potencjał $E_{RX/RX}^0$ do bardziej dodatnich wartości i czynnik termodynamiczny przewyższa niekorzystną wartość D_{RX} [10, 11].

Savéant sugerował również [11] możliwość wykorzystania dyskusowanych tu zależności do opisu reakcji odrywania protonów od kationorodników.

4. WPLYW ŚRODOWISKA NA STAŁE SZYBKOŚCI ROZRYWANIA WIĄZANIA W ANIONORODNIKACH

Wpływ rozpuszczalnika na stałe szybkości rozrywania wiązania C—Cl w anionorodnikach badali jako pierwsi Wipf i Wightman [32] metodą elektrochemiczną na mikroelektrodzie złotej, stosując głównie rozpuszczalniki o niskich przenikalnościach elektrycznych i 9-chloroantracen jako reagent. Stwierdzili liniowy wzrost $\log k_4$ z kwasowymi (w sensie Lewisa) właściwościami rozpuszczalnika, np. liczbą akceptorową AN [33]. Podobne zależności ustalili Kimura i Takamuku dla wytwarzanych metodą radiolizy pulsowej anionorodników *m*-chlorobifenyłu [21], *p*-chloroacetofenonu [21] i 1-(bifenyl-4-yl)- ω -chloroalkanów [21, 23]. Otrzymane wyniki [21, 23, 32] zinterpretowano przyjmując, że ze wzrostem liczby akceptorowej rozpuszczalnika solwatacja stanu przejściowego jest silniejsza z powodu większej lokalizacji ładunku ujemnego niż na wyjściowym anionorodniku.

Taka interpretacja nie pozwala jednak wyjaśnić przedstawionego na rys. 4 zachowania dwóch izomerycznych anionorodników 1- i 9-chloroantracenu

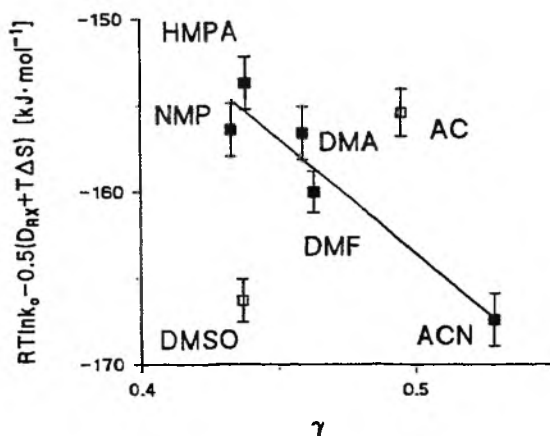


Rys. 4. Zmiany stałych szybkości rozrywania wiązania C—Cl w anionorodnikach 1- i 9-chloroantracenu [32, 34, 41] z liczbą akceptorową rozpuszczalnika [33]. Dla danych z [34] (trójkąty) zaznaczono błędy $\log k_4$

nu [34]: $\log k_4$ jest liniową funkcją AN, ale obie proste mają takie samo nachylenie. Tymczasem na podstawie postulatu Lefflera–Hammonda [35] niższa o rząd wielkości stała k_4 dla 1-chloroantracenu wskazuje na to, że stan przejściowy powstaje dalej wzdłuż współrzędnej reakcji, a więc większa jest na nim lokalizacja ładunku ujemnego i silniejsza solwatacja, co powinno przejawiać się [34] większym nachyleniem prostej na rys. 4. Zgodnie z modelem Savéanta natomiast, jeśli o wysokości bariery aktywacyjnej decyduje wkład siły napędowej ΔG^0 , opisanej równaniem (9), to rozpuszczalnik nie wpływa praktycznie na wartości D_{RX} i ΔS (składającej się z entropii obojętnych rodników i molekuly) oraz E_{RX/RX^-}^0 (z powodu słabej solwatacji dzięki delokalizacji niesparowanego elektronu na pierścieniu aromatycznym). A zatem zmiana rozpuszczalnika zmienia głównie potencjał E_{X^-/X^-}^0 , który jest taki sam dla obu izomerów.

Wpływ środowiska na stałe szybkości rozpadu wiązania w elegancki sposób przedstawiony został w pracy Andrieux, Roberta i Savéanta [36], w której badając zmiany k_4 i E_{RX/RX^-}^0 wywołane dodaniem kationów Li^+ i Mg^{2+} albo wody do roztworów acetonitrylowych (ACN) lub DMF podzielono reagenty na dwie klasy. Dla anionorodników z rozmytym ładunkiem ujemnym na pierścieniu aromatycznym, np. chloroantracenu, solwatacja RX^- jest słaba i potencjał formalny nie zmienia się po dodaniu wody do roztworów w ACN, natomiast stała szybkości k_4 wzrasta ze wzrostem stężenia dodanej wody wskutek specyficznej hydratacji anionów chlorkowych. Odmiennie zachowują się anionorodniki drugiej klasy, w których ujemny ładunek zlokalizowany jest na grupach funkcyjnych z heteroatomami, np. CO czy NO_2 . Wzrost stężenia kationów Li^+ albo wody powoduje jednoczesne przesuwanie E_{RX/RX^-}^0 do potencjałów bardziej dodatnich i zmniejszanie stałej szybkości. Zmianę k_4 przypisano więc zmniejszeniu się siły napędowej reakcji ΔG^0 w wyniku stabilizacji anionorodnika RX^- przez kationy litu lub molekuly wody, zakładając, że stabilizacja anionów Cl^- jest znacznie słabsza [36]. Rzeczywiście asocjacje jonów Li^+ i Cl^- w roztworach DMF można pominąć, ale założenie o silniejszej solwatacji RX^- niż Cl^- w mieszaninach wody z ACN zostało przez nas zakwestionowane [37]. Dla typowego związku z drugiej klasy, 4-chlorobenzofenonu, potencjały formalne E_{RX/RX^-}^0 i E_{Cl^-/Cl^-}^0 (wyrażone w skali ferrocenowej) wzrastają liniowo z liczbą akceptorową rozpuszczalników niewodnych, ale drugi z nich prawie trzykrotnie silniej [37]. Zgodne to jest z przewidywaną na podstawie modelu Borna silniejszą solwatacją mniejszego jonu Cl^- . Zatem solwatacja odrywanego anionu odgrywa dominującą rolę we wpływie rozpuszczalnika na ΔG^0 i stała szybkości powinna wzrastać z kwasowością rozpuszczalnika, podobnie jak dla związków klasy pierwszej. Doświadczalnie obserwuje się efekt odwrotny [37], wskazujący na przewagę wpływu rozpuszczalnika na właściwą barierę aktywacyjną ΔG_0^\ddagger , poprzez energię reorganizacji λ_0 opisaną równ. (14). Dominujący wkład λ_0 do ΔG_0^\ddagger wykazano ostatnio [28] dla rozpadu anionorodników acetofenonowych w DMF. Wartości właściwych stałych szybkości k_0 (otrzymane [37] z dokładnością do niezależnych od rozpuszczalnika członów

D_{RX} i $T\Delta S$ przez odjęcie od doświadczalnej stałej szybkości części termodynamicznej, zależnej od rozpuszczalnika $E_{RX/RX}^0 - E_{X^{\ominus}/X^-}^0$) malały dla pięciu rozpuszczalników z czynnikiem Pekara (rys. 5). W dodatku zmianę rzędnej, wynoszącą dla skrajnych rozpuszczalników HMPA i ACN $13,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, można z dobrą dokładnością obliczyć z modelu Savéanta. Przyjmując mianowicie za promienie



Rys. 5. Zależność właściwej stałej szybkości k_0 rozrywania wiązania C—Cl w anionorodniku 4-chlorobenzofenonu od czynnika Pekara $\gamma = 1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s$ zastosowanych rozpuszczalników [37]. Rozpuszczalniki: DMSO — dimetylosulfotlenek, ACN — acetonitryl, DMA — N,N-dimetyloacetamid, DMF — N,N-dimetyloformamid, AC — aceton, HMPA — heksametylofosforotriamid, NMP — N-metylopyrrolidion

kul r_1 oraz r_2 w równ. (14) promienie van der Waalsa atomów tlenu i chloru, na których zlokalizowany jest niesparowany elektron przed i po procesie przeniesienia elektronu, a jako wartość d — odległość między tymi atomami z danych krystalograficznych, otrzymuje się ostatecznie różnicę ΔG_0^\ddagger w obu rozpuszczalnikach równą $14,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [37].

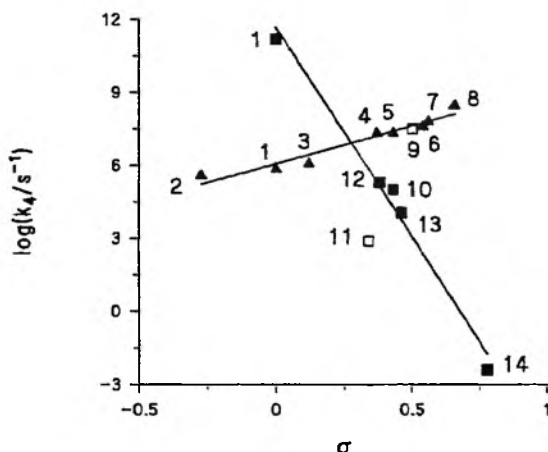
Z kolei przeciwny wpływ rozpuszczalnika na stałe szybkości rozrywania wiązania w podobnych anionorodnikach *p*-chloroacetofenonu [21] można wyjaśnić znacznie większą termodynamiczną siłą napędową reakcji w eksperymentach prowadzonych metodą radiolizy pulsowej.

5. WPLYW PODSTAWNIKÓW NA STAŁE SZYBKOŚCI ROZRYWANIA WIĄZANIA W ANIONORODNIKACH

Podobnie jak w kinetyce zewnętrznosferowego przeniesienia elektronu, wpływ podstawnika w serii anionorodników na stałe szybkości rozrywania wiązania k_4 nie był dotąd dyskutowany na podstawie równania Hammetta.

Rozważano raczej liniowe zależności swobodnej entalpii typu $\log k$ względem ΔG^0 (omówione już w rozdz. 3). Przykładem analogicznego podejścia jest zależność typu Brønsteda między stałymi szybkości k_4 w serii anionorodników α -fenoksyacetofenonów z różnymi podstawnikami a wartościami pK_a odpowiadających im fenoli [38]; pK_a powiązane jest z ΔG^0 w reakcji (4).

Dla procesu zewnątrzrosferowego przeniesienia elektronu niedawno pokazaliśmy doświadczalnie [39], że równanie Hammetta może być stosowane do opisu stałych szybkości, ale wyraża tylko termodynamiczną część bariery aktywacyjnej. Stwierdzenie to można oczywiście uważać za konsekwencję teorii Marcusa. Analogicznie do wewnątrzmolekularnego dysocjacyjnego przeniesienia elektronu w procesie rozpadu wiązania (4), jeśli w barierze aktywacyjnej ze zmianą podstawnika dominuje zmiana członu termodynamicznego, to $\log k_4$ powinien być liniową funkcją stałych podstawnika. Przedstawiony na rys. 6 przykład dotyczy stałych szybkości rozpadu w DMF wiązań w anionorodnikach α -aryloacetofenonów i podstawionych bromobenzenów [40]. Przeciwi-



Rys. 6. Zależność Hammetta dla stałych szybkości rozrywania wiązań w anionorodnikach serii podstawionych bromobenzenów $Y-C_6H_4Br$ (kwadraty) i α -fenoksyacetofenonów $PhCOCH_2OPh-Y$ (trójkąty) w DMF [40]. Podstawniki: 1 – H, 2 – *p*-OMe, 3 – *m*-OMe, 4 – *m*-Cl, 5 – *m*-CF₃, 6 – *p*-CF₃, 7 – *m*-CN, 8 – *p*-CN, 9 – *p*-COMe, 10 – *p*-COPh, 11 – *m*-COPh, 12 – *m*-COMe, 13 – *p*-COC₆H₄Cl (*p*), 14 – *p*-NO₂

ne znaki nachylenia (stałej reakcji ρ) w obu seriach można uzasadnić na podstawie modelu Savéanta, analizując wpływ podstawnika na ΔG^0 obu reakcji [40]. Dla bromobenzenów ΔG^0 praktycznie zależy tylko od $E_{RX/RX}^0$ dla drugiej serii natomiast od $E_{RX/RX}^0 - E_{X/X}^0$, gdyż podstawniki Y znajdują się w grupie opuszczającej (X oznacza tu grupę $-OPh-Y$), [40].

W wypadku dużych wartości k_4 , gdy trudno jest zmierzyć potencjał $E_{RX/RX}^0$ i analizować zależności przedstawione na rys. 3, dogodnie może więc być zastosowanie równania Hammetta.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach BST-562/8/97.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. K. Kim, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7463.
- [2] R. A. Rossi, R. H. Rossi, *Aromatic Substitution by the SRN1 Mechanism*, ACS Monograph 178, Washington, 1983.
- [3] W. R. Bowman, *Chem. Soc. Rev.*, 1988, **17**, 283.
- [4] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, **26**, 1.
- [5] J. F. Bunnett, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 4477.
- [6] R. A. Rossi, S. M. Palacios, *ibid.*, 1993, **49**, 4485.
- [7] J.-M. Savéant, *ibid.*, 1994, **50**, 10117.
- [8] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 4966.
- [9] R. A. Marcus, *Faraday Discuss.*, 1982, **74**, 7.
- [10] J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 3716.
- [11] J.-M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 455.
- [12] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6788.
- [13] J.-M. Savéant, *ibid.*, 1992, **114**, 10595.
- [14] C. P. Andrieux, A. Le Gorande, J.-M. Savéant, *ibid.*, 1992, **114**, 6892.
- [15] C. P. Andrieux, E. Differding, M. Robert, J.-M. Savéant, *ibid.*, 1993, **115**, 6592.
- [16] C. P. Andrieux, M. Robert, F. D. Saeva, J.-M. Savéant, *ibid.*, 1994, **116**, 7864.
- [17] B. Speiser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2471.
- [18] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, A. Tallec, R. Tardivel, C. Tardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2420.
- [19] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, D. Zann, *Nouv. J. Chem.*, 1984, **8**, 107.
- [20] D. Behar, P. Neta, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 690.
- [21] N. Kimura, S. Takamuku, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8023.
- [22] N. Kimura, S. Takamuku, *ibid.*, 1994, **116**, 4087.
- [23] N. Kimura, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1668.
- [24] K. Daasbjerg, S. U. Pedersen, H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 1991, **45**, 424.
- [25] C. P. Andrieux, G. Delgado, J.-M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **348**, 141.
- [26] W. Adcock, C. P. Andrieux, C. I. Clark, A. Neudeck, J.-M. Savéant, C. Tardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8285.
- [27] J. S. Jaworski, P. Leszczyński, S. Filipek, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **440**, 163.
- [28] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, A. Tallec, R. Tardivel, C. Tardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9788.
- [29] P. Maslak, T. M. Vallombroso, W. H. Chapman, J. N. Narvaez, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 73.
- [30] A. Anne, S. Fraoua, J. Moiroux, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3938.
- [31] C. Amatore, C. Combellas, J. Pinson, M. A. Oturan, S. Robveille, J.-M. Savéant, A. Thiébaud, *ibid.*, 1985, **107**, 4846.
- [32] D. O. Wipf, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 98.
- [33] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978.
- [34] J. S. Jaworski, P. Leszczyński, J. Tykarski, *J. Chem. Res. (S)*, 1995, 510.
- [35] A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1977, **14**, 69.
- [36] C. P. Andrieux, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9340.

-
- [37] J. S. Jaworski, P. Leszczyński, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, w druku.
[38] M. L. Andersen, N. Mathivanan, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4871.
[39] J. S. Jaworski, P. Leszczyński, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **22**, 33.
[40] J. S. Jaworski, *J. Chem. Res. (S)*, 1997, 412.
[41] C. P. Andrieux, G. Delgado, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **348**, 123.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 lipca 1997

**ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII MASOWEJ
CYKLOTRONOWEGO REZONANSU JONOWEGO
DO BADANIA REAKCJI
PRZENIESIENIA PROTONU W FAZIE GAZOWEJ**
**APPLICATION OF ION CYCLOTRON RESONANCE
MASS SPECTROMETRY
TO THE STUDY OF PROTON-TRANSFER
REACTIONS IN THE GAS PHASE**

Ewa Daniela Raczyńska

*Katedra Chemii Ogólnej, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego,
ul. Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa*

Abstract

Wprowadzenie

Podstawy cyklotronowego rezonansu jonowego (ICR)

Spektrometr masowy cyklotronowego rezonansu jonowego
(ICRMS)

Spektrometr masowy cyklotronowego rezonansu jonowego
z transformacją Fouriera (FT-ICRMS)

Termodynamiczne parametry kwasowości i zasadowości w fa-
zie gazowej

Badania termodynamiczne reakcji przeniesienia protonu
w fazie gazowej

Termodynamiczna skala kwasowości i zasadowości w fazie
gazowej

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The principle of ion cyclotron resonance (ICR) reported in 1930 by Lawrence et al. [9] was firstly applied in mass spectrometry by Hipple, Sommer and Thomas in 1949 [26]. Their instrument has never been commercialized due to several problems with electronics and vacuum. Next instrument constructed by Wobschall et al. in the 1960s [27] had more chance. It was modified by Llewellyn [28] in cooperation with Baldeschwieler et al. [29] and became a commercial Varian mass spectrometer in the late 1960s. Its drift cell contained three separated regions: ion source, analyser and ion collector. Important modification in ICRMS was proposed by McIver in 1970 [10a, b]. He introduced a one region trapped-ion analyzer cell and a pulsed mode of operation.

First FT-ICR experiments were carried out by Comisarow and Marshall in 1974 [11]. They also applied a one region trapped-ion analyzer cell. The pulsed mode of operation in the one region cell was combined with Fourier transform techniques in first commercial Nicolet FT-ICR mass spectrometer. From this moment the FT-ICR mass spectrometry has become more attractive and more frequently used by chemists.

Since ions may be trapped for extended periods prior to detection in an ICR cell, both, ICR and FT-ICR mass spectrometry have been used to the study of gas-phase ion-molecule reactions [1–6]. First experimental gas-phase data of sufficient precision obtained by ICRMS became available from the 1970s for the proton-transfer reactions [2, 7, 8, 10, 41–43].

Relative acidity (ΔGA) or basicity (ΔGB) determinations were based on measurements of the equilibrium constants of proton exchange between two anions (A_1^- and A_2^-) or two bases (B_1 and B_2) [7, 8, 13a). These reactions have been studied in order to determine intrinsic gas-phase acidities or basicities of compounds and to establish general gas-phase acidity/basicity scale. Presently there are a few thousands gas-phase data compiled in this scale by Lias et al. [40]. The upper limit of the GB scale is separated from the lower limit of the GA scale by ca 150 kJ/mol (Fig. 6), and thus spontaneous neutralization reactions between neutral acids and bases can not yet be observed in the gas phase.

WPROWADZENIE

Spektrometria masowa cyklotronowego rezonansu jonowego (*ion cyclotron resonance mass spectrometry* – ICRMS) jest jedną z technik, od dawna stosowaną do badania reakcji typu jon-cząsteczka (1) w fazie gazowej [1–6].



gdzie A^{\pm} i C^{\pm} oznaczają jony dodatnie lub ujemne, a B i D obojętne cząsteczki.

Tego typu reakcje obserwowano już w pierwszym spektrometrze masowym. Jednak czas życia jonów w klasycznym spektrometrze masowym jest zbyt krótki (rzędu kilku mikrosekund), aby badać reakcje jon-cząsteczka. Zasada ICR pozwala na wytwarzanie i przechowywanie jonów w czasie od kilku milisekund do nawet kilku godzin. Daje to znacznie większe prawdopodobieństwo zderzeń między jonami i obojętymi cząsteczkami niż w klasycznym spektrometrze masowym.

Jedną z najprostszych reakcji typu jon-cząsteczka w fazie gazowej jest reakcja przeniesienia protonu [7, 8]. Była ona przedmiotem zainteresowań chemików na świecie od chwili skonstruowania pierwszego spektrometru masowego ICR. Badania termodynamiczne tej reakcji pozwalają na wyznaczenie parametrów kwasowości lub zasadowości związków chemicznych w fazie gazowej, a to z kolei stanowi podstawę do zbudowania termodynamicznej skali kwasowości lub zasadowości.

Zjawisko cyklotronowego rezonansu jonowego zaobserwowano już w latach trzydziestych naszego stulecia [9]. Jednakże minęło prawie 20 lat, zanim skonstruowano pierwszy spektrometr masowy ICR, i kolejne 15–20 lat, zanim pojawiły się pierwsze spektrometry komercyjne. Przy ich konstrukcji korzystano z rozwiązań technologicznych już istniejących na rynku spektrometrów masowych (MS) i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [5]. Właściwy rozwój spektrometrii masowej ICR przypada jednak dopiero na ostatnie dwudziestolecie, kiedy to wspaniały rozwój techniki komputerowej umożliwił połączenie spektrometrii impulsowej [10] ze spektrometrią z transformacją Fouriera [11] i dał początek impulsowej spektrometrii masowej FT-ICR [12].

Ta stosunkowo młoda technika zapoczątkowana w 1973 r. przez Comisarowa i Marshalla (wówczas University of British Columbia, Vancouver, Kanada) [11] jest uważana za spektrometrię przyszłości. Jej możliwości techniczne są stale doskonalone i dzięki temu zakres jej zastosowań rozszerzył się na badania analityczne, począwszy od pomiaru mas wszystkich nuklidów aż do określenia struktury polisacharydów i oligonukleotydów oraz sekwencji aminokwasów w peptydach i białkach [13–24]. Dlatego też spektrometria masowa FT-ICR nazywana jest często spektrometrią masową z transformacją Fouriera (FT-MS) [23, 24]. Chociaż zakres jej zastosowań rośnie, spektrometrię masową FT-ICR,

podobnie jak wcześniej spektrometrię masową ICR, stosuje się stale do badania reakcji jon-cząsteczka w fazie gazowej.

Metodą konkurencyjną do spektrometrii masowej FT-ICR, pozwalającą na badanie reakcji jon-cząsteczka w fazie gazowej, jest wysokociśnieniowa spektrometria masowa (*high pressure mass spectrometry* – HPMS) szeroko stosowana w laboratorium Kebarlego (University of Atlanta, Edmonton, Kanada) [25]. Te dwie techniki narodziły się i rozwijały prawie jednocześnie. Jednak w chwili obecnej prostota i szeroki zakres zastosowań przemawia na korzyść spektrometrii masowej FT-ICR.

PODSTAWY CYKLOTRONOWEGO REZONANSU JONOWEGO (ICR)

W procesie jonizacji (np. wskutek „bombardowania” elektronami o wysokiej energii) cząsteczki substancji znajdującej się w komorze jonizacyjnej ulegają jonizacji i powstają z nich jony. Wytworzone jony o masie m i ładunku e uzyskują w wyniku zderzenia porcję energii kinetycznej $eV = 1/2mv^2$. W jednorodnym polu magnetycznym o indukcji B jony obdarzone energią kinetyczną poruszają się wewnątrz komory w płaszczyźnie prostopadłej do linii sił pola magnetycznego po torach kołowych o promieniu r z prędkością liniową v . Ich ruch opisuje równ. (2) na działającą na nie siłę Lorentza $F = Bev$, która co do wielkości równa jest przeciwdziałającej jej sile odśrodkowej $F = mv^2/r$ [1–5].

$$Bev = mv^2/r. \quad (2)$$

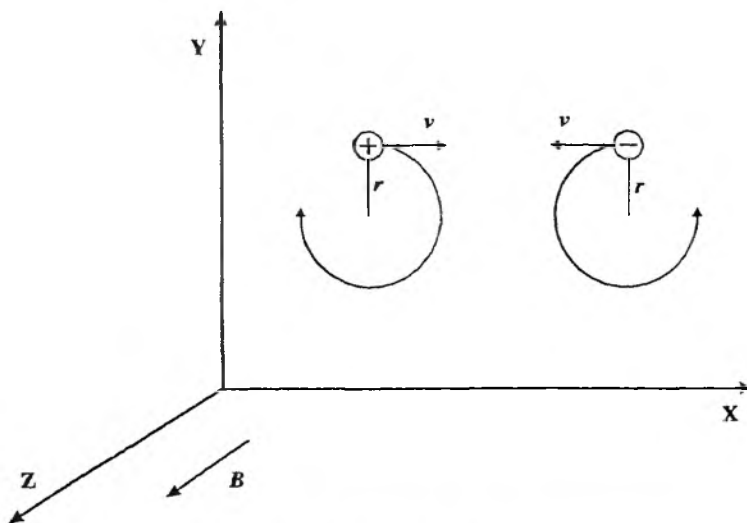
Jeśli indukcja B jest odpowiednio duża (np. $B = 1$ T), to ruch jonów odbywa się po torach kołowych o niewielkich promieniach (do jednego milimetra). Rzut tego ruchu na płaszczyznę prostopadłą do kierunku linii sił pola magnetycznego przedstawia ruch jednostajny po okręgu, przy czym jony dodatnie poruszają się po orbitach w kierunku przeciwnym niż jony ujemne (rys. 1).

Prędkość liniowa jonów poruszających się po okręgu związana jest z częstotliwością kątową ω_c (*angular frequency*) następującą zależnością: $\omega_c = v/r$. Korzystając z tej zależności równ. (2) po przekształceniu daje podstawowe równ. (3a) cyklotronowego rezonansu jonowego na częstość kątową ω_c . Równ. (3a) można wyrazić w formie (3b) na częstość orbitalną ν_c (*orbital frequency*), która powiązana jest z częstością kątową zależnością: $\omega_c = 2\pi\nu_c$.

$$\omega_c = Be/m \quad [\text{rad/s}], \quad (3a)$$

$$\nu_c = Be/2\pi m \quad [\text{Hz}]. \quad (3b)$$

Zgodnie z równaniem ICR częstość kątowa ω_c (3a) lub częstość orbitalna ν_c (3b) przy stałej indukcji pola magnetycznego B jest taka sama dla wszystkich jonów o masie m i ładunku e i nie zależy od energii kinetycznej i prędkości



Rys. 1. Ruch jonów w jednorodnym polu magnetycznym

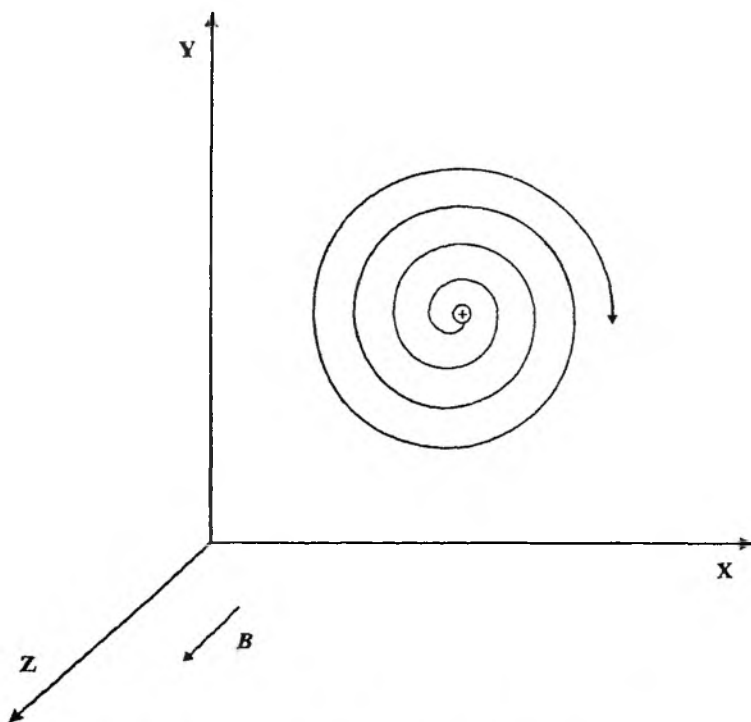
jonów. Jony o różnej energii kinetycznej mają tylko różne prędkości liniowe i różne promienie orbit. Im większa jest energia kinetyczna jonu, tym większa jest jego prędkość liniowa i większy promień orbity.

Opisane tu zjawisko ruchu jonów w jednorodnym polu magnetycznym znane było od dawna. W latach trzydziestych Lawrence et al. [9] zauważyli, że w jednorodnym polu magnetycznym jon zmuszany do ruchu po orbitach ze stałą częstością orbitalną v_c może być przyspieszany. Przyspieszenie jonu można uzyskać wtedy, gdy poddamy go działaniu pola o częstości ν , równej częstości orbitalnej v_c . W takich warunkach jon pochłania energię z pola. Jego własna energia kinetyczna rośnie, a wraz z nią rośnie promień orbity cyklotronowej r i prędkość liniowa v jonu, przy zachowaniu stałej wartości częstości orbitalnej, zwanej częstością rezonansową, $v_c = v/2\pi r$.

W idealnym przypadku, jeśli jon nie ulega zderzeniom z innymi cząsteczkami i w sposób ciągły pochłania energię z oscylującego pola elektromagnetycznego, to porusza się po spirali Archimedesesa, zataczając coraz to większe kręgi (rys. 2).

W rzeczywistości jony zderzając się z innymi cząstkami tracą część energii i ich ruch składa się z wielu spirali Archimedesesa, od jednego zderzenia do drugiego. W oscylującym polu elektromagnetycznym o częstości $\nu = v_c$ energia jonu (mimo zderzeń) stale rośnie, powodując wzrost jego prędkości liniowej. W ten sposób jon ulega przyspieszeniu. Mówimy, że jon „cyklotronuje”.

Tym samym prawom podlega ruch rozpędzonych protonów, deuteronów i ciężkich jonów w cyklotronowym akceleratorze jonowym. Stąd wzięła się nazwa – cyklotronowy rezonans jonowy. Długi czas życia jonów pozwala



Rys. 2. Ruch jonu w warunkach rezonansu cyklotronowego

na badanie reakcji jon-cząsteczka w fazie gazowej pod warunkiem, że detektor jest odpowiednio czuły i pozwala na szybką analizę zmian, wynikających z absorpcji energii o częstotliwości $\nu = \nu_c$ przez rezonujący jon.

Jeśli pole magnetyczne jest stałe, to zgodnie z równ. (3b) zmiana w sposób ciągły częstotliwości oscylatora umożliwia analizę wszystkich wchodzących w rezonans jonów. Ten sposób rejestracji widma, zwany zmiataniem częstotnością, jest najczęściej stosowany. Istnieje też drugi sposób, zwany zmiataniem polem. W tym wypadku częstotliwość oscylatora jest stała, a zmieniane jest w sposób ciągły natężenie pola magnetycznego.

Zasada cyklotronowego rezonansu jonowego po raz pierwszy została zastosowana w 1949 r. przez Hipple'a, Sommera i Thomasa [26]. Skonstruowany przez nich spektrometr nazwany „Omegatronem” i późniejsze jego udoskonalenia nie zyskały jednak akceptacji, m.in. ze względu na liczne problemy z elektroniką urządzenia, niską rozdzielczość mas, a także konieczność stosowania zbyt wysokich ciśnień.

Drugi spektrometr masowy ICR zaproponowany przez Wobschalla i wsp. w latach sześćdziesiątych [27] miał większe powodzenie. Zmodyfikowany przez Llewellyna [28] przy współpracy z zespołem Baldeschwieler [29] stał się spektrometrem komercyjnym firmy Varian, zwanym „Syrotronem”. Zarówno

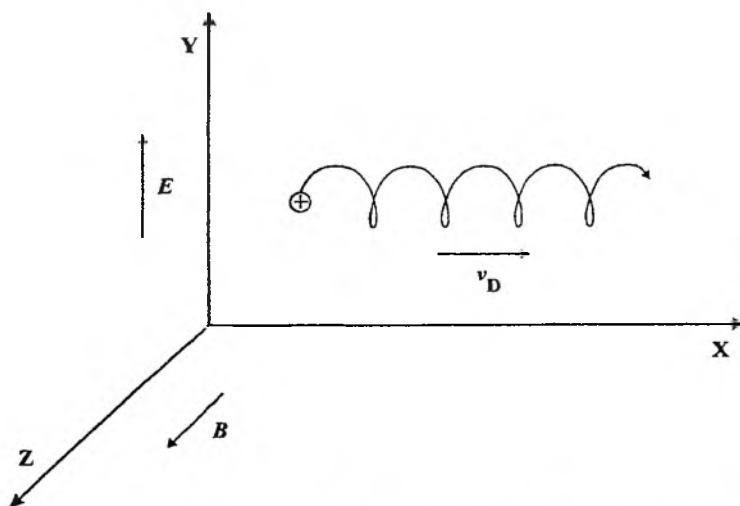
Syrotron, jak i jego późniejsze modyfikacje (ICR 9) były stosowane przez ponad 10 lat w różnych ośrodkach naukowych na świecie aż do pojawienia się spektrometrów masowych FT-ICR.

SPEKTROMETR MASOWY CYKLOTRONOWEGO REZONANSU JONOWEGO (ICRMS)

Spektrometr masowy ICR firmy Varian z lat sześćdziesiątych „Syrotron” i jego modyfikacje z lat siedemdziesiątych (ICR 9) opierały się na zjawisku „dryfu” jonów [1–5]. Zjawisko to obserwuje się wtedy, gdy na jon poruszający się po orbitach w silnym polu magnetycznym ze stałą częstością kątową ω_c podziałamy słabym polem elektrycznym, skierowanym prostopadle do pola magnetycznego (rys. 3). Pod działaniem tak skrzyżowanych pól jony wędrują wzdłuż trzeciej osi, prostopadłej do osi obu pól ze stałą prędkością „dryfu” określoną wzorem (4).

$$v_D = E/B. \quad (4)$$

Przy stałych wartościach E i B prędkość „dryfu” ma również stałą wartość. Nie zależy od masy, ładunku i energii kinetycznej jonu. Duża wartość B



Rys. 3. Dryf jonu w krzyżowym polu magnetycznym (B) i elektrycznym (E)

(ok. 1,5 T) i mała wartość E (ok. 0,2 V/cm) umożliwia utrzymanie małej wartości v_D . Dzięki temu komora spektrometru może mieć niewielkie rozmiary (długość ok. 10 cm).

Komora spektrometru ICR (*drift cell*) składa się z trzech części: źródła jonów (komory jonizacyjnej), analizatora i kolektora (rys. 21.19 w [30]). Jony

wytwarzane w komorze jonizacyjnej przez „bombardowanie” elektronami (lub na innej drodze) pod działaniem skrzyżowanych pól: magnetycznego i elektrycznego wędrują przez analizator do kolektora. Aby jony poruszające się po torach cykloidalnych nie natrafiały na ścianki analizatora, stosuje się tzw. potencjał „odpychający”. W analizie jonów dodatnich powierzchnie analizatora naładowane są dodatnio. Wszystkie jony ujemne neutralizowane są na ściankach, a jony dodatnie są odpychane i można je analizować. Zmiana biegunowości ścianek analizatora pozwala na analizę jonów ujemnych. W kolektorze jest odwrotnie; nie ma już potencjału „odpychającego”. Jony po przejściu przez analizator wpadają do kolektora i uderzają w jego ścianki. W ten sposób rejestrowany jest całkowity prąd jonowy.

Detekcja poszczególnych jonów w analizatorze polega na wprowadzaniu w rezonans kolejno wszystkich jonów. Gdy częstość oscylacji pola jest równa częstości rezonansu cyklotronowego badanego jonu, wtedy następuje absorpcja energii tego pola. Zgodnie z równ. (3b) obserwacja absorpcji energii pola przy tych częstościach, przy których występuje rezonans pozwala przypisać wszystkim „cyklotronującym” jonom wartości m/e .

Ruch jonów po torach cykloidalnych oraz umiarkowana prędkość „dryfu” jonów powodują, że rzeczywista droga, którą pokonują jony w spektrometrze masowym ICR wynosi od kilku do kilkuset metrów. Dla porównania, w tradycyjnym spektrometrze masowym rzeczywista droga jonów w komorze jonizacyjnej jest mniejsza niż 1 cm. Przebycie tak długiej drogi w spektrometrze masowym ICR zajmuje jonom kilka milisekund. W tradycyjnym spektrometrze masowym tylko kilka mikrosekund. Dzięki temu prawdopodobieństwo zderzeń jonów z cząsteczkami jest wystarczająco duże w spektrometrze ICR, aby można było badać reakcje typu jon-cząsteczka pod stosunkowo niskim ciśnieniem.

Czas „lotu” jonów w spektrometrze masowym ICR firmy Varian jest wprawdzie wystarczająco długi, aby badać szybkie reakcje jon-cząsteczka w fazie gazowej, zwłaszcza termodynamikę tych reakcji, jednak ze względu na to, że jest on stały, nie pozwala to na badania tych reakcji w funkcji czasu. Dopiero zastosowanie techniki impulsowej [10] w połączeniu z transformacją Fouriera [11] rozwiązało ten problem, a także pozwoliło na obniżenie ciśnienia w komorze spektrometru, stwarzając lepsze warunki badania reakcji jon-cząsteczka w fazie gazowej.

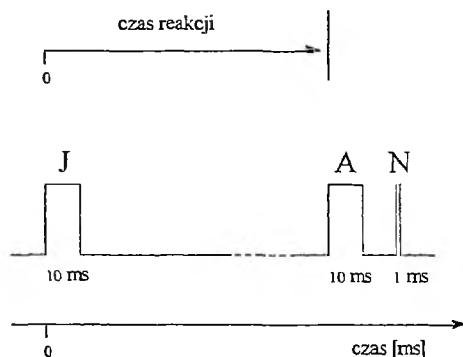
SPEKTROMETR MASOWY CYKLOTRONOWEGO REZONANSU JONOWEGO Z TRANSFORMACJĄ FOURIERA (FT-ICRMS)

Dzięki zastosowaniu techniki impulsowej komorę spektrometru masowego ICR można było zredukować do jednego obszaru (*trapped cell*) spełniającego jednocześnie rolę komory jonizacyjnej, analizatora i kolektora [1-6,

10–24]. W tych samych wymiarach, zredukowanych do rozmiarów pudełka od zapalek, cząsteczki są jonizowane, np. przez „bombardowanie” elektronami (o energii 10–70 eV), następnie wytworzone jony są wychwytywane w polu elektrycznym i magnetycznym w czasie tak dobranym, aby mogły przereagować z obojętnymi cząsteczkami i w końcu jony są analizowane.

W technice impulsowej zaproponowanej przez McIvera [10] stosuje się trzy impulsy (rys. 4). Pierwszy, krótki impuls (rzędu 10 milisekund) powoduje jonizację wszystkich cząsteczek znajdujących się w danej chwili w komorze. Ponieważ komora jest umieszczona w silnym polu magnetycznym, wytworzone jony poruszają się po torach cykloidalnych ze stałą częstością kątową. Jeśli w komorze ścianki wychwytywające naładowane są dodatnio, to poruszają się w niej tylko jony dodatnie. Jony ujemne są neutralizowane na ściankach komory. I odwrotnie, jeśli ścianki naładowane są ujemnie, to cyklotronują w komorze tylko jony ujemne. Jony dodatnie są neutralizowane na ściankach.

Czas wprowadzony pomiędzy pierwszym impulsem, powodującym jonizację cząsteczek, a drugim impulsem, powodującym detekcję jonów, jest właściwym czasem reakcji między jonami a obojętnymi cząsteczkami; może on być regulowany w zależności od wymagań eksperymentu. Dla większości reakcji



Rys. 4. Cykl impulsów: J – jonizacja, A – analiza, N – neutralizacja jonów

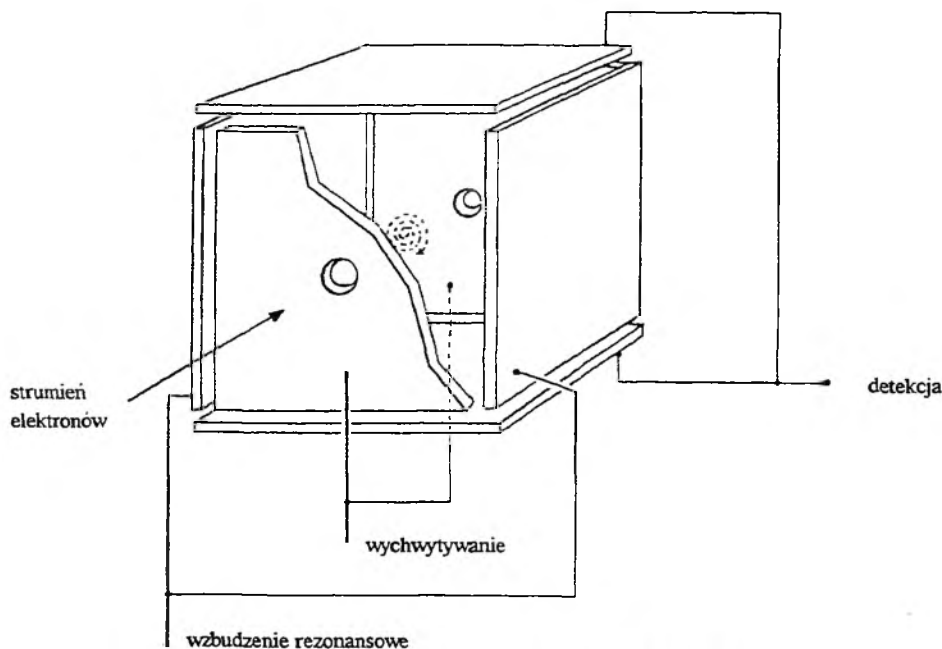
przeniesienia protonu równowaga ustala się po jednej sekundzie przy ciśnieniu 10^{-4} Pa lub po kilku sekundach przy niższym ciśnieniu 10^{-5} Pa. Jeśli występują dość znaczne zawady przestrzenne przy centrum reakcji (np. dla pochodnych *t*-butylowych lub adamantyloowych) lub istnieje możliwość wiązania protonu wewnątrz cząsteczki przez inne grupy funkcyjne (np. w tzw. gąbkach protonowych), to czas potrzebny na ustalenie się równowagi przeniesienia protonu może wynosić nawet kilkadziesiąt sekund przy ciśnieniu 10^{-5} Pa. Jeśli czas reakcji jest równy zero, wtedy obserwuje się widmo zbliżone do tradycyjnego widma masowego.

Kolejny krótki impuls (rzędu 10 milisekund) powoduje wzbudzenie i jednocześnie detekcję jonów. Włącza się wówczas oscylujące pole. Jony selek-

tywnie wchodzą w rezonans, absorbując energię z pola. Zmiany tej energii i odpowiednie „pakiety” jonów są rejestrowane przez detektor. Transformacja Fouriera mająca na celu uzyskanie końcowego sygnału w funkcji m/e jest analogiczna jak w spektroskopii FT-NMR i FT-IR.

Ostatni, najkrótszy impuls (rzędu 1 milisekundy) następuje zaraz po impulsie detekcji i powoduje neutralizację jonów. Komora jest „opróżniana” z jonów dzięki możliwości zmiany biegunowości jej ścianek.

Standardowa komora współczesnego spektrometru masowego FT-ICR ma kształt sześciangu o długości boku 1 cala (2,54 cm) [6, 11–24]. Sześciang ten ograniczony jest sześcioma, dobrze izolowanymi płytami metalowymi (rys. 5), z których każda równoległa para ma inną funkcję. Płyty prostopadłe do linii pola magnetycznego wychwytyują jedne jony, a odpychają przeciwnie naładowane (*trapping plates*). Prostopadłe do nich pary płyt to odpowiednio płyty wzbudzenia rezonansowego (*excitation plates*) i detekcji (*detector plates*).



Rys. 5. Komora spektrometru masowego FT-ICR

Komora spektrometru umieszczona jest w polu magnetycznym wytwarzanym w podobny sposób jak w spektrometrze NMR. Z komorą połączony jest system wprowadzania próbek. W spektrometrze standardowym jest to tzw. wlot gorący z regulowaną temperaturą pieców. Cały układ wyposażony jest w mierniki ciśnienia i pompy: rotacyjną do otrzymywania próżni wstępnej i dyfuzyjną lub turbomolekularną do wytwarzania próżni właściwej

(10^{-7} – 10^{-4} Pa). Część elektroniczna spektrometru obejmuje generator impulsów, generator fal radiowych, zasilacze elektryczne do płyt komory ICR i magnesów, detektor, komputer.

Liczba zbudowanych na świecie spektrometrów masowych FT-ICR z różnego typu rozwiązaniami technicznymi, idącymi za rozwojem teorii i wymaganiami eksperymentu, rośnie wykładniczo [15b]. O ile w 1981 r. było tylko kilka systemów FT-ICRMS, głównie firmy Nicolet Analytical Instruments (Madison, Wisconsin, USA), która wprowadziła na rynek pierwszy spektrometr masowy FT-ICR, o tyle w 1991 r. było ich już ponad 100. Oprócz spektrometru masowego FT-ICR firmy Nicolet na rynku dostępne są również spektrometry firmy IonSpec Corporation (Irvine, California, USA) i Spectrospin AG, oddział firmy Bruker Instruments (Zurych, Szwajcaria).

Badania nad rozszerzeniem zakresu zastosowań spektrometrii masowej FT-ICR oraz doskonaleniem rozwiązań technicznych są stale prowadzone na świecie głównie w laboratoriach uniwersyteckich Ameryki Północnej. Obejmują one nowe konstrukcje elementów głównych spektrometru masowego FT-ICR: komory ICR, systemu wprowadzania próbki i jej jonizacji, analizy i detekcji jonów, układu próżniowego, magnesu systemu zasilania elektrycznego i sterowania elektronicznego. Dotyczą również kombinacji spektrometrii masowej FT-ICR z różnego typu technikami, m.in. rezonansu wielokrotnego (MS^n), techniki laserowej i plazmowej, chromatografii gazowej i cieczonej [14–24, 31–39].

Dzięki tym udoskonaleniom najważniejszymi atrybutami współczesnej spektrometrii masowej FT-ICR, oprócz możliwości wytwarzania i przechowywania jonów w czasie, który można regulować, są: krótki czas pomiaru, duża dokładność, wysoka rozdzielczość i dość szeroki zakres analizowanych mas [13–24].

TERMODYNAMICZNE PARAMETRY KWASOWOŚCI I ZASADOWOŚCI W FAZIE GAZOWEJ

Termodynamicznym parametrem kwasowości związku obojętnego AH w fazie gazowej jest energia Gibbsa, $\Delta G_{\text{acid}}^0 = GA$ (GA – *gas acidity*), dla reakcji deprotonowania (5) kwasu AH. Silniejszy kwas ma mniejszą wartość GA [1, 2, 7, 8]. W literaturze oprócz wartości GA podaje się również wartości energii dysocjacji protonu (DPE – *dissociation proton energy*), które odpowiadają entalpii reakcji deprotonowania (5), $\Delta H_{\text{acid}}^0 = DPE$. Oba parametry GA i DPE powiązane są zależnością (6).



$$GA = DPE - T\Delta S^0 \quad (6)$$

Przez analogię, termodynamicznym parametrem zasadowości związku obojętnego B w fazie fazowej jest energia Gibbsa, $\Delta G_{\text{base}}^0 = GB$ (GB – *gas basicity*) dla reakcji deprotonowania (7) sprzężonego z zasadą B kwasu BH^+ . Większa wartość GB wskazuje na większą moc zasady [1, 2, 7, 8]. Oprócz wartości GB podaje się również wartości powinowactwa do protonu (PA – *proton affinity*), które odpowiadają entalpii reakcji deprotonowania (7) $\Delta H_{\text{base}}^0 = PA$. Parametry GB i PA powiązane są ze sobą zależnością (8).



$$GB = PA - T\Delta S^0 \quad (8)$$

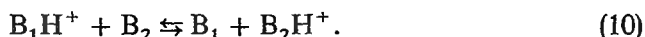
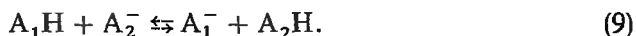
Podział na parametry kwasowości i zasadowości jest tylko formalny. Energia Gibbsa GA określa zarówno kwasowość związku AH , jak i zasadowość jonu A^- , GB natomiast określa zasadowość związku B i jednocześnie kwasowość jonu BH^+ . Wartość DPE dla kwasu AH jest równa wartości PA dla jonu A^- , a wartość PA dla zasady B jest równa wartości DPE dla jonu BH^+ . Oznacza to, że wartości parametrów kwasowości i zasadowości dla cząsteczek i jonów leżą na tej samej skali ΔG^0 (lub ΔH^0).

Reakcje (5) i (7) nie mogą być bezpośrednio badane, ponieważ są wysoce endoenergetyczne ($\Delta G^0 \gg 0$) i endotermiczne ($\Delta H^0 \gg 0$). Absolutne wartości DPE i PA można oszacować na podstawie odpowiednich pomiarów termodynamicznych. Np. DPE określa się na podstawie energii dysocjacji homolitycznej wiązania $A-H$ ($A-H \rightarrow A^\cdot + H^\cdot$), powinowactwa do elektronu rodnika A^\cdot ($A^\cdot + e \rightarrow A^-$) i energii jonizacji atomu wodoru ($H^\cdot \rightarrow H^+ + e$) [2, 8]. PA można otrzymać ze standardowych entalpii tworzenia dla zasady B, jej sprzężonego kwasu BH^+ i protonu H^+ [2, 8]. Niestety, danych tych w literaturze jest niewiele [2, 40] ze względu na dość duże błędy pomiaru. Tylko w nielicznych wypadkach (głównie dla małych cząsteczek) błąd jest mniejszy niż ± 10 kJ/mol. Błąd określenia wartości GA i GB na podstawie wartości DPE i PA jest jeszcze większy, bo zawiera dodatkowo błąd oszacowania ΔS^0 . Zmiany entropii szacuje się na podstawie odpowiednich struktur modelowych [40]. Jeśli w reakcji deprotonowania (5) lub (7) nie występują duże zmiany geometrii jonu w stosunku do cząsteczki obojętnej, to zmiany entropii łatwo można oszacować, bo są w przybliżeniu równe entropii translacyjnej wolnego protonu.

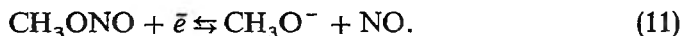
Bardziej dokładną metodą wyznaczania wartości parametrów kwasowości i zasadowości w fazie gazowej jest metoda pośrednia. W metodzie tej określa się wartości relatywne ΔGA dla kwasów lub ΔGB dla zasad. Błędy oznaczenia mogą być wówczas mniejsze niż ± 1 kJ/mol. Dla większości związków chemicznych wartości relatywne ΔGA lub ΔGB można określić za pomocą spektrometrii masowej ICR lub FT-ICR. Metodyka oznaczania jest w obu wypadkach taka sama. Obie techniki dają porównywalne wyniki dla prostych, odpowiednio lotnych związków. Dla układów bardziej skomplikowanych, gdzie potrzebne są dłuższe czasy na ustalenie się równowagi przeniesienia protonu, znacznie lepsze wyniki daje metoda FT-ICR.

BADANIA TERMODYNAMICZNE REAKCJI PRZENIESIENIA PROTONU W FAZIE GAZOWEJ

W fazie gazowej badania termodynamiczne reakcji przeniesienia protonu metodą spektrometrii masowej ICR lub FT-ICR prowadzi się odpowiednio dla reakcji (9) lub (10). Badania te umożliwiają wyznaczenie kwasowości (ΔGA) lub zasadowości relatywnych (ΔGB) dla pary kwasów A_1H i A_2H lub zasad B_1 i B_2 o zbliżonej mocy [7, 8, 13a].



Jeśli kwasy „bombardowane” strumieniem elektronów trudno tracą proton, wtedy aniony A_1^- (lub A_2^-) można wytworzyć przez zastosowanie jonizacji chemicznej. Do aparatury wprowadza się wówczas dodatkowo jeszcze jeden związek (np. azotyn metylu), który łatwo ulega jonizacji przez „bombardowanie” elektronami, dając anion o właściwościach silnie zasadowych. Azotyn metylu po jonizacji daje anion metanolanowy [reakcja (11)], który natychmiast odbiera proton od kwasu A_1H (lub A_2H) i powstaje anion A_1^- (lub A_2^-) [reakcja (12)]. Po wytworzeniu anionów A_1^- (lub A_2^-) w wyniku zderzeń z obojętnymi cząsteczkami A_2H (lub A_1H) ustala się równowaga przeniesienia protonu (9).



W spektrometrze masowym ICR lub FT-ICR kationy B_1H^+ (lub B_2H^+) powstają samoczynnie, gdy zasada B_1 (lub B_2) zawiera atomy wodoru. Jest ona wtedy źródłem protonu, który powstaje w czasie jej fragmentacji pod wpływem „bombardujących” elektronów. Wytworzony proton zderzając się z inną cząsteczką obojętnej zasady B_1 (lub B_2) tworzy jon B_1H^+ (lub B_2H^+). Gdy w aparaturze są obie zasady, wtedy po odpowiednim czasie ustala się równowaga przeniesienia protonu (10).

Jeśli żadna z zasad B_1 i B_2 nie zawiera atomów wodoru (np. CO , C_6F_6 , SO_2 , CS_2 , CCl_3CN , C_5F_5N), to do aparatury wprowadza się dodatkowy związek chemiczny, który jest odpowiednio lotny, obojętny w stosunku do badanych zasad i łatwo traci proton w wyniku fragmentacji pod wpływem „bombardujących” elektronów. Jako dodatkowe źródło protonów najczęściej stosuje się alkanany, chlorowcopochodne lub kwasy, np. $(CH_3)_2CHCH_3$, CH_3Br lub H_2S .

ΔGA dla pary kwasów A_1H i A_2H wyznacza się na podstawie pomiaru stałej równowagi K_1 dla reakcji (9). Stała ta powiązana jest z ΔGA wzorem (13).

$$\Delta GA = -RT \ln K_1. \quad (13)$$

W metodzie spektrometrii masowej ICR lub FT-ICR dla układu będącego w stanie równowagi mierzy się ciśnienia cząstkowe wprowadzonych kolejno do aparatury kwasów A_1H i A_2H oraz intensywności sygnałów pochodzących od „cyklotronujących” anionów A_1^- i A_2^- . Przy założeniu, że stosunek intensywności tych sygnałów jest równy stosunkowi stężeń (lub ciśnień) anionów, stałą równowagi reakcji (9) określa się z równ. (14), gdzie $p(A_1H)$ i $p(A_2H)$ oznaczają ciśnienia kwasów A_1H i A_2H , a $I(A_1^-)$ oraz $I(A_2^-)$ są intensywnościami sygnałów pochodzących od anionów A_1^- i A_2^- . W zależności od stosowanego miernika dla ciśnień stosuje się odpowiednie współczynniki kalibracji.

$$K_1 = \frac{p(A_2H)}{p(A_1H)} \cdot \frac{I(A_1^-)}{I(A_2^-)} \quad (14)$$

Przez analogię ΔGB [równ. (15)] dla pary zasad B_1 i B_2 określa się na podstawie pomiaru stałej równowagi K_2 dla reakcji (10). Stałą K_2 wyznacza się ze wzoru (16), gdzie $p(B_1)$ i $p(B_2)$ oznaczają ciśnienia zasad B_1 i B_2 , a $I(B_1H^+)$ i $I(B_2H^+)$ są intensywnościami sygnałów pochodzących od kationów B_1H^+ i B_2H^+ .

$$\Delta GB = -RT \ln K_2. \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{p(B_1)}{p(B_2)} \cdot \frac{I(B_2H^+)}{I(B_1H^+)}. \quad (16)$$

Spektrometria masowa ICR lub FT-ICR pozwala określić stałe równowagi zawarte w przedziale od 10^{-3} do 10^3 . Ograniczenie to wynika z możliwości stosowania maksymalnego stosunku ciśnień cząstkowych pary kwasów (lub zasad) 1:10 (lub 10:1) i pomiaru maksymalnego stosunku intensywności sygnałów dla jonów 1:100 (lub 100:1). Oznacza to, że kwasowości (lub zasadowości) relatywne można wyznaczyć zarówno dla słabych, jak i mocnych kwasów (lub zasad), ale tylko wtedy gdy kwasy (lub zasady) mają zbliżoną moc, tzn. gdy ΔGA (lub ΔGB) są zawarte w przedziale od ok. -15 do $+15$ kJ/mol.

TERMODYNAMICZNA SKALA KWASOWOŚCI I ZASADOWOŚCI W FAZIE GAZOWEJ

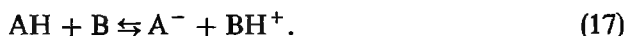
Pierwsze prace dotyczące badań ilościowych reakcji przeniesienia protonu metodą ICRMS pochodzą z lat siedemdziesiątych z trzech ośrodków naukowych w USA: McIver i Taft (University of California, Irvine) [7, 10, 41], Bowers i Aue (University of California, Santa Barbara) [2, 42], McMahan i Beauchamp (California Institute of Technology, Pasadena) [43]. W latach osiemdziesiątych oprócz nowych ośrodków naukowych w Ameryce Północnej, stosujących już metodę FT-ICRMS, powstały również ośrodki w Europie

i Azji, m.in. Houriet (Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Szwajcaria) [44], Nibbering (University of Amsterdam, Amsterdam, Holandia) [6, 17, 45], Gal i Maria (Université de Nice – Sophia Antipolis, Nice, Francja) [46], Abboud (Instituto de Quimica Fisica Rocasolano, Madrid, Hiszpania) [47], Mishima, Fujio i Tsuno (Kyushu University, Fukuoka, Japonia) [48].

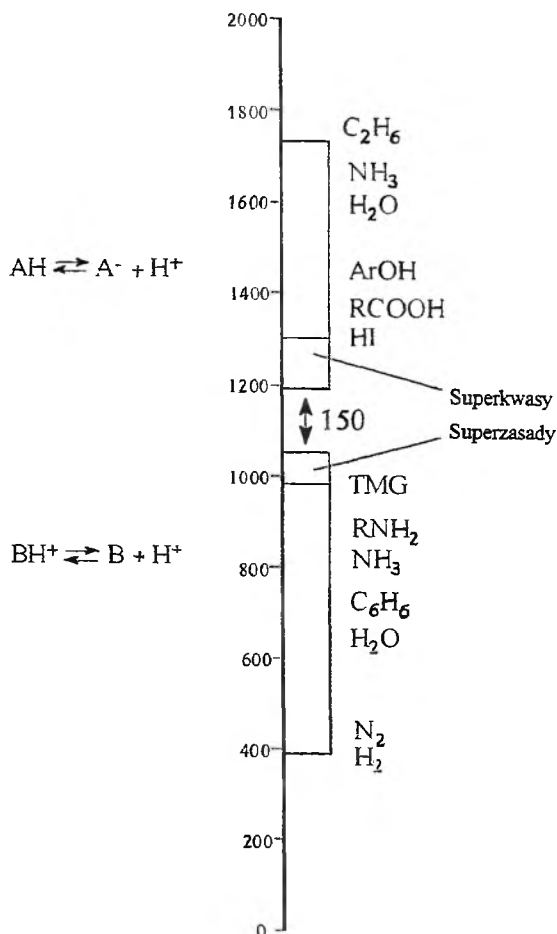
Pomiary kwasowości i zasadowości relatywnych przeprowadzone dla różnych związków chemicznych w fazie gazowej pozwoliły na zbudowanie ogólnej skali w jednostkach energii Gibbsa (GA i GB) lub entalpii (PA i DPE) w sposób następujący. Dla związków chemicznych o prostej budowie określono absolutne wartości parametrów kwasowości i zasadowości stosując metody termodynamiczne [2, 8, 40]. W skali GA jako substancję wzorcową wybrano wodę, a w skali GB amoniak. Następnie, biorąc te związki jako wzorce, określono krok po kroku kwasowości lub zasadowości dla większości związków chemicznych w pomiarach stałej równowagi K_1 lub K_2 dla reakcji (9) lub (10). Otrzymane wartości parametrów GA i GB oraz PA i DPE zostały zebrane przez Lias i wsp. [40].

Termodynamiczna skala GA dla obojętnych, jednofunkcyjnych kwasów pokrywa zakres ok. 430 kJ/mol, tj. od 1725 kJ/mol dla C_2H_6 do 1294 kJ/mol dla HI. Skala GB dla obojętnych, jednofunkcyjnych zasad jest znacznie szersza i pokrywa zakres 587 kJ/mol, tj. od 395 kJ/mol dla H_2 do 982 kJ/mol dla 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny (TMG).

W fazie gazowej skala dla obojętnych kwasów jest wyraźnie oddzielona od skali dla obojętnych zasad (rys. 6). W wodzie skale te wzajemnie się na siebie nakładają i dzięki temu można badać reakcje neutralizacji [49]. W fazie gazowej luka dzieląca kwasy od zasad jest jeszcze zbyt duża, aby można było badać termodynamikę reakcji przeniesienia protonu od cząsteczki obojętnego kwasu do zasady (17).



Badania przeprowadzone ostatnio [50] dla serii amidyn i guanidyn pozwoliły na rozszerzenie skali GB w kierunku tzw. superzasad o ok. 60 kJ/mol, a tym samym umożliwiły pomiary zasadowości dla zasad azotowych, które w roztworze wykazują bardzo silne właściwości zasadowe [51, 52]. Równoległe badania przeprowadzone dla mocnych, tzw. superkwasów [53] rozszerzyły skalę GA dla kwasów o ok. 100 kJ/mol, zmniejszając tym samym lukę dzielącą obojętne kwasy od obojętnych zasad do ok. 150 kJ/mol (rys. 6). Dopiero całkowite wypełnienie tej luki pozwoli na badanie reakcji (17) między mocnym kwasem a mocną zasadą Brönsteda. Niestety, reakcję tę trzeba będzie badać inną metodą, ponieważ w chwili obecnej rozwiązania aparaturowe spektrometru masowego ICR lub FT-ICR nie dają możliwości badania jednocześnie i kationów, i anionów.



Rys. 6. Termodynamiczna skala kwasowości i zasadowości w jednostkach energii Gibbsa (kJ/mol) dla związków chemicznych w fazie gazowej

PODSUMOWANIE

Metoda spektrometrii masowej ICR lub FT-ICR pozwala na określenie kwasowości (lub zasadowości) większości związków chemicznych w fazie gazowej, jeśli spełnione są następujące warunki. Po pierwsze, badane związki muszą wykazywać odpowiednią prężność par przy ciśnieniu mniejszym niż 10^{-4} Pa. Po drugie, muszą być znane wartości GA (lub GB) dla odpowiednich, co najmniej 3–5 kwasów (lub zasad) odniesienia o mocy zbliżonej do badanego związku. Najlepiej, jeśli kwasowości (lub zasadowości) relatywne dla pary kwasów (lub zasad) są mniejsze niż 5 kJ/mol. Błędy pomiaru są wówczas najmniejsze. Po trzecie, badane związki nie mogą ulegać żadnym reakcjom ubocznym

w warunkach pomiaru i nie dają żadnych produktów o właściwościach kwasowych lub zasadowych o mocy wyższej niż badane związki.

Z podstawami ICR i FT-ICR oraz techniką pomiaru kwasowości lub zasadowości związków chemicznych w fazie gazowej autorka zapoznała się w trzech różnych ośrodkach naukowych: w pracowni dr. R. Hourieta na Politechnice w Lozannie w Szwajcarii [54], w pracowni prof. J.-F. Gala na Uniwersytecie w Nicei we Francji [50] oraz w pracowni prof. R. W. Tafta na Uniwersytecie w Kalifornii w Irvine w USA [55].

Autorka dziękuje Prof. J.-F. Galowi i Dr. P. C. Maria (Uniwersytet w Nicei) za udostępnienie fachowej literatury, niezbędnej do napisania tego artykułu, a P. Marii Sekule za pomoc w wykonaniu rysunków.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. A. Lehman, M. M. Bursey, *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1976.
- [2] M.T. Bowers (red.), *Gas Phase Ion Chemistry*, vols. 1&2, Academic Press, New York 1979.
- [3] M. A. V. Ribeiro de Silva (red.), *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*, D. Reidel Publishing Company, 1984.
- [4] J. H. Futrell (red.), *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1986.
- [5] J. M. Farrar, W. Saunders Jr. (red.), *Techniques for the Study of Ion Molecule Reactions*, Wiley, New York 1988.
- [6] a) N. M. M. Nibbering, *Adv. Mass Spectrom.*, 1985 (Pub. 1986), 10, 417; b) N. M. M. Nibbering, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1986, 105, 245; c) N. M. M. Nibbering, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 279; d) N. M. M. Nibbering, *Analyst*, 1992, 117, 289.
- [7] a) R. W. Taft [w:] *Proton-Transfer Reactions*, E. Caldin&V. Gold (red.), Chapman&Hall, London 1975, rozdz. 2; b) R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1983, 14, 247; c) R. W. Taft, R. D. Topsom, *ibid.*, 1987, 16, 1.
- [8] J.-F. Gal, P.-C. Maria, *ibid.*, 1990, 17, 159.
- [9] a) E. O. Lawrence, N. E. Edlefsen, *Science*, 1930, 72, 376; b) E. O. Lawrence, M. S. Livingston, *Phys. Rev.*, 1932, 40, 19.
- [10] a) R. T. McIver Jr., *Rev. Sci. Instrum.*, 1970, 41, 126; b) R. T. McIver Jr., *ibid.*, 1970, 41, 555; c) R. T. McIver Jr., R. C. Dunbar, *J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1971, 7, 471; d) L. R. Hunter, R. T. McIver Jr., *Chem. Phys. Letters*, 1977, 9, 13.
- [11] a) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *ibid.*, 1974, 25, 282; b) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *ibid.*, 1974, 26, 489.
- [12] G. Parisod, T. Gäumann, *Chimia*, 1980, 34, 271.
- [13] a) M. Berthelot, J.-F. Gal, *L'actualité chimique*, 1984 (février), 19; b) J.-F. Gal, *ibid.*, 1985, 5, 15.
- [14] M. B. Comisarow, *Anal. Chim. Acta*, 1985, 178, 1.
- [15] a) A. G. Marshall, *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 316; b) A. G. Marshall, *Adv. Mass Spectrom.* 1989 11A, 651; c) A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 215A; d) A. R. Marshall, *Acc. Chem. Res.*, 1996, 9, 307; e) A. G. Marshall (red.), *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam 1996 (wydanie specjalne *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1996, 157/158).
- [16] D. H. Russell, *Mass Spectrom. Rev.*, 1986, 5, 167.

- [17] a) N. M. M. Nibbering, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1988, **24**, 1; b) N. M. M. Nibbering, *Adv. Mass Spectrom.*, 1989, **11A**, 101; c) N. M. M. Nibbering, *Trends Anal. Chem.*, 1994, **13**, 223.
- [18] a) K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1984, **60**, 11; b) K. P. Wanczek, *ibid.*, 1989, **95**, 1.
- [19] R. Houriet, *Adv. Mass Spectrom.*, 1989, **11a**, 626.
- [20] M. Buchanan, R. L. Hettich, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 245A.
- [21] C. L. Holliman, D. L. Rempel, M. L. Gross, *Mass Spectrom. Rev.*, 1994, **13**, 105.
- [22] R. Mazurkiewicz, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 265.
- [23] M. V. Buchanan (red.), *Fourier Transform Mass Spectrometry, Evolution, Innovation and Applications*, American Chemical Society Symposium Series, vol. 359, Washington, D. C. 1987.
- [24] C. L. Wilkins, A. K. Chowdhury, L. M. Nuwaysir, M. L. Coates, *Mass Spectrom. Rev.*, 1989, **8**, 67.
- [25] a) P. Kebarle [w:] *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, M. Szwarc (red.), Wiley-Interscience, New York 1972, rozdz. 2; b) P. Kebarle [w:] *Interactions Between Ion and Molecules*, P. Ausloos (red.), Plenum, New York 1975; c) P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, **28**, 445; d) P. Kebarle [w:] *Techniques for the Study of Ion Molecules Reactions*, J. M. Farrar & W. Saunders Jr. (red.), Wiley, New York 1988, rozdz. 5.
- [26] a) H. Sommer, H. A. Thomas, J. A. Hipple, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1877; b) H. Sommer, H. A. Thomas, J. A. Hipple, *ibid.*, 1951, **82**, 697.
- [27] a) D. Wobschall, J. R. Graham, D. P. Malone, *Phys. Rev.*, 1963, **131**, 1565; b) D. Wobschall, *Rev. Sci. Instrum.*, 1965, **36**, 466.
- [28] P. Llewellyn, U. S. Patent 3505517, 1970.
- [29] a) J. D. Baldeschwieler, E. W. Randall, *Acc. Chem. Res.*, 1963, **63**, 81; b) L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1062; c) J. B. Baldeschwieler, *Science*, 1968, **159**, 263.
- [30] G. W. Ewing, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej* (tłum. z ang.), PWN, Warszawa 1980, s. 415.
- [31] K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH, New York 1988.
- [32] P. Caravatti, M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.*, 1991, **26**, 514.
- [33] a) D. Lubman (red.), *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, New York 1990; b) D. P. Land, C. L. Pettiette-Hall, J. C. Hemminger, R. T. McIver Jr., *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 42.
- [34] a) D. F. Hunt, J. Shabanowitz, R. T. McIver Jr., R. L. Hunter, J. E. P. Syka, *Anal. Chem.*, 1985, **67**, 765; b) C. F. Ijames, C. L. Wilkins, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1990, **1**, 208.
- [35] a) I. J. Amster, F. W. McLafferty, M. E. Castro, D. H. Russell, R. B. Cody Jr., C. E. Brown, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **58**, 483; b) J. A. Loo, E. R. Williams, I. J. Amster, J. J. P. Furlong, B. H. Wang, F. W. McLafferty, B. T. Chait, F. H. Field, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 1882; c) C. B. Lebrilla, D. T.-S. Wang, R. L. Hunter, R. T. McIver Jr., *ibid.*, 1990, **62**, 878.
- [36] a) M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 4451; b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science*, 1985, **246**, 64; c) K. D. Henry, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.*, 1990, **25**, 490; d) S. A. Hofstadler, D. A. Laude Jr., *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 569; e) J. E. Bruce, X. Cheng, R. Bakhtiar, Q. Wu, S. A. Hofstadler, G. A. Anderson, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7839.
- [37] P. Pfaendler, G. Bodenhausen, J. Rapin, R. Houriet, T. Gaeumann, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **138**, 195.
- [38] a) L. J. de Koning, C. W. F. Kort, F. A. Pinkse, N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1989, **95**, 71; b) A. J. R. Heck, L. J. de Koning, F. A. Pinkse, N. M. M. Nibbering, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1991, **5**, 406.

- [39] a) S. Bourcier, Y. Hoppilliard, T. Kargar, *Spectra Analyse*, 1994, 178, 29; b) H. E. Audier, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 8294.
- [40] a) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984, 13, 695; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. L. Holmes, R. D. Levin, J. F. Liebman, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, Suppl. 1.
- [41] a) R. T. McIver Jr., J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6334; b) E. M. Arnett, F. M. Jones III, M. Taagepera, W. G. Henderson, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, *ibid.*, 1972, 94, 4724; c) W. G. Henderson, M. Taagepera, D. Holtz, R. T. McIver, J. L. Beauchamp, R. W. Taft, *ibid.*, 1972, 94, 4728.
- [42] a) M. T. Bowers, D. H. Aue, H. M. Webb, R. T. McIver Jr., *ibid.*, 1971, 93, 4113; b) D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *ibid.*, 1972, 94, 4726; c) D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *ibid.*, 1973, 95, 2699; d) D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *ibid.*, 6, 98, 311.
- [43] T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, *Rev. Sci. Instrum.*, 1972, 43, 509.
- [44] G. Boaud, R. Houriet, T. Gäumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2203.
- [45] a) R. A. L. Peerboom, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, J. E. Liebman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990, 1825; b) H. E. K. Matimba, A. M. Crabbendam, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 644.
- [46] a) J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Decouzon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1989, 93, 83; b) M. Decouzon, J.-F. Gal, S. Geribaldi, P.-C. Maria, M. Rouillard, *SPECTRA 2000*, 1989, 17, 51.
- [47] J.-L. M. Abboud, R. Notario, *J. Chim. Phys.*, 1992, 89, 1531.
- [48] M. Mishima, M. Fujio, Y. Tsuno, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, 1984, 14(2), 365.
- [49] A. Hulanicki, *Reactions of Acids and Bases in Analytical Chemistry*, PWN, Warszawa 1987.
- [50] a) M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, E. D. Raczyńska, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 3669; b) E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *ibid.*, 1992, 57, 5730; c) M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, E. D. Raczyńska, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1993, 7, 599; d) E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.*, 1994, 7, 725.
- [51] J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, H. Halim, H. Schwarz, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.*, 1983, 116, 3877.
- [52] a) R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1990, 38, 1214; b) R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H. W. Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G.-Z. Ji, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. Walz, *Liebigs Ann.* 1996, 1055.
- [53] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. Des Marteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047.
- [54] M. Borgarello, R. Houriet, E. D. Raczyńska, T. Drapała, *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 38.
- [55] a) R. W. Taft, E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, I. Leito, J.-F. Gal, M. Decouzon, T. Drapała, F. Anvia, *Pol. J. Chem.*, 1995, 69, 41; b) R. W. Taft, E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, I. Leito, W. Lewandowski, R. Kurg, J.-F. Gal, M. Decouzon, F. Anvia, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 355, 412.

**MECHANIZM I KINETYKA PROCESÓW
TWORZENIA
ORAZ ZANIKU EKSCYMERÓW XeCl*
W UKŁADACH Xe-RCI**

**THE MECHANISM AND KINETICS
OF FORMATION AND DECAY
OF XeCl* EXCIMERS IN Xe-RCI SYSTEMS**

Krzysztof Wojciechowski

*Katedra Chemii Fizycznej, Instytut Chemii,
Wyższa Szkoła Rolniczo-Pedagogiczna,
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

Abstract

Wstęp

Mechanizm i kinetyka procesów zaniku wzbudzenia w czystym ksenonie

Mechanizm i kinetyka procesów tworzenia ekscymerów XeCl*

Mechanizm i kinetyka zaniku ekscymerów XeCl*

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The mechanism and kinetics of decay of excited $\text{Xe}(6s[3/2]_{1,2})$ atoms formed by irradiation of pure Xe by xenon resonance light ($\lambda = 147$ nm) is presented basing on Moutard et al. [9] reaction scheme (r. (2)–(8)). The mechanism of the decay of higher xenon excited states ($6p, 6d, \dots$) produced by the electron beam is also presented (r. (9)–(14)). On this basis the mechanism and kinetics of energy transfer processes to RCl molecules in Xe-RCl system leading to XeCl(B,C) excimers is discussed. In particular the mechanism and kinetics of two- and three-body reactions of the lowest $\text{Xe}(6s[3/2]_1)$ state with chlorine donor molecules is presented. It has been shown that the two-body energy transfer reactions (19) occur with the rate constants in the range $(3.5\text{--}7) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [10, 11, 32, 33] (Tabs 1, 2). The yield of XeCl^* excimers in these reactions is in the range from 0.02 for HCl up to 1.0 for Cl_2 molecule (Tabs 1, 2). It has been shown also that at higher xenon pressures (above 20–50 Torr) with reaction (19) competes the fast three-body reaction (23), which also is a source of XeCl^* excimers [10, 11]. The rate constants of reaction (23) for a few molecules are shown in Tab. 2. They are in the range $(1\text{--}2) \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ and the yields of XeCl^* excimers produced in these reactions are from 0.19 for CCl_4 up to 0.5 for PCl_3 . It seems to be important in the construction of excimer lasers that in the case of HCl molecule, often used as a source of XeCl^* excimers, the rate constant of three-body energy transfer reaction (23) is extremely high, $k_{23} = 2.2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [10] and the yield of XeCl^* excimers in this process is equal to zero [10]. The XeCl^* excimers decay *via* fluorescence with the maximum at $\lambda = 308$ nm, for B-X transition and $\lambda = 340$ nm for C-A transition. The typical spectrum of XeCl^* excimers fluorescence is shown in Fig. 5. The fluorescence lifetime (r. (31), (32)) of XeCl^* excimers is equal to 11 and 120–130 ns, for B-X and C-A transitions, respectively [46, 58]. There is shown that the above values of XeCl^* excimers lifetimes concern excimers at the lowest vibrational level ($v = 0$) and they increase with v number (see Fig. 7) [43]. The mechanism and kinetics of collisional decay of highly vibrational XeCl(B,C) excimers with buffer gases (He, Ne, Ar, Kr) is also presented (r. (27)–(30)) [43]. The relaxed XeCl(B,C) excimers decay also in the two- and three-body quenching with Xe and RCl molecules. The mechanism and kinetics of above processes is shown (see reactions (35)–(37) and Tab. 4).

WSTĘP

Wzbudzone dimery – ekscymery typu RgX (Rg = Ar, Kr, Xe; X = F, Cl, Br) zyskały istotne znaczenie w ostatnich dwudziestu latach ze względu na ich praktyczne zastosowanie w laserach ekscymerowych [1]. Wymuszona emisja fluorescencji dimerów typu RgX*, a zwłaszcza XeCl* stała się doskonałym źródłem światła monochromatycznego w zakresie UV ($\lambda_{\text{XeCl}} = 308 \text{ nm}$) [2]. Prosta budowa, wysoka sprawność energetyczna oraz możliwości uzyskania wysokiej mocy sprawiły, że zastosowania tego typu laserów są bardzo szerokie, od laserowej fuzji termojądrowej [1, 3], poprzez urządzenia militarne (łącność satelitarna itp.), aż do szerokiego wykorzystania w fotochemii i analizie chemicznej [4]. Lasery XeCl* są również stosowane jako źródło światła wzbudzającego w laserach barwnikowych z możliwością strojenia długości fali [3].

Równocześnie z badaniami typowo fizycznymi mającymi na celu optymalizację parametrów pracy laserów ekscymerowych trwały badania mechanizmu i kinetyki tworzenia i zaniku ekscymerów w mieszaninach typu Xe-X₂ i Xe-RCl. W niniejszej pracy przedstawiony zostanie aktualny stan wiedzy dotyczący mechanizmu i kinetyki tworzenia oraz zaniku XeCl* w tych układach. Ponieważ mechanizm tych procesów jest generalnie bardzo podobny, niezależnie od rodzaju halogenu w ekscymerze RgX oraz rodzaju atomu gazu szlachetnego, Rg, poniższe rozważania, choć ograniczone tylko do procesów tworzenia i zaniku ekscymerów XeCl* w układach Xe-RCl(Cl₂) w dużej mierze odnoszą się także do innych ekscymerów typu RgX, szczególnie w odniesieniu do mechanizmu tych procesów.

MECHANIZM I KINETYKA PROCESÓW ZANIKU WZBUDZENIA W CZYSTYM KSENONIE

Procesy tworzenia ekscymerów XeCl* w mieszaninach Xe-RCl zachodzą zawsze, niezależnie od sposobu wzbudzenia. W technice laserowej wzbudzenie następuje najczęściej poprzez wyładowanie elektryczne lub napromienianie wiązką elektronów o wysokiej energii [1–3]. Pierwotna energia dostarczana w ten sposób do układu Xe-RCl absorbowana jest głównie przez ksenon będący w dużym nadmiarze w stosunku do cząsteczek RCl, bowiem stężenie domieszki molekularnej nie przekracza zwykle kilku procent [1–3]. Procesy zaniku wzbudzenia w czystym ksenonie mają więc duży wpływ na kinetykę tworzenia ekscymerów XeCl*. Z tego powodu, zanim te ostatnie zostaną przedstawione, konieczne jest przynajmniej skrótowe omówienie mechanizmu i kinetyki procesów absorpcji i zaniku energii w czystym ksenonie. Procesy te, badane intensywnie od ponad dwudziestu lat, są złożone, szczególnie w wypadku nieselektywnego wzbudzenia gazu strumieniem wysokoenergetycznych elektronów. Szczegółowe ich omówienie znaleźć można w pracach o charakterze mono-

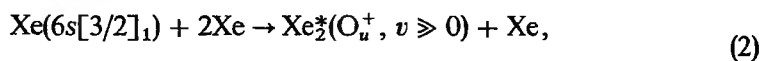
graficznym [5–8]. Dalej przedstawiony zostanie bardziej szczegółowo jedynie mechanizm zaniku najniższych stanów wzbudzonych Xe(6s), tzn. stanu rezonansowego $6s[3/2]_1$ ($E = 8,44$ eV) i metastabilnego $6s[3/2]_2$ ($E = 8,38$ eV) na podstawie najnowszych i, jak się wydaje, najbardziej wiarygodnych wyników badań Moutarda i wsp. [9]. W znacznie bardziej skróconej formie przedstawiony zostanie natomiast mechanizm zaniku wyższych stanów wzbudzonych ksenonu.

Oba stany wzbudzone Xe(6s) znikają w procesach zderzeniowych z udziałem atomów Xe. Oba stany wzbudzone Xe(6s) ($6s[3/2]_1$ i $6s[3/2]_2$ wg notacji Racah lub 3P_1 i 3P_2 wg notacji Russella–Saundersa) powinny być metastabilne ze względu na zakaz przejścia tryplet-singlet (${}^3P_{1,2} \rightarrow {}^1S_0$). W wypadku cięższych atomów gazów szlachetnych (Ar, Kr, Xe) ulega on znacznemu złagodzeniu w wyniku sprzężenia orbitalnego (l) i spinowego (s) momentu pędu. Obowiązuje jedynie reguła wyboru sprzężonej liczby kwantowej J , $\Delta J = \pm 1$ (wg notacji Russella–Saundersa) [5, 9]. W notacji Racah $J = K \pm 1/2$, gdzie liczba kwantowa $K = J' + 1$ jest dopuszczalną kombinacją orbitalnego momentu pędu wzbudzonego elektronu l i wypadkowej liczby kwantowej rdzenia [5, 9]. W związku z tym wzbudzone atomy Xe($6s[3/2]_2$) są metastabilne, znikają jedynie na drodze zderzeniowej lub poprzez dyfuzję, a stany rezonansowe Xe($6s[3/2]_1$) znikają na drodze radiacyjnej:

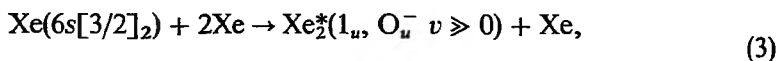


Ze względu na zjawisko „uwięzienia” promieniowania efektywna stała szybkości tego procesu ($P > 10$ Tr) jest bardzo niska, $k_1 = 5 \pm 1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ [5, 10, 11], mimo że naturalny czas życia izolowanego atomu Xe($6s[3/2]_1$) wynosi 3,46 ns [12].

Moutard i wsp. [9] wykazali, że populacja stanów rezonansowych $6s[3/2]_1$ i metastabilnych $6s[3/2]_2$ ulega zmniejszeniu dzięki dwu- i trójcząsteczkowym procesom zderzeniowym prowadzonym do utworzenia dimerów $\text{Xe}_2^*(\text{O}_u^+)$ i $\text{Xe}_2^*(1_u, \text{O}_u^-)$ wzbudzonych do wysokich poziomów oscylacyjnych:

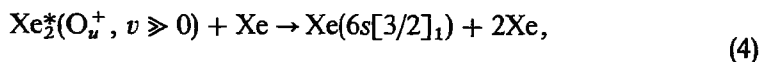


$$k_2 = 1,4 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1},$$

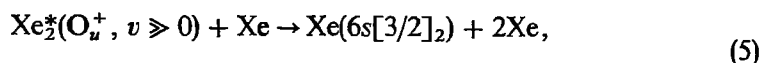


$$k_3 = 2,4 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1},$$

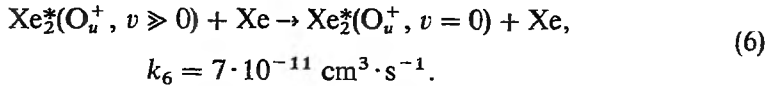
które następnie znikają na drodze zderzeniowej w reakcjach (4)–(6):



$$k_4 = 5,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1},$$

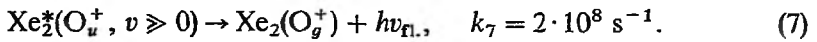


$$k_5 = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1},$$



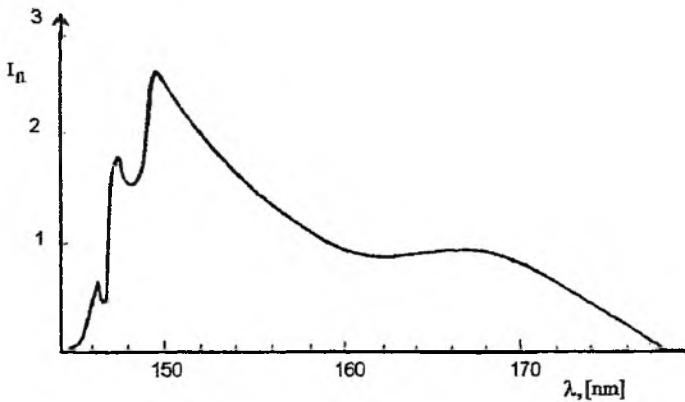
Reakcja (4) prowadzi do dysocjacji $\text{Xe}_2^*(\text{O}_u^+, v \gg 0)$ z odtworzeniem wzbudzonych atomów rezonansowych $6s[3/2]_1$. Ekscymery $\text{Xe}_2^*(\text{O}_u^+, v \gg 0)$, tracąc energię oscylacyjną, mogą przejść do niewiążącego stanu $\text{Xe}_2^*(1_g^+, \text{O}_g^-)$ dysocjującego do atomów $\text{Xe}(6s[3/2]_2)$ (reakcja (5)). Ekscymery $\text{Xe}_2^*(\text{O}_u^+, v \gg 0)$ mogą także ulegać zderzeniowej dezaktywacji do najniższego poziomu oscylacyjnego $v = 0$ (reakcja (6)).

Z procesami zderzeniowymi dezaktywacji konkuruje proces radiacyjnego zaniku ekscymerów $\text{Xe}_2^*(\text{O}_u^+, v \gg 0)$, z emisją światła w zakresie I i II kontinuum fluorescencji (tj. 150–220 nm):



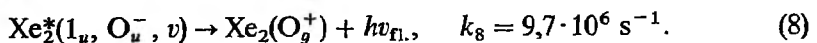
Typowy przykład widma fluorescencji Xe w zakresie VUV przedstawiono na rys. 1.

Zgodnie więc z przedstawionymi reakcjami zanik rezonansowych stanów $6s[3/2]_1$ prowadzi zawsze do pojawienia się w układzie pewnej liczby meta-



Rys. 1. Widmo fluorescencji Xe_2 w VUV przy $P(\text{Xe}) = 20 \text{ Tr}$. I kontinuum fluorescencji rozciąga się w granicach od 147 do 160 nm (maksimum przy $\lambda = 152 \text{ nm}$). II kontinuum rozciąga się w granicach od około 160 do $\geq 180 \text{ nm}$ (maksimum II kontinuum znajduje się przy $\lambda = 165 \text{ nm}$); na podstawie pracy: Janssens i wsp. [17]

stabilnych atomów $6s[3/2]_2$, które z kolei biorą udział w trójcząsteczkowej reakcji (3) z utworzeniem długożyciowych ($\tau = 100 \text{ ns}$ [13–15]) ekscymerów $\text{Xe}_2^*(1_u, \text{O}_u^-, v)$, zanikających poprzez fluorescencję w I i II kontinuum:

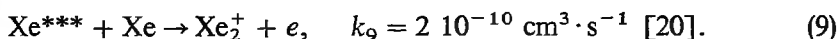


Dimery $\text{Xe}_2(\text{O}_g^+)$ w stanie podstawowym dysocjują następnie na dwa atomy Xe. Wyznaczone przez Moutarda i wsp. [9] stałe szybkości tych procesów zamieszczono w schemacie reakcji. Badania prowadzone przez Moutarda

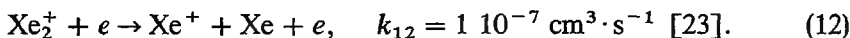
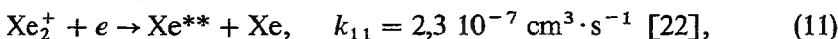
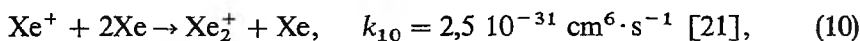
i wsp. [16] oraz Wiemego i wsp. [17] wykazały, że według podobnego mechanizmu zanikają też rezonansowe atomy $\text{Ar}(4s[3/2]_1)$ i $\text{Kr}(5s[3/2]_1)$.

W warunkach, kiedy ksenon wzbudzany jest impulsami elektronów o gęstości 20 A/cm^2 i czasie trwania $1 \mu\text{s}$, a więc w taki sposób, jaki w przybliżeniu stosowany jest w laserach ekscymerowych XeX^* , 55% absorbowanej energii elektronów prowadzi do wytworzenia jonów Xe^+ , 6% do wzbudzenia Xe do najniższych stanów $\text{Xe}^*(6s)$, a 9% do wyższych stanów wzbudzonych $\text{Xe}^{**}(6p, 6d, \dots)$ [18]. Pozostała energia rozpraszana jest przez elektrony podwzbudzeniowe, których średnia energia wynosi $6,6 \text{ eV}$ [19].

Znaczna część zaabsorbowanej w ksenonie energii prowadzi więc do tworzenia jonów Xe^+ . Ponadto, równolegle, dwucząsteczkowe zderzenia wysoko wzbudzonych atomów Xe prowadzą do jonizacji Penninga, w której tworzą się jony Xe_2^+ :



Jony Xe^+ i Xe_2^+ uczestniczą w reakcjach typu jon-atom i jon-elektron:



W czystym ksenonie jony ulegają ostatecznie zobojętnieniu w reakcji (11), tworząc populację wzbudzonych atomów Xe. W mieszaninach Xe-RCl konkurują z nimi reakcje typu jon-cząsteczka prowadzące także do tworzenia ekscymerów XeCl^* . W odniesieniu do układów typu Xe- X_2 czy Xe-RCl, brak jest jednak, jak dotychczas, ilościowych badań tych procesów. Obszerne omówienie mechanizmu i kinetyki tych procesów, w odniesieniu do innych układów typu Xe-M, zawiera praca Jówki [8].

Niezależnie jednak od faktu tworzenia się ekscymerów XeCl^* w reakcjach typu jon-cząsteczka należy zwrócić uwagę, że znaczna część jonów Xe_2^+ w szybkiej reakcji (11) zwiększa populację wysoko wzbudzonych atomów Xe^{**} . Dotyczy to zwłaszcza układów Xe-RCl wzbudzanych urządzeniami (np. akceleratorami) o dużej gęstości strumienia elektronów [6, 7].

Wysoko wzbudzone atomy Xe($6p, 6d$ itd.) w czystym ksenonie zanikają, podobnie jak stany $6s$, na drodze radiacyjnej oraz procesach zderzeniowych prowadzących do tworzenia wysoko wzbudzonych dimerów Xe_2^{**} . W odróżnieniu jednak od stanu $6s[3/2]_1$, który w przejściu radiacyjnym powraca do stanu podstawowego, wyższe stany wzbudzone Xe($6p, 6d$ itd.), w związku z zakazem kwantowym ($\Delta l \neq 2$), przechodzą jedynie do stanów o niższej energii (np. $6p \rightarrow 6s$), najczęściej jest to sąsiedni stan o niższej energii [5].

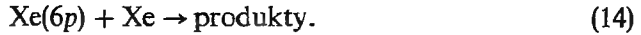
Dotychczas stosunkowo dokładnie zbadano jedynie mechanizm i kinetykę zaniku wzbudzonych stanów Xe($6p$), szczególnie dzięki pracom Keto i wsp. [12, 24], Setsera i wsp. [25, 26] oraz Alforda i wsp. [27]. Badania te pozwoliły

również na wyznaczenie radiacyjnych czasów życia tych stanów (reakcja 13):



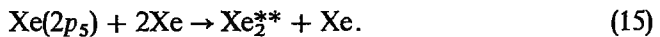
Zgodnie z nimi średni czas życia stanów 6p wynosi 30 ± 5 ns, stanów 7p zaś jest dłuższy i wynosi od 65 aż do 200 ns.

Wysoko wzbudzone stany Xe(6p) zanikają nie tylko na drodze radiacyjnej (r. (13)), ale również w procesie zderzeniowym (14):



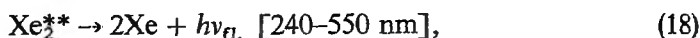
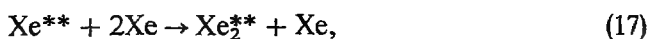
Dla większości stanów wzbudzonych Xe(6p), z wyjątkiem stanu $2p_5$, stałe szybkości dwucząsteczkowej dezaktywacji są rzędu $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Stała szybkości zderzeniowego zaniku stanu $2p_5$ jest równa $k_{14} = 5,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a więc prawie dwudziestokrotnie niższa od odpowiednich stałych szybkości dla pozostałych stanów wzbudzonych 6p [12, 19, 24]. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że zderzeniowa dezaktywacja wzbudzonych atomów Xe(6p) prowadzi głównie do najbliższego energetycznie stanu 6p. W wypadku stanu $2p_5$ $[(1/2)_0]$ jego przejście do sąsiedniego stanu $2p_6$ $[(3/2)_2]$ jest bardzo utrudnione ze względu na kwantowe reguły wyboru. Ponadto, energia separacji, $\Delta E = 927 \text{ cm}^{-1}$ (0,115 eV) tych stanów jest najwyższa w obrębie grupy stanów 6p.

Badania prowadzone przez Alforda [27] oraz Inouego i wsp. [25] wykazały, że dezaktywacja zderzeniowa atomów Xe(6p) prowadzi głównie do przejść w obrębie grupy stanów Xe(6p). Jak widać, dezaktywacja zderzeniowa wzbudzonych atomów Xe(6p) prowadzi praktycznie jedynie do przejść do najbliższych niższych poziomów wzbudzenia, w tym również 6s'. Tak więc dwucząsteczkowe procesy zderzeniowe powodują jedynie ilościowe zmiany w populacji poszczególnych stanów wzbudzonych, nie powodują natomiast ich całkowitej dezaktywacji lub tworzenia wzbudzonych dimerów Xe₂*. Dimery takie powinny tworzyć się w reakcjach trójcząsteczkowych. W dostępnej literaturze brak jest jednak danych na ten temat dla stanów 6p. Jedynie Bowering i Keto [12] wyznaczyli stałą szybkości takiej reakcji dla atomów Xe($2p_5$) ($k_{15} = 6,5 \pm 0,6 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$):



Badania prowadzone metodą radiolizy impulsowej (wzbudzanie Xe wiązką elektronów o energiach od 0,35 do 1,2 MeV) wykazały natomiast, że średnia wartość stałej szybkości k_{15} dla całej populacji wysoko wzbudzonych atomów Xe** wynosi $1,6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [28, 29]. Efektem procesów zaniku wzbudzenia w takich warunkach jest pojawienie się w ksenonie kontinuum fluorescencji w zakresie powyżej 240 nm z maksimum intensywności przy $\lambda = 270$ nm. Kontinuum to rozciąga się aż do 550 nm [30]. Procesy prowadzące zaś do fluorescencji w tym zakresie widma Xe₂* można przedstawić następująco:





gdzie Xe^{**} oznacza populację wszystkich wyższych stanów wzbudzenia elektronowego Xe, tzn. od $\text{Xe}(6p)$ aż do $\text{Xe}(6d)$, a Xe_2^{**} oznacza populację wszystkich wzbudzonych dimerów Xe_2^{**} tworzących się w warunkach radiolizy impulsowej w reakcjach typu (17).

MECHANIZM I KINETYKA PROCESÓW TWORZENIA EKSCYMERÓW XeCl^*

Jak już wspomiano w poprzednim rozdziale, ekscymery XeCl^* tworzą się w mieszaninach Xe-Cl_2 i Xe-RCl w wyniku wzbudzania ich różnymi metodami. Mogą to być metody wyładowania elektrycznego w mieszaninie gazowej (elektrodowe lub bezelektrodowe, np. mikrofalowe) [31–34] lub metody fotochemiczne – napromienianie światłem rezonansowej lampy ksenonowej ($\lambda = 147 \text{ nm}$) [5, 10, 11]. Najczęściej jednak mieszaniny Xe-Cl_2 lub Xe-RCl wzbudzone są za pomocą strumienia wysokoenergetycznych elektronów (ang. *e-beam*) [1, 6]. Pierwotna energia dostarczana do układu absorbowana jest przez ksenon, a ekscymery XeCl^* tworzą się w konkurencyjnych w stosunku do procesów zachodzących w czystym ksenonie procesach przeniesienia energii od wzbudzonych atomów Xe do cząsteczki Cl_2 lub RCl . W zależności od stosowanej metody wzbudzenia gazu głównym lub jedynym donorem energii są metastabilne atomy $\text{Xe}(6s[3/2]_2)$ ($E = 8,34 \text{ eV}$), jak w stosowanej przez Setsera i wsp. [31–34] metodzie mikrofalowego „wzbudzania w przepływie” (ang. *flowing afterglow*) lub, jak w wypadku stosowanej przez autora metody fotolizy sensybilizowanej, rezonansowe atomy $\text{Xe}(6s[3/2]_1)$ [5, 10, 11]. Jak będzie to wykazane w dalszej części pracy, mechanizm i kinetyka tworzenia się ekscymerów XeCl^* zarówno w wyniku przeniesienia energii od atomów $\text{Xe}(6s[3/2]_2)$, jak i $\text{Xe}(6s[3/2]_1)$ są w zasadzie identyczne, co, jak się wydaje, związane jest głównie z bardzo zbliżoną energią obu najniższych wzbudzonych stanów Xe (odpowiednio 8,38 i 8,44 eV). Inne metody dostarczania energii do układu Xe-RCl , takie jak γ -radioliza lub napromienianie wysokoenergetycznymi elektronami, prowadzą do utworzenia populacji wysoko wzbudzonych atomów $\text{Xe}(6s', 6p, 6p', 6d)$ o energiach od 9,44 aż do 11,4 eV [6, 7, 28, 29]. Wszystkie te stany wzbudzone uczestniczą w procesach przenoszenia energii do cząsteczek RCl i także prowadzą do tworzenia ekscymerów XeCl^* . Jak wskazują na to, nieliczne jeszcze, badania w tym zakresie, mechanizm tych procesów jest taki sam jak w wypadku najniższych stanów wzbudzonych $\text{Xe}(6s)$, inna jest natomiast ich kinetyka [35–37]. Przytaczane dalej dane dotyczyć będą głównie procesów przenoszenia energii od najniższych stanów wzbudzonych $\text{Xe}(6s)$, które należą do najlepiej poznanych.

Prowadzone przez Setsera i wsp. [31–34] pod koniec lat siedemdziesiątych badania doprowadziły do wyznaczenia stałych szybkości dwucząsteczkowej reakcji przeniesienia wzbudzenia od atomów Xe(6s[3/2]₂) do szeregu cząsteczek zawierających atomy Cl:

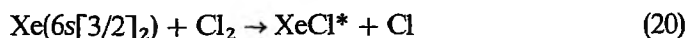


Jednocześnie okazało się, że jednym z produktów reakcji (19) są ekscymery XeCl*. W tab. 1 zebrano dane kinetyczne reakcji (19) dla kilku wybranych cząsteczek. Podane w tab. 1 wartości wydajności ekscymerów Γ_{XeCl} obarczone

Tabela 1. Stałe szybkości reakcji (19)–(25) przeniesienia wzbudzenia od atomów Xe(6s[3/2]₂) do cząsteczek RCl oraz wydajności tworzenia ekscymerów XeCl* w tych reakcjach [32, 33]

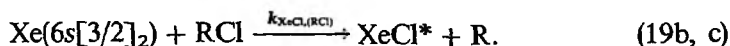
M	$k_{19} \cdot 10^{10}$ cm ³ · s ⁻¹	$k_{(19b+19c)} \cdot 10^{10}$ cm ³ · s ⁻¹	I_B/I_C	$k_{19b} \cdot 10^{11}$ cm ³ · s ⁻¹	$k_{19c} \cdot 10^{11}$ cm ³ · s ⁻¹	Γ_{XeCl}
Cl ₂	72	72	17	45,3	26,7	1,0
HCl	56	< 0,1	—	—	—	< 0,02
SOCl ₂	58	20	15	12	8	0,34
SO ₂ Cl ₂	60	64	11	3,35	3,05	≈ 0,11
SCl ₂	≈ 52	22	12	12	10	≈ 0,42
S ₂ Cl ₂	49	17	13	9,6	7,4	0,35
PCl ₃	46	5	6	1,88	3,12	0,10
COCl ₂	≈ 49	12	13	6,78	5,22	≈ 0,24
CCl ₄	63	15	15	9	6	0,24

są błędem rzędu 20% związanym ze sposobem, w jaki wartości te wyznaczano. Zastosowana przez Setsera i wsp. [31, 32] metoda wyznaczania Γ_{XeCl} oparta była bowiem na porównaniu intensywności fluorescencji dla danej cząsteczki z intensywnością fluorescencji dla układu Xe-Cl₂, w którym ekscymery XeCl* powstają w reakcji



z przyjętą wydajnością $\Gamma_{\text{XeCl}} = 1,0$, co oznacza, że każda reakcja Xe(6s[3/2]₂) z cząsteczką Cl₂ prowadzi do utworzenia ekscymeru XeCl*.

W mieszaninie Xe-RCl reakcja przenoszenia energii od Xe(6s[3/2]₂) do cząsteczek-donorów Cl (RCl) prowadzi tylko częściowo do tworzenia ekscymerów XeCl*:



W reakcjach (19) i (20) stężenie Xe(6s[3/2]₂) jest takie samo, a więc przy dostatecznie małych stężeniach [RCl] i [Cl₂] stała szybkości reakcji (19b, c)

będzie równa:

$$k_{19b,c} = k_{XeCl,(RCl)} = k_{XeCl,(Cl_2)} (I_{XeCl,(RCl)} / I_{XeCl,(Cl_2)}) ([Cl_2] / [RCl]), \quad (21)$$

gdzie $I_{XeCl,(RCl)}$ i $I_{XeCl,(Cl_2)}$ oznaczają całkowite intensywności fluorescencji $XeCl^*$.

Wydajności tworzenia ekscymerów $XeCl^*$ (Γ_{XeCl}^{RCl}) wyznaczano jako stosunek stałej szybkości reakcji (19b, c) do całkowitej stałej szybkości reakcji przeniesienia wzbudzenia od $Xe(6s[3/2]_2)$ do cząsteczki RCl:

$$\Gamma_{XeCl} = k_{19b,c} / (k_{19a} + k_{19(b+c)}). \quad (22)$$

Powstające w wyniku przeniesienia wzbudzenia (reakcja (19)) ekscymery $XeCl^*$ tworzą mieszaninę trzech stanów: $XeCl(B)$, $XeCl(C)$ i $XeCl(D)$ [38], przy czym wydajność tworzenia stanu $XeCl(D)$ jest bardzo mała w porównaniu z wydajnościami stanów $XeCl(B)$ i $XeCl(C)$, które, jak wskazują na to dane zamieszczone w tab. 1, tworzą się z porównywalnymi wydajnościami. Wydajność tworzenia $XeCl(B)$ jest przy tym na ogół większa od wydajności tworzenia $XeCl(C)$. Stosunek stałych szybkości k_{19b}/k_{19c} wynosi od 1,2 do 1,8. Jedynie w wypadku PCl_3 jest mniejszy i wynosi 0,6.

Badania procesów przenoszenia wzbudzenia w układach Xe-RCl metodą fotolizy sensybilizowanej wykazały, że reakcja (19) dotyczy także rezonansowych atomów $Xe(6s[3/2]_1)$, a stałe szybkości tej reakcji oraz odpowiednie wydajności tworzenia $XeCl^*$ dla różnych cząsteczek RCl (tab. 2) są bardzo podobne lub identyczne jak dla atomów $Xe(6s[3/2]_2)$ (tab. 1) [5, 10, 11]. Reakcja (19) nie jest jednak jedyną, w której powstają ekscymery $XeCl^*$. Wykazano bowiem, że istotny jest udział w tym procesie „przyspieszonej” reakcji trójcząsteczkowej [5, 10, 11]:



W tab. 2 podano wyznaczone dla kilku cząsteczek typu RCl stałe szybkości tej reakcji oraz wydajności tworzonych w niej ekscymerów $XeCl(B, C)$. Jak widać z danych zamieszczonych w tab. 2, stałe szybkości reakcji (23) są

Tabela 2. Dwu- (r. (19), (25)) i trójcząsteczkowe (r. (23)) stałe szybkości przenoszenia wzbudzenia od rezonansowych atomów $Xe(6s[3/2]_1)$ do cząsteczek RCl wraz z wydajnościami tworzenia $XeCl^*$ w tych reakcjach

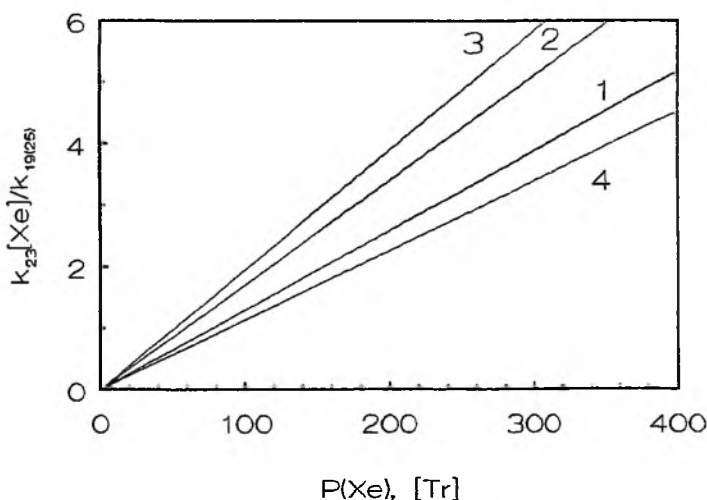
RCl	$k_{19} \cdot 10^{10}$ $cm^3 \cdot s^{-1}$	Γ_{19}	$k_{23} \cdot 10^{28}$ $cm^6 \cdot s^{-1}$	Γ_{23}
HCl	5,6 ^a	0,03 ^b	22 ± 2 ^b	0 ^b
CCl ₄	6,0 ^b	0,24 ^c	2,1 ± 0,2 ^b	0,19 ± 0,02 ^b
SOCl ₂	4,0 ^d	0,34 ^c	1,6 ± 0,2 ^d	0,42 ± 0,04 ^d
S ₂ Cl ₂	3,5 ^d	0,35 ^c	1,9 ± 0,2 ^d	0,39 ± 0,05 ^d
PCl ₃	4,4 ^d	0,10 ^c	2,7 ± 0,2 ^d	0,5 ± 0,1 ^d

^a – Klots i wsp. [32, 33]; ^b – Wojciechowski i wsp. [10]; ^c – przyjęto wartość Γ_{21} otrzymaną dla atomów $Xe(6s[3/2]_2)$; ^d – Wojciechowski i wsp. [11]

bardzo wysokie, przynajmniej o dwa rzędy wielkości większe, w porównaniu do innych typowych reakcji trójcząsteczkowych przebiegających w fazie gazowej w układach Rg-M [5]. Wydajności tworzenia XeCl* w reakcji (23) są natomiast zbliżone do tych, jakie uzyskano dla reakcji (19). Wyjątkiem od tej reguły jest jedynie układ Xe-HCl, gdzie wydajność tworzenia XeCl* w reakcji (23) jest równa zero lub przynajmniej dużo mniejsza od i tak bardzo małej wartości $\Gamma_{\text{XeCl}} = 0,03$ dla reakcji (19) [10]. W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że tak niska wydajność tworzenia XeCl* w tym układzie jest wynikiem wysokiej trwałości wiązania H—Cl ($E_{\text{H-Cl}} = 4,43$ eV). W związku z tym reakcja (19) prowadząca do tworzenia XeCl* jest nieznacznie endotermiczna ($\Delta H = 0,05$ eV) [5, 10].

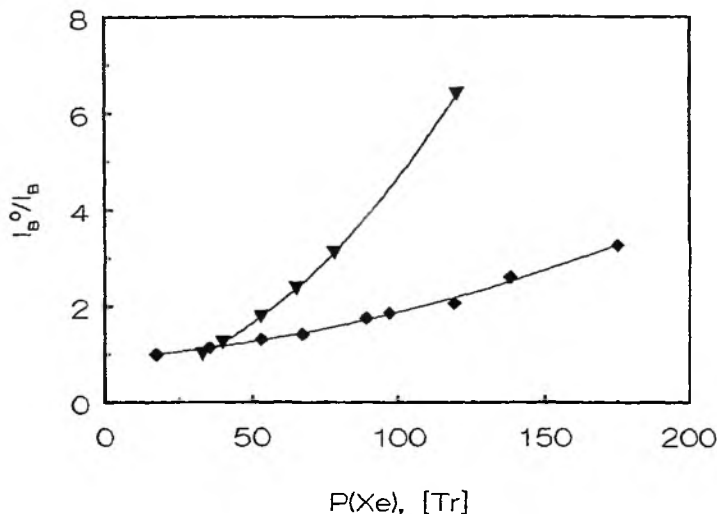
W tab. 2 przytoczono dane kinetyczne jedynie dla kilku cząsteczek typu RCl, ale w podobny sposób, a więc z udziałem „przyspieszonej” reakcji trójcząsteczkowej, przebiegają procesy tworzenia XeCl w innych układach Xe-RCl. Dowodzą tego szersze badania reakcji (23), w których stwierdzono jej znaczny udział w procesie przeniesienia energii od atomów Xe($6s[3/2]_1$) niezależnie od rodzaju cząsteczki (w sumie dla piętnastu cząsteczek) [5]. Udział ten rośnie liniowo z ciśnieniem ksenonu, co przedstawiono na rys. 2 w postaci zależności stosunku k_{23}/k_{19} w funkcji ciśnienia ksenonu. Jak widać na tym rysunku, już przy $P(\text{Xe}) = 100$ Tr wynosi od 1,5 do 2.

Efektom takiego właśnie mechanizmu tworzenia ekscymerów XeCl*, ze znacznym udziałem reakcji trójcząsteczkowej (23), jest liniowy wzrost ilości tworzonych ekscymerów ze wzrostem ciśnienia ksenonu. Jedynie w wypadku HCl wzrost ciśnienia ksenonu powoduje efekt odwrotny, tzn. znaczny spadek stężenia ekscymerów XeCl ze wzrostem ciśnienia Xe. Wynika to z faktu



Rys. 2. Zależności $k_{23}[\text{Xe}]/k_{19(25)} = f(P(\text{Xe}))$ dla: 1 — SOCl_2 ; 2 — S_2Cl_2 ; 3 — PCl_3 i 4 — CCl_4

nietworzenia się ekscymerów XeCl w reakcji trójcząsteczkowej (23) przy jednocześnie bardzo dużej wartości stałej $k_{23} = 2,2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Widocznym efektem tego jest obserwowany doświadczalnie szybki spadek intensywności fluorescencji XeCl mierzonej w maksimum przejścia B-X (308 nm). Przykładową zależność $I_{B-X} = f(P(\text{Xe}))$ dla układu Xe-HCl przedstawiono na rys. 3, na którym dla porównania przedstawiono także analogiczną zależność dla układu Xe- CCl_4 . Przedstawione na rys. 3 zależności pokazują, że w układzie Xe-HCl intensywność fluorescencji już dla ciśnień Xe powyżej 100 Tr staje się bardzo

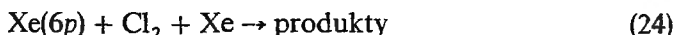


Rys. 3. Zależności $I_B^0/I_B = f(P(\text{Xe}))$ dla: ∇ - HCl ($P = 0,11$ Tr); \blacklozenge - CCl_4 ($P = 0,13$ Tr)

mała, w układzie Xe- CCl_4 natomiast jeszcze przy ciśnieniach powyżej 200 Tr obserwuje się mierzalną fluorescencję XeCl*. W podobny sposób zmienia się także ta zależność ($I_{B-X} = f(P(\text{Xe}))$) w innych badanych układach Xe-RCl [5, 10, 11]. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę, że przedstawione na rys. 3 zależności są wynikiem nie tylko konkurencji reakcji (19) i (23), ale także innych, zachodzących w układach Xe-RCl procesów zaniku atomów Xe(6s) oraz ekscymerów XeCl*.

W układach Xe-RCl wzbudzanych nieselektywnie, np. strumieniem wysokoenergetycznych elektronów lub promieniowaniem γ , procesy tworzenia ekscymerów XeCl* w wyniku przeniesienia wzbudzenia przebiegają bardzo podobnie jak dla stanów Xe(6s). Dotyczy to także reakcji trójcząsteczkowej (23). Ostatnie badania autora i wsp. [5, 37] wykazały, że i w wypadku wyższych stanów wzbudzonych szybkość reakcji (23) jest rzędu $(1-9) \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Badania te dotyczyły co prawda jedynie fluoro- i chlorofluoropochodnych metanu, ale należy się spodziewać, że przedstawiony uprzednio mechanizm przenoszenia wzbudzenia elektronowego dotyczy wszystkich układów Rg-M,

a więc także cząsteczek typu RCl. Dowodzą tego także wcześniejsze badania Bruce'a i wsp. [39], wykazujące, że w układzie Xe-Cl₂ stałe szybkości reakcji



wynoszą $k_{24} = 3,5 \cdot 10^{-28}$, $1,4 \cdot 10^{-28}$ i $1,8 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, odpowiednio dla atomów Xe(6p[1/2]₀), Xe(6p[3/2]₂) i Xe(6p[3/2]₀).

W warunkach radiolizy należy się również spodziewać wyższych stałych szybkości dwucząsteczkowej reakcji (19), chociażby ze względu na znacznie wyższą w porównaniu ze stanami Xe(6s) energię stanów wzbudzonych Xe(6p) i wyższych (np. dla stanu Xe(6p[1/2]₁) wynosi ona 9,58 eV). Potwierdzają te przypuszczenia ostatnie badania kinetyki dwucząsteczkowego przenoszenia wzbudzenia w warunkach radiolizy impulsowej (napromienianie elektronami o energii 350 keV), gdzie dla wielu cząsteczek stałe szybkości k_{19} przekraczały wartość $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. W tab. 3 przytoczono uzyskane przez autora i wsp. [36, 37] dane kinetyczne dla tej reakcji. We wszystkich wypadkach stałe szybkości k_{19} uzyskane w warunkach radiolizy są znacznie wyższe w porównaniu z odpowiednimi wartościami k_{19} dla Xe(6s), czasami nawet są one ponad czterokrotnie wyższe, jak np. w wypadku H₂S [36]. Należy się spodziewać, że również wydajności tworzenia ekscymerów XeCl* w warunkach radiolizy będą znacznie wyższe w porównaniu z odpowiednimi wartościami Γ_{XeCl} dla atomów Xe(6s). W dostępnej literaturze dane takie zarówno dla stanów Xe(6s), jak

Tabela 3. Stałe szybkości przenoszenia wzbudzenia w układach Xe-M dla wyższych stanów wzbudzonych otrzymane metodą radiolizy impulsowej

M	$k_{19} \cdot 10^{10}$ Xe(6s[3/2] ₂) (cm ³ · s ⁻¹)	$k_{19} \cdot 10^{10}$ Xe(6p, 5d itd.) (cm ³ · s ⁻¹)	Γ_{XeCl} Xe(6p, 5d itd.)
CH ₄	3,2 ^d	12,5 ± 0,9 ^a	—
CH ₃ Cl	—	28,4 ± 1,3 ^a	—
CH ₂ Cl ₂	—	11,1 ± 0,7 ^a	—
CHCl ₃	—	11,5 ± 0,8 ^a	—
Cl ₂	7,2 ^d	14,6 ^e	1,0 ^e
HCl	5,6 ^d	14,6 ^e	0,8 ^e
CCl ₄	6,3 ^d	7,5 ^e X ^b	0,7 ^e
SOCl ₂	5,8 ^d	X ^b	—
H ₂ S	7 ^d	31 ± 2 ^a	—
NH ₃	≈ 9 ^f	53 ± 2 ^a	—
H ₂ O	—	—	—
CH ₂ F ₂	4,1	10,3 ± 0,5 ^c	—
CHFCl ₂	—	23 ± 2 ^c	—

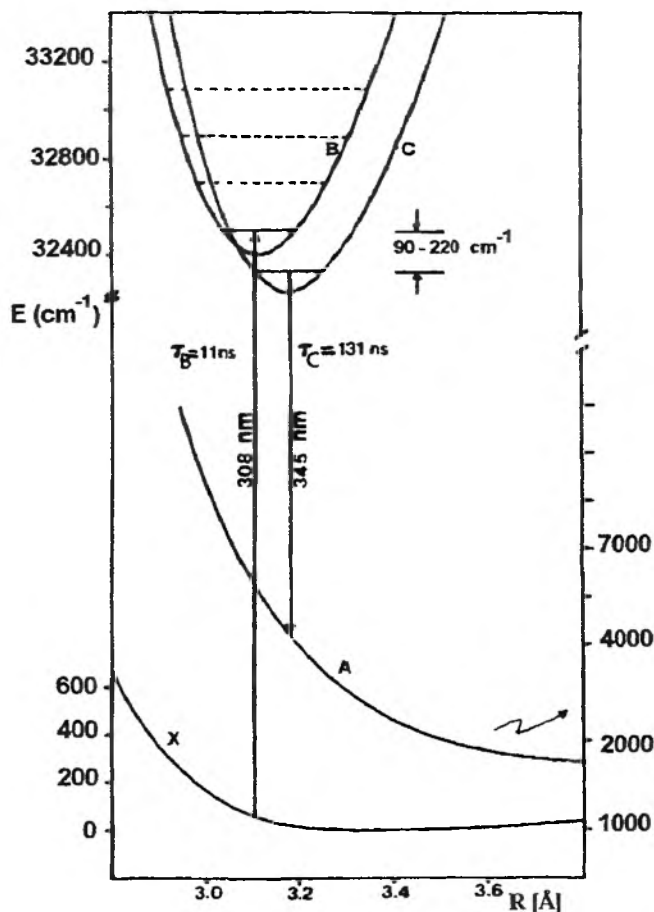
^a — wg [36]; ^b — dane autora, nie publikowane; ^c — wg [37];
^d — wg [31–34]; ^e — wg [63] (dane dla atomów Xe(6p[1/2]₀));
^f — wartość szacunkowa na podstawie danych Velazco i wsp. [31–32] dla Kr(5s[3/2]₂) i Ar(4s[3/2]₂)

i wyższych, dostępne są jedynie dla cząsteczek HCl i CCl₄ (zob. tab. 2 i 3). W obu wypadkach zaobserwować można znaczny wzrost Γ_{XeCl} w wypadku CCl₄ od 0,24 dla Xe(6s) [34] do 0,7 dla Xe(6p[1/2]₀) [40]. Ku i Setser wykazali ponadto, że wydajności tworzenia XeCl* dla różnych stanów Xe(6p) istotnie się różnią [40]. W wypadku stanu Xe(6p[1/2]₀) o energii 9,93 eV $\Gamma_{\text{XeCl}} = 0,7$, dla stanu Xe(6p[3/2]₂) ($E = 9,82$ eV), $\Gamma_{\text{XeCl}} = 0,6$, a dla stanu Xe(6p[5/2]₂) ($E = 9,72$ eV) Γ_{XeCl} wynosi tylko 0,35. Podobne zmiany w wartościach Γ_{XeCl} Ku i Setser [40] znaleźli w wypadku HCl i NF₃ (Γ_{XeF}). W warunkach radiolizy, a więc nieselektywnego wzbudzenia atomów Rg, należy się spodziewać wyższych wydajności tworzenia XeCl* będących wypadkową wartością dla wszystkich stanów Xe(6p, 6d itp.) uczestniczących w tym procesie. Jak na razie dane takie uzyskane metodami radiolizy nie są jednak dostępne.

Przedstawione wyniki badań mechanizmu i kinetyki procesów przeniesienia wzbudzenia w układach Xe-RCl wskazują na duże znaczenie czystości stosowanych gazów. Niewielkie ilości domieszki innych cząsteczek mogą bowiem konkurować z RCl w procesie przeniesienia wzbudzenia, zmniejszając wydajność tworzenia XeCl*. Uzyskane ostatnio dane na temat kinetyki przeniesienia wzbudzenia do takich cząsteczek, jak H₂S czy H₂O (tab. 3) wskazują, że w warunkach radiolizy impulsowej dwucząsteczkowe stałe szybkości przeniesienia wzbudzenia (r. (19)) dla tych cząsteczek są od 2 do 5 razy wyższe niż odpowiednie stałe dla cząsteczek typu RCl [36]. Szczególnie groźne mogą tu być domieszki H₂O, trudne do usunięcia ze ścianek komory reakcyjnej, niezależnie od tego, czy jest to komora szklana, czy też metalowa [5].

MECHANIZM I KINETYKA ZANIKU EKSCYMERÓW XeCl*

Przedstawiony mechanizm tworzenia ekscymerów XeCl* wskazuje, że w procesach przenoszenia energii wzbudzenia elektronowego od atomów Xe(6s) powstają głównie dimery XeCl wzbudzone do stanu B i C oraz z niewielką wydajnością do stanu D. W związku z tym widmo fluorescencji XeCl* charakteryzuje się trzema maksimumami odpowiadającymi przejściami z odpowiedniego stanu wzbudzonego do niewiążącego stanu XeCl(A) lub stanu podstawowego XeCl(X) posiadającego niewielkie minimum na krzywej energii potencjalnej $V = f(r)$ (por. rys. 4). Najmniej intensywne jest przejście D-X i w rozważaniach na temat mechanizmu fluorescencji XeCl* jest najczęściej pomijane [38, 41–46]. Stan D nie został pokazany także na rys. 4. Na rys. 5 przedstawiono typowe widma fluorescencji XeCl* otrzymane przez Setsera i wsp. [44] dla układu Xe-Cl₂. Charakteryzuje się ono występowaniem trzech maksimumów fluorescencji; dla przejścia D-X przy $\lambda_{\text{max.}} = 235,8$ nm (nie pokazane na rys. 5); przejścia B-X dla $\lambda_{\text{max.}} = 308$ nm, przejścia C-A dla $\lambda_{\text{max.}} = 340\text{--}350$ nm oraz przejścia B-A, którego widmo fluorescencji pokrywa się



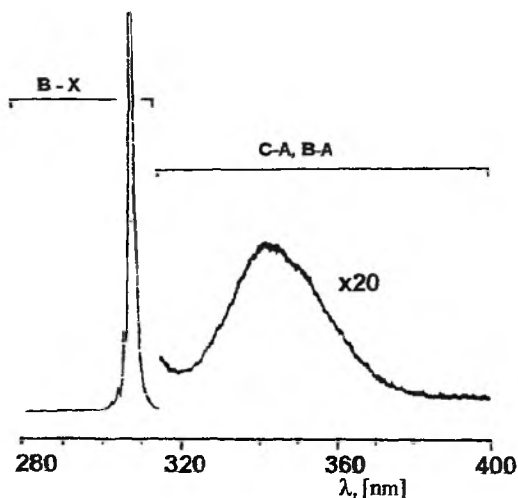
Rys. 4. Diagram energii potencjalnej dla stanów XeCl; X – stan podstawowy, A, B i C oparty na danych Dreilinga i wsp. [43], Tamagake i wsp. [48], Sur i wsp. [49]

z widmem przejścia C-A. Podobne widma fluorescencji XeCl* uzyskiwane były także przez autora w fotolizie sensybilizowanej układów Xe-RCI [5, 10, 11].

Reakcję tworzenia XeCl* należy więc przedstawić następująco:



Na podstawie wyznaczonego stosunku intensywności fluorescencji XeCl(B) – I_B i XeCl(C) – I_C możliwe było obliczenie stałych szybkości reakcji 19b i 19c. Wartości tych stałych dla wybranych cząsteczek przedstawiono w tab. 1.



Rys. 5. Widmo fluorescencji XeCl^* dla mieszaniny Xe/Cl_2 ($P(\text{Xe}) = 0,12$ Tr i $P(\text{Cl}_2) = 0,02$ Tr w gazie buforowym – argonie ($P = 3200$ Tr)) otrzymane przez Yu i Horiguchi [45]

W widmie fluorescencji XeCl^* przedstawionym na rys. 5 najbardziej intensywne jest przejście $B-X$ leżące pomiędzy ≈ 220 a 312 nm. Charakteryzuje się ono ostrym maksimum dla $\lambda = 308$ nm, a początek jego krótkofalowej części widoczny jest wyraźnie przy niskich ciśnieniach całkowitych. Jest on ściśle związany z energią wiązania $\text{R}-\text{Cl}$. Setser i wsp. [33] wykazali, że krótkofalowa granica widma fluorescencji XeCl^* może być wykorzystana do wyznaczenia maksymalnej wartości energii wiązania $\text{R}-\text{Cl}$ (D_0^{\max})

$$D_0^{\max}(\text{R}-\text{Cl}) = E(\text{Xe}^*) + nRT - E_{\lambda_{\min}} \quad (26)$$

W równaniu tym $E(\text{Xe}^*)$ oznacza energię wzbudzonego stanu Xe ($8,38$ eV dla $\text{Xe}(6s[3/2]_2)$; $n = 5/2$ dla cząsteczek dwuatomowych lub liniowych trójatomowych i $n = 3$ dla cząsteczek wieloatomowych). Ponadto przyjęto, że energia aktywacji w tym wypadku może być zaniedbana. Obliczone w ten sposób energie wiązań $\text{C}-\text{Cl}$ są w bardzo dobrej zgodności z literaturowymi wyznaczonymi innymi metodami [33].

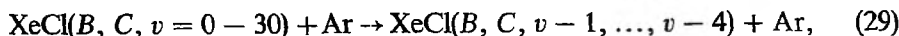
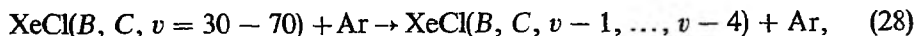
Widma fluorescencji XeCl^* przy niskich ciśnieniach Xe charakteryzują się licznymi, wyraźnymi pasmami oscylacyjnymi. Setser i wsp. [43, 44, 47] wykazali, że jest to związane z powstawaniem dimerów $\text{XeCl}(B)$ i $\text{XeCl}(C)$ w wysokich stanach oscylacyjnych związanych z dużym nadmiarem energii w reakcjach przekazywania wzbudzenia od atomów $\text{Xe}(6s[3/2]_{1,2})$ do cząsteczek RCl . Ponadto, fluorescencja w zakresie 312 – 460 nm zawiera pewien udział przejść ($B-A$). Wraz ze wzrostem ciśnienia ksenonu lub innego gazu szlachetnego, np. argonu, oscylacje zanikają, a krótko- i długofalowa część widma przejścia $B-X$ przesuwa się w kierunku maksimum przy $\lambda = 308$ nm. Dla przejścia $C-A$ ten-

dencja do utraty struktury oscylacyjnej wraz ze wzrostem ciśnienia jest jeszcze większa. Przy wysokich ciśnieniach maksimum przejścia *C-A* położone jest przy $\lambda = 340$ nm. Badania widm fluorescencji ekscymerów XeCl* pozwoliły na określenie parametrów krzywych energii potencjalnej dla odpowiednich stanów spektroskopowych [43, 48, 49]. Przedstawione one zostały na rys. 3.

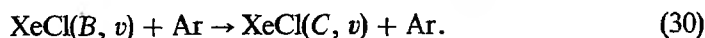
Potencjał stanu podstawowego *X* wykazuje niewielkie minimum $281 \text{ cm}^{-1} + (0,035 \text{ eV})$ przy $R_e = 0,323$ nm, natomiast stan *A* ma minimum $130 \text{ cm}^{-1} (0,016 \text{ eV})$ przy $R_e = 0,41$ nm. Z badań zależności stosunku intensywności przejść *B-X* i *C-A* (I_{BX}/I_{CA}) od temperatury wynika, że stan *C* leży o $220 \pm 40 (0,027 \pm 0,005 \text{ eV})$ [50] lub $128 \pm 35 \text{ cm}^{-1} (0,016 \pm 0,004 \text{ eV})$ [47] poniżej stanu *B*. Przeprowadzone przez Jouveta i wsp. [51] bezpośrednie pomiary spektroskopowe wykazały, że stan *B* leży $90 \pm 2 \text{ cm}^{-1} (0,011 \text{ eV})$ powyżej stanu *C*. Quinones i Setser [53] w trakcie badań kinetyki zaniku ekscymerów XeCl(*B, C*) różnicę energii ΔE_{B-C} określili na $98 \pm 30 \text{ cm}^{-1} (0,012 \pm 0,004 \text{ eV})$.

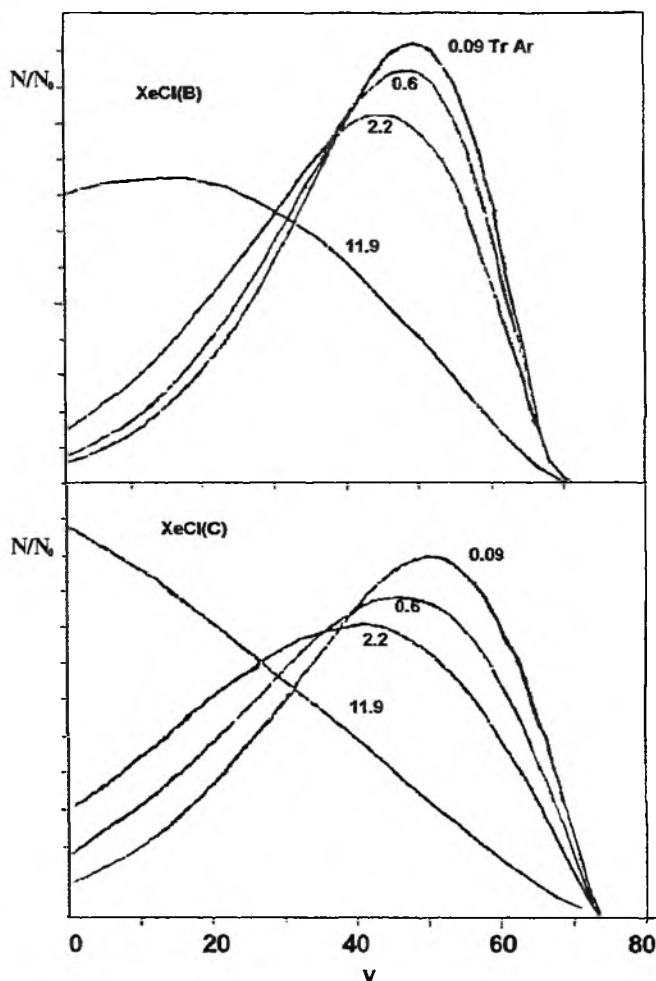
Jak już wspomniano, znaczny nadmiar energii w reakcjach wzbudzonych atomów Xe($6s[3/2]_{1,2}$) z cząsteczkami RCl powoduje, że ekscymery XeCl(*B*) i XeCl(*C*) powstają w wysoko wzbudzonych stanach oscylacyjnych, a rozkład populacji wzbudzonych oscylacyjnie ekscymerów XeCl(*B*) i XeCl(*C*) w znacznym stopniu zależy od rodzaju cząsteczki RCl [43, 44, 48]. Przeprowadzone przez Dreilinga i Setsera [43] badania wykazały, że w wypadku Cl₂ i CCl₄ pierwotny rozkład populacji stanów oscylacyjnych wykazuje maksimum przy $v = 80-120$ i $40-60$, odpowiednio dla Cl₂ i CCl₄. Dla wyższych wartości v obserwowany jest szybki spadek populacji stanów wzbudzonych. Maksymalna wartość v wynosi 100 dla Cl₂ i 50 dla CCl₄. W układzie Xe-CCl₄ około 80% całej populacji ekscymerów XeCl(*B, C*) osiąga średnie wartości poziomu wzbudzenia oscylacyjnego, $v = 3-70$. Na rys. 6 pokazano przykładowy rozkład populacji wzbudzonych oscylacyjnie ekscymerów XeCl(*B*) i XeCl(*C*), otrzymany przez Dreilinga i Setsera [43].

Przedstawione na rys. 6 zależności $N_v = f(v)$ dla różnych ciśnień gazu buforowego (argonu) wskazują na szybką zderzeniową relaksację wzbudzonych oscylacyjnie ekscymerów XeCl. Wyznaczone przez Dreilinga i Setsera [43] stałe szybkości zderzeniowej relaksacji wzbudzenia oscylacyjnego XeCl w reakcjach:



wynoszą odpowiednio, $k_{27} = 20-35 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{28} = 13-25 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, i $k_{29} = 4,5-13 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Jednocześnie ze zderzeniową relaksacją wzbudzonych oscylacyjnie ekscymerów XeCl(*B, C*) do niższych stanów oscylacyjnych zachodzi proces zderzeniowego przejścia stanu *B* w stan *C*:





Rys. 6. Rozkład populacji oscylacyjnie wzbudzonych stanów XeCl(B) i XeCl(C) otrzymany na podstawie widm fluorescencyjnych układu Xe/CCl₄ ($P(\text{CCl}_4) = 0,03 \text{ Tr}$) przy różnych ciśnieniach Ar (wg Dreilinga i wsp. [43]). Liczby przy krzywych – ciśnienie Ar w Tr, v – poziom oscylacyjny, N/N_0 – gęstość prawdopodobieństwa

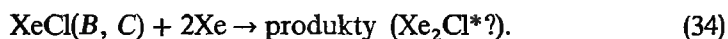
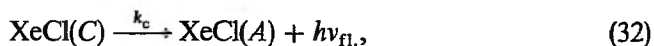
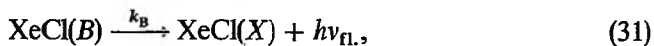
Również i w tym wypadku szybkość reakcji (30) zależy od poziomu energii oscylacyjnej v . Dla $v = 70\text{--}130$ $k_{30} = 15 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, dla średnich wartości $v = 30\text{--}70$ wynosi $k_{30} = 11\text{--}15 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a dla najniższych $v = 0\text{--}30$, $k_{30} = 3\text{--}11 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [43].

W wypadku cięższych gazów szlachetnych stosowanych jako moderatory procesy przenoszenia wzbudzenia i relaksacji (reakcje (27)–(30)) przebiegają szybciej niż w argonie. Przeprowadzone przez Dreilinga i Setsera [43] obliczenia symulacyjne wykazały, że już dla ciśnienia ksenonu około 5 Tr większa część populacji XeCl(B) w trakcie emisji fluorescencji jest zrelaksowana zderzeniowo do najniższych poziomów oscylacyjnych $v < 10$. Należy się więc spo-

dziewać, że dla ciśnień ksenonu powyżej 5 Tr ekscymery XeCl(B) będą zanikały na drodze fluorescencji głównie z najniższych stanów wzbudzenia oscylacyjnego $v = 0-5$, jak to widać na rys. 6.

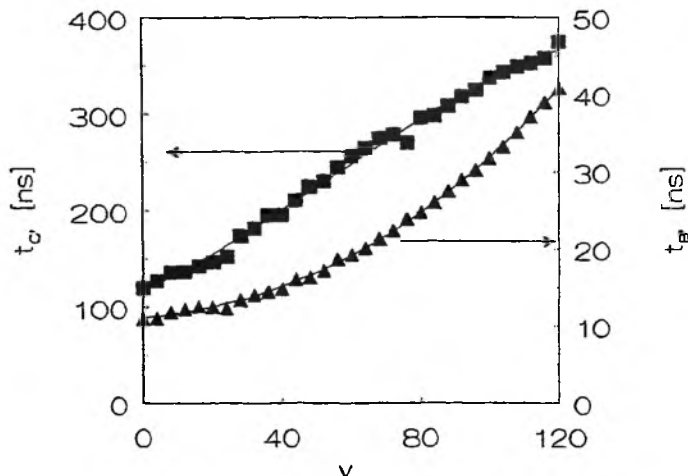
Jednocześnie z badaniami widm fluorescencyjnych ekscymerów XeCl, których celem było uzyskanie informacji na temat ich właściwości spektroskopowych, prowadzono intensywne badania nad kinetyką ich zaniku radiacyjnego i relaksacji zderzeniowej. W badaniach tych stosowano wiele metod otrzymywania ekscymerów XeCl(B, C), w tym reakcje chemiczne między metastabilnymi i rezonansowymi atomami Xe* i cząsteczkami RCl [32, 33, 45, 53, 54], wyładowania elektryczne w mieszaninach Xe-RCl [44, 47, 51] i radiolizę impulsową z zastosowaniem akceleratora elektronów [55]. W ostatnich latach do metod tych włączona została laserowa fotoliza dwufotonowa (tzw. LAR), pozwalająca na selektywne wzbudzenie określonych stanów atomowych, np. Xe, jak i cząsteczkowych, np. XeCl(B, C) [52, 56, 57]. Ze względu na obszerność materiału badawczego dalej przedstawione zostaną jedynie najnowsze i, jak się wydaje, najbardziej wiarygodne wyniki tych badań.

Badania kinetyki zaniku ekscymerów XeCl(B, C) prowadzone od wielu lat, a oparte głównie na analizie kinetycznej otrzymanych metodą spektroskopii kinetycznej zależności $I_{fl.} = f(t)$ wykazały, że ekscymery XeCl w stanie B oraz C zanikają zarówno na drodze radiacyjnej, jak i w dwu- i trójcząsteczkowych procesach zderzeniowych:



Wyznaczony przez Inouego i Setsera [46] oraz Haya [58] czas życia XeCl(B) wynosi $\tau_B = 11,2 \pm 0,2$ ns, natomiast dla XeCl(C) jest on równy $\tau_C = 131 \pm 10$ ns [46] lub 120 ns [58]. Podane czasy życia stanów B i C dotyczą ekscymerów w najniższych stanach wzbudzenia oscylacyjnego. Badania prowadzone przez Dreilinga i Setsera [43] wykazały bowiem, że czasy życia tych stanów istotnie zależą od poziomu wzbudzenia oscylacyjnego. Na podstawie danych liczbowych Dreilinga i Setsera [43] na rys. 7 przedstawiono odpowiednie zależności τ_B i τ_C od poziomu wzbudzenia oscylacyjnego. Zależności $\tau_B(\tau_C) = f(v)$ wskazują na istotny wzrost radiacyjnego czasu życia ekscymerów XeCl(B) i XeCl(C) wraz ze wzrostem poziomu wzbudzenia oscylacyjnego. Dla ekscymerów XeCl(B) τ_B rośnie od 11 ns dla $v = 0$ do 20 ns dla $v = 64$, a dla ekscymerów XeCl(C) odpowiednio od $\tau_C = 120$ ns do 265 ns.

Zgodnie z przedstawionym uprzednio schematem reakcji zaniku XeCl(B, C) biorą w nich udział także dwu- i trójcząsteczkowe procesy zderzeniowe. Wyznaczone przez Quinonesa i Setsera [52] stałe szybkości reakcji dwu- i trójcząsteczkowego zderzeniowego zaniku XeCl(B, C) wynoszą odpo-



Rys. 7. Zależności czasów życia stanów wzbudzonych $\text{XeCl}(B)$ (τ_B) i $\text{XeCl}(C)$ (τ_C) w funkcji poziomu wzbudzenia oscylacyjnego ($\tau_B = f(\nu)$ i $\tau_C = f(\nu)$) wg Dreilinga i Setsera [43]: \blacktriangle – $\text{XeCl}(B)$; \blacksquare – $\text{XeCl}(C)$

wiednio $k_{33} = 5 \pm 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i $k_{34} = (13 \pm 4) \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ i są w dobrej zgodności z danymi Lorentsa [59] ($k_{33} = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i $k_{34} = 1,3 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$) oraz LeCalve [60] ($k_{34} = 1,5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że produktami reakcji (33) i (34) mogą być nie tylko ekscymery $\text{XeCl}(X, A)$, które następnie dysocjują, ale także wzbudzone tryмеры Xe_2Cl^* . W przypadku reakcji trójcząsteczkowej (34) wydaje się, że jedynym produktem tej reakcji są właśnie tryмеры Xe_2Cl^* . Świadczą o tym uzyskane przez Quinonesa i Setsera [52] dane kinetyczne dla podobnej reakcji, w której jeden z atomów Xe zastąpiony został innym gazem szlachetnym:



Dla reakcji tej wyznaczano stałą szybkości na podstawie kinetyki zaniku $\text{XeCl}(B, C)$, jak i szybkości tworzenia wzbudzonych trymerów Xe_2Cl^* . W obu wypadkach w granicach błędu uzyskiwano te same wartości $k_{35} = (14 \pm 2) \cdot 10^{-31}$, $(9,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-31}$, $(6,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-31}$, $(3,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, odpowiednio dla $\text{Rg} = \text{Kr}, \text{Ar}, \text{Ne}$ i He [52]. Dowodzi to, że atomy Rg pełnią w tej reakcji jedynie funkcję moderatora stabilizującego Xe_2Cl^* . Wzbudzone tryмеры Xe_2Cl^* zanikają na drodze fluorescencji z czasem życia $\tau = 240 \text{ ns}$ [56] w obszarze 400–600 nm z maksimum przy $\lambda = 480\text{--}520 \text{ nm}$ [61]. Cechą charakterystyczną trymerów Xe_2Cl^* jest ich duża odporność na dezaktywację zderzeniową w porównaniu do ekscymerów XeCl^* , szczególnie jeśli moderatorem są gazy szlachetne [52]. Stałe szybkości reakcji



wynoszą, odpowiednio, $k_{36} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $\text{Rg} = \text{Xe}$ [33, 42] i $6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $\text{Rg} = \text{Ar}$ [62], a więc zderzeniowa dezaktywacja

Xe₂Cl* jest przynajmniej o dwa rzędy wielkości wolniejsza od odpowiednich reakcji ekscymerów XeCl* (reakcje (27)–(29)). Wzrost ciśnienia gazu szlachetnego w układach Xe-RCl lub Rg-Xe-RCl powoduje więc zmniejszenie się intensywności fluorescencji w zakresie UV (300–360 nm) przy jednoczesnym wzroście intensywności fluorescencji w obszarze widzialnym, tj. 400–600 nm [61].

Powyższy mechanizm zaniku ekscymerów XeCl* (reakcje (26)–(29)) byłby niekompletny, gdyby nie uwzględnić „zderzeniowego mieszania” stanów wzbudzonych B i C. Diagram energii potencjalnej XeCl* przedstawiony na rys. 3 wskazuje, że stany B i C w znacznym stopniu nakrywają się. Jak już wspomniano, dla najniższego stanu wzbudzenia oscylacyjnego $v = 0$ różnica energii stanów B i C wynosi $128 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ [47] lub nawet, jak wskazują wyniki Jouveta [51], tylko 90 cm^{-1} , a więc mniej niż $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$ (0,026 eV) dla $T = 300 \text{ K}$. W związku z tym należy spodziewać się szybkich zderzeniowych przejść między stanami B i C w reakcjach:



W procesach zderzeniowego mieszania stanów już przy ciśnieniach ksenonu powyżej kilku Tr uczestniczą ekscymery XeCl* o najniższych poziomach wzbudzenia oscylacyjnego, głównie z poziomu $v = 0$. Procesy zderzeniowej relaksacji wzbudzenia oscylacyjnego w ksenonie są bowiem bardzo szybkie [43], jak to przedstawiono uprzednio. Badania kinetyki zaniku XeCl(B, C) w mieszaninach Xe-Cl₂ i Xe-HCl prowadzone przez Inouego i Setsera [46] doprowadziły do wyznaczenia stałych szybkości reakcji zderzeniowego mieszania się stanów, wynoszących odpowiednio: $k_{BC} = (11,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i $k_{CB} = (7,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Wynika stąd, że proces zderzeniowego mieszania stanów jest ok. 20-krotnie szybszy niż ich dwucząsteczkowy zanik w reakcji (33).

W mieszaninach Xe-RCl należałoby uwzględnić jeszcze zanik ekscymerów XeCl(B, C) w reakcjach z cząsteczkami domieszki:



Kinetyka zderzeniowego zaniku XeCl(B, C) w reakcji (39) była badana przez Inouego i Setsera [46] dla RCl = Cl₂ i HCl. Wyznaczone przez nich stałe szybkości wynoszą $k_{39} = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ i $(6,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, odpowiednio dla Cl₂ i HCl. W badaniach tych autorzy nie określili, niestety, produktów reakcji, ograniczając się jedynie do stwierdzenia, że chodzi tu o wszystkie produkty. Wydaje się, że przynajmniej w wypadku HCl jest to raczej zderzeniowa dezaktywacja XeCl(B, C) do stanów XeCl(X, A), które następnie dysocjują. Systematyczne badania tej reakcji prowadzone były także przez Yu i Wateganokara [56]. Wyznaczone przez nich oraz innych autorów stałe szybkości reakcji (39) dla wielu cząsteczek, nie tylko typu RCl, zebrano w tab. 4.

Tabela 4. Stałe szybkości zderzeniowego zaniku $\text{XeCl}(B, C)$ – reakcja (39)

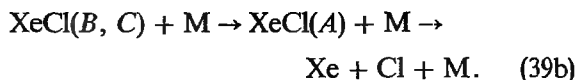
M	$k_{39} \cdot 10^{10}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Cl_2	5,8 ^a , 4,3 ^b , 5,6 ^c
HCl	(7,3 ± 0,1) ^d , 1,4 ^e , 7,7 ^f , 6,3 ^b
CCl_4	(4,6 ± 0,2) ^d
NO	(2,9 ± 0,2) ^d
CO_2	(4,9 ± 0,3) ^d
N_2O	(5,3 ± 0,3) ^d
SF_6	(0,042 ± 0,020) ^d
N_2	(0,028 ± 0,004) ^d

^a – Le Calve i wsp. [60];

^b – Inoue i wsp. [46]; ^c – Lorents [59]; ^d – Yu i wsp. [56];

^e – Finn i wsp. [64]; ^f – Lein i wsp. [65]

Dane w tab. 4 wskazują, że dla większości cząsteczek (z wyjątkiem SF_6 i N_2) stałe szybkości reakcji (39) są rzędu $(1-7) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Przeprowadzone przez Yu, Wategaonkara i Setsera [56] badania sugerują, że reakcja (39) prowadzi do powstania $\text{XeCl}(A)$, a ponieważ jest to stan niewiążący XeCl , efektem tej reakcji jest rozpad dimeru $\text{XeCl}(A)$:



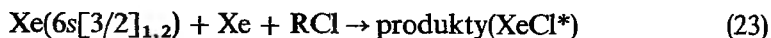
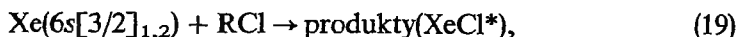
W praktyce, gdy stężenia domieszki molekularnej w układach Xe-RCl są małe w porównaniu ze stężeniem ksenonu, co jest regułą np. w fotolizie sensybilizowanej, reakcja (39) nie wpływa na kinetykę procesów przeniesienia wzbudzenia.

PODSUMOWANIE

1. W czystym ksenonie napromienianym wysokoenergetycznymi elektromagnetycznymi promieniami biegną złożone procesy prowadzące do utworzenia populacji wysoko wzbudzonych atomów $\text{Xe}(6p, 6d)$. Zanikają one następnie na drodze radiacyjnej (r. (13)) lub w procesach zderzeniowych (reakcje (14), (17), (18)) prowadzących do powstania populacji wzbudzonych dimerów Xe_2^{**} zanikających na drodze fluorescencji w zakresie 147–550 nm.

2. W warunkach fotolizy sensybilizowanej, a więc gdy ksenon napromieniany jest światłem rezonansowym ($\lambda = 147 \text{ nm}$), tworzą się wyłącznie wzbudzone atomy $\text{Xe}(6s)$, zanikające następnie na drodze radiacyjnej (r. (1)) oraz w procesach zderzeniowych (r. (2)–(6)), w których ostatecznie tworzą się ekscymery $\text{Xe}_2(1_u, O_u^+)$ zanikające poprzez fluorescencję (r. (7), (8)) w VuV (149–220 nm).

3. W mieszaninach Xe-RCl konkurują z tymi procesami dwu- i trójcząsteczkowe reakcje:



przeniesienia energii prowadzące do tworzenia ekscymerów XeCl^* . Stałe szybkości reakcji (19) są rzędu $(3-8) \cdot 10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, trójcząsteczkowej reakcji (23) natomiast – $(1-5) \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Obie reakcje prowadzą do tworzenia ekscymerów z wydajnościami od 1,0 dla Cl_2 do 0,19 dla CCl_4 .

Jedynie w wypadku HCl ekscymery XeCl* tworzą się wyłącznie w reakcji (40) z wydajnością 0,03.

4. Wysokie wartości stałych szybkości k_{23} powodują, że już przy ciśnieniach Xe rzędu 20–50 Tr udział reakcji (23) w procesie przeniesienia wzbudzenia do RCl jest znaczny – rzędu 0,2–0,6. W wypadku HCl widocznym efektem udziału reakcji (23) z $k_{23} = 2,7 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ w procesie przeniesienia energii jest szybki zanik fluorescencji ze wzrostem ciśnienia Xe. Już dla $P(\text{Xe}) > 100 \text{ Tr}$ jest ona szczątkowa.

5. W układach Xe-RCl napromienianych wysokoenergetycznymi elektronami, a więc w warunkach, w jakich pracują lasery ekscymerowe XeCl, mechanizm procesów przeniesienia wzbudzenia od wysoko wzbudzonych atomów Xe(6p, 6d itd.) jest podobny do przedstawionego w pkt. 3. Stałe szybkości reakcji (19) są rzędu $(1-5) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a więc wyższe od odpowiednich reakcji atomów Xe(6s). Stałe szybkości trójcząsteczkowej reakcji (23), z wyjątkiem Cl₂ i niektórych fluoro- oraz chlorofluoropochodnych metanu, nie są znane.

6. Szczególnie wysokie stałe szybkości k_{19} , a zwłaszcza trójcząsteczkowych stałych k_{23} dla niektórych cząsteczek (M) nie będących donorami Cl powodują, że zanieczyszczenia nimi układów Xe-RCl (np. H₂O) mogą w istotny sposób wpływać na obniżenie wydajności tworzenia ekscymerów XeCl*, szczególnie dla wyższych ciśnień Xe ($P > 50 \text{ Torr}$) (szybkość reakcji przeniesienia wzbudzenia od Xe* do M rośnie liniowo z ciśnieniem Xe).

7. Ekscymery XeCl(B, C) w przejściach B-X i C-A zanikają na drodze fluorescencji z czasami życia $\tau_B = 11 \text{ ns}$ ($\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$) i $\tau_C = 131 \text{ ns}$ ($\lambda_{\text{max}} = 340-360 \text{ nm}$). Szybka relaksacja zderzeniowa wzbudzonych oscylacyjnie dimerów XeCl(B, C) prowadzi do zaniku struktury oscylacyjnej widma fluorescencji już dla ciśnień Xe rzędu 5 Tr.

8. Ekscymery XeCl(B) i XeCl(C) zanikają także w dwu- i trójcząsteczkowych reakcjach z atomami Xe (r. (33), (34)). W reakcjach tych następuje szybkie „mieszanie” się stanów oraz tworzą się tryмеры Xe₂Cl*, które zanikają poprzez fluorescencję w obszarze widzialnym widma (400–600 nm).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F. Kananri, A. Suda, M. Obara, T. Fujioka, IEEE J. Quant. Electron., 1983, QE-19, 1587.
- [2] J. J. Ewing, C. A. Brau, Appl. Phys. Lett., 1975, 27, 350.
- [3] *Excimer Lasers*, Topics in Appl. Physics, red. C. Rhodes, 1979, 30.
- [4] S. Popiel, Z. Witkiewicz, Wiad. Chem., 1995, 49, 245.
- [5] K. Wojciechowski, *Procesy przenoszenia wzbudzenia od atomów gazów szlachetnych do cząsteczek w fazie gazowej. Mechanizm i kinetyka*, wyd. WSRP, Siedlce 1996.
- [6] T. H. Johnson, M. E. Cartland, T. C. Genoni, A. M. Hunter, J. Appl. Phys., 1989, 66, 707.

- [7] W. J. Alford, IEEE J. Quant. Electron., 1990, **26**, 1633.
- [8] A. Jówko, *Procesy przenoszenia reaktywności podczas radiolizy układów gaz szlachetny – domieszka molekularna*, wyd. WSRP, Siedlce 1984.
- [9] P. Moutard, P. Laporte, J. L. Subtil, N. Damany, H. Damany, J. Chem. Phys., 1988, **88**, 7485.
- [10] K. Wojciechowski, M. Rosa, A. Jówko, M. Foryś, Nukleonika, 1993, **38**, 31.
- [11] K. Wojciechowski, M. Rosa, M. Symanowicz, A. Jówko, M. Foryś, Nukleonika, 1994, **39**, 35.
- [12] N. Bowering, M. R. Bruce, J. W. Keto, J. Chem. Phys., 1986, **84**, 715.
- [13] P. K. Leichner, K. F. Palmer, J. D. Cook, N. Thieneman, Phys. Rev., 1976, **A13**, 1787.
- [14] H. D. Wenck, S. S. Hasnain, M. M. Nikitin, K. Sommer, G. Zimmerer, D. Haaks, Chem. Phys. Lett., 1979, **66**, 138.
- [15] T. D. Bonifield, F. H. K. Rambow, G. K. Walters, M. V. McCusker, D. C. Lorents, R. A. Gutcheck, J. Chem. Phys., 1980, **72**, 2914.
- [16] P. Moutard, P. Laporte, J. L. Subtil, N. Damany, H. Damany, *ibid.*, 1987, **87**, 4576.
- [17] H. Janssens, H. Vanmarcke, E. Desoppere, J. Lenaerts, R. Boucique, W. Wieme, *ibid.*, 1987, **86**.
- [18] D. J. Eckstrom, H. H. Nakano, D. C. Lorents, T. Tothem, J. A. Betts, M. E. Lainhart, D. A. Dakin, J. E. Maenchen, J. Appl. Phys., 1988, **64**, 1679.
- [19] P. Moutard, P. Laporte, N. Damany, J. L. Subtil, H. Damany, Chem. Phys. Lett., 1986, **132**, 521.
- [20] D. C. Lorents, Physica, 1976, **82C**, 19.
- [21] T. H. Johnson, M. E. Cartland, T. C. Genoni, A. M. Hunter, J. Appl. Phys., 1989, **66**, 5707.
- [22] V. A. Adamovich, V. Yu. Baranov, A. A. Deryugin, I. V. Kochetow, D. D. Maljuta, A. P. Napartovich, Yu. B. Smakovski, P. Strel'tsov, Sov. J. Quant. Electron., 1987, **17**, 45.
- [23] L. Veseth, J. Phys., 1973, **B6**, 1473.
- [24] M. R. Bruce, W. B. Layne, C. A. Whitehead, J. W. Keto, J. Chem. Phys., 1990, **92**, 2917.
- [25] G. Inoue, J. K. Ku, D. W. Setser, *ibid.*, 1984, **81**, 5760.
- [26] H. Horiguchi, R. S. F. Chang, D. W. Setser, *ibid.*, 1981, **75**, 1207.
- [27] W. J. Alford, *ibid.*, 1992, **96**, 4330.
- [28] R. Cooper, L. S. Denison, P. Zeglinski, C. R. Roy, H. Gillis, J. Appl. Phys., 1984, **63**, 1469.
- [29] A. Jówko, M. Foryś, E. Bartkiewicz, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1990, **140**, 421.
- [30] P. Millet, A. Birot, J. Galy, B. Pons-Germain, J. L. Teyssier, J. Chem. Phys., 1978, **69**, 92.
- [31] J. E. Velazco, J. H. Klots, D. W. Setser, *ibid.*, 1976, **65**, 3468.
- [32] J. E. Velazco, J. H. Klots, D. W. Setser, *ibid.*, 1978, **69**, 4357.
- [33] J. H. Klots, J. E. Velazco, D. W. Setser, *ibid.*, 1979, **71**, 1247.
- [34] X. Chen, D. W. Setser, J. Phys. Chem., 1991, **95**, 8473.
- [35] A. Jówko, E. Bartkiewicz, M. Foryś, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1992, **159**, 249.
- [36] A. Jówko, J. Kowalczyk, K. Wojciechowski, M. Foryś, Radiat. Phys. Chem. 1996, **48**, 481.
- [37] K. Wojciechowski, J. Kowalczyk, A. Jówko, *ibid.*, 1998, w druku.
- [38] J. H. Klots, D. W. Setser, J. Phys. Chem., 1978, **82**, 1766.
- [39] M. R. Bruce, W. B. Layne, E. Meyer, J. W. Keto, J. Chem. Phys., 1990, **92**, 420.
- [40] J. K. Ku, D. W. Setser, *ibid.*, 1986, **84**, 4304.
- [41] H. C. Brashears, D. W. Setser, J. Phys. Chem., 1980, **84**, 226.
- [42] H. C. Brashears, D. W. Setser, Y. C. Yu., *ibid.*, 1981, **74**, 10.
- [43] T. D. Dreiling, D. W. Setser, J. Chem. Phys., 1981, **75**, 4360.
- [44] D. J. Wren, D. W. Setser, J. K. Ku, J. Phys. Chem., 1982, **86**, 284.

- [45] Y. C. Yu, D. W. Setser, H. Horiguchi, *ibid.*, 1983, **87**, 2199.
- [46] G. Inoue, J. K. Ku, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 6006.
- [47] J. Tellinghuisen, D. McKeever, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **72**, 94.
- [48] K. Tamagake, J. H. Klots, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* 1979, **71**, 1264.
- [49] A. Sur, A. K. Hui, J. Tellinghuisen, *J. Mol. Spectrosc.*, 1979, **74**, 465.
- [50] Y. C. Yu, D. W. Setser, H. Horiguchi, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 2199.
- [51] C. Jouvet, C. Lardeux-Dedoner, D. Solgati, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **94**, 570.
- [52] E. Quinones, Y. C. Yu, D. W. Setser, G. Lo, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 333.
- [53] L. Daimay, Y. C. Yu, D. W. Setser, *ibid.*, 1984, **81**, 5830.
- [54] Y. C. Yu, *J. Photochem. and Photobiol.*, 1989, **A47**, 259.
- [55] G. P. Glass, F. K. Tittel, W. L. Wilson, M. S. Smayling, G. Marowsky, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, 585.
- [56] Y. C. Yu, S. J. Wategaonkar, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 8914.
- [57] T. O. Nelson, D. W. Setser, J. Qin, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 2585.
- [58] P. J. Hay, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 2209.
- [59] D. C. Lorents, *Proceedings of the International Conference on Lasers*, San Francisco, California, 1984, s. 575.
- [60] J. Le Calve, M. C. Castex, B. Jordan, G. Zimmerer, T. Moller, D. Haaks, *Photo-physics and Photochemistry above 6 eV*, wyd. F. Lahmani, Elsevier, Amsterdam, 1985, s. 639.
- [61] K. Y. Tang, D. C. Lorents, D. L. Huestis, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **36**, 347.
- [62] H. P. Grieneisen, H. Xue-Jing, K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, 421.
- [63] J. K. Ku, D. W. Setser, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 687.
- [64] T. G. Finn, R. S. F. Chang, L. J. Palumbo, L. F. Champange, *ibid.*, 1980, **36**, 789.
- [65] L. A. Lein, S. E. Moody, E. L. Klosterman, R. E. Center, J. J. Ewing, *IEEE J. Quant. Electron.*, 1981, **QE-17**, 2282.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 listopada 1997

**RECEPTORY SPRZEŻONE Z BIAŁKAMI G (GPCR):
STRUKTURA I ODDZIAŁYWANIA
Z BIOLIGANDAMI**

**G PROTEIN-COUPLED RECEPTORS (GPCR):
STRUCTURE AND RECEPTOR-BIOLIGAND
INTERACTIONS**

**Jerzy Ciarkowski¹, Cezary Czaplewski¹,
Rajmund Kaźmierkiewicz¹, Ewa Politowska^{1, 2}**

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk*

² *Centrum Informatyczne Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk*

Abstract

System transdukcji sygnału obejmujący receptory GPCR i białka G
Struktura receptorów GPCR

Modelowanie struktury receptora antydiuretycznego V2 (V2R) wazopresyny
i jego oddziaływań z bioligandami

Perspektywy

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

G protein-coupled receptors (GPCRs) form the largest superfamily, having over 1000 members, of *integral* membrane proteins sharing the following features: (i) All members form 7 hydrophobic α -helices of ~ 38 Å (25 amino acids, 7 turns) along a single chain. The consecutive helices pass the membrane forth and back, starting from the extracellular side, to form a heptahelical transmembrane domain. This arrangement implicates 6 interhelical loops, whereof the even ones plus the N-terminus create the receptor's extracellular domain while the odd ones plus the C-terminus form its intracellular domain. (ii) All GPCRs are stimulated by extracellular signals of miscellaneous character. (iii) Stimulated GPCRs pass the extracellular signal *via* their transmembrane and intracellular domains to the cytosolic *peripheral* heterotrimeric GTP/GDP-binding proteins (G proteins), mediating the signal's further transduction to various cellular second messenger systems. A current status of structural studies on GPCRs, consisting of low ~ 7.5 Å resolution experimental structures and supplementary molecular modelling, is presented. Subsequently, some results of authors' own work on modelling essential interactions between the V2 vasopressin renal receptor (V2R) and its agonists [Arg⁸]Vasopressin (AVP), [D-Arg⁸]Vasopressin (DAVP), and both the peptide desGly⁹-[Mca¹, D-Ile², Ile⁴]AVP and the nonpeptide antagonist OPC-31260, are discussed. Finally, perspectives for future developments are outlined.

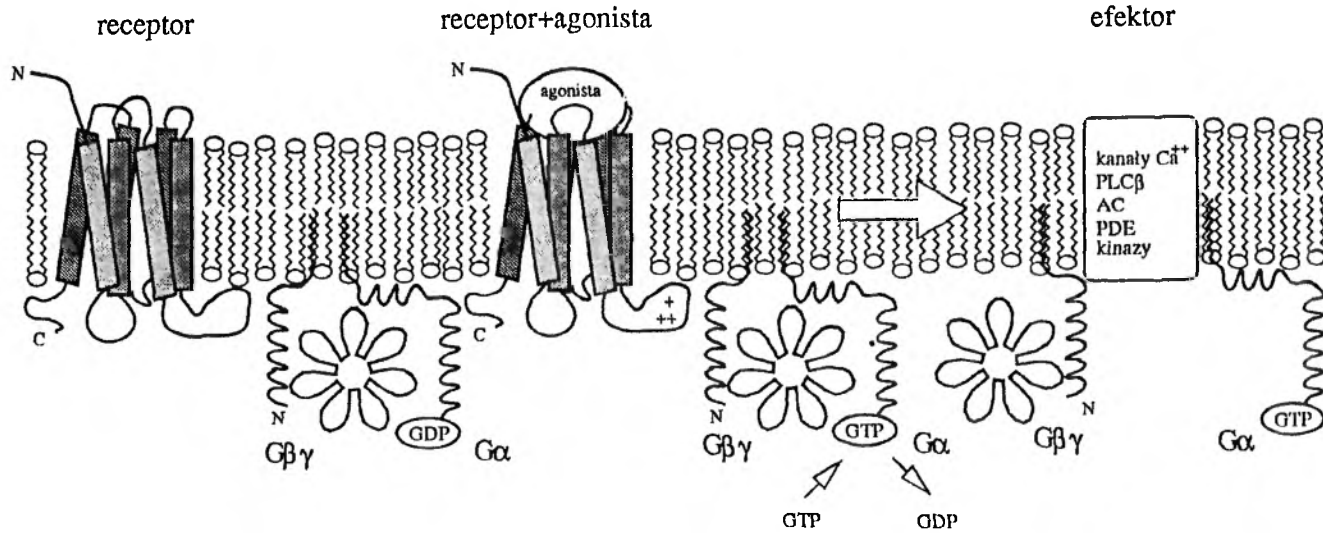
SYSTEM TRANSDUKCJI SYGNAŁU OBEJMUJĄCY RECEPTORY GPCR I BIAŁKA G

Setki integralnych receptorów błony komórkowej wykorzystują cytozolowe białka wiążące GTP/GDP (białka G) do inicjacji łańcuchów procesów wewnątrzkomórkowych kontrolujących aktywność komórki (rys. 1).

Dla tych receptorów, znanych jako GPCR (ang. *G protein-coupled receptors*), opisano w ostatnich 5–6 latach ponad 1000 sekwencji [1] oraz stwierdzono – oprócz wspomnianej już *funkcjonalnej* – drugą, wspólną dla wszystkich członków superrodziny cechę *strukturalną*, taką mianowicie, że wszystkie GPCR tworzą 7 odcinków α -helisowych długości około 25 reszt aminokwasowych (7 zwojów, 38 Å) każdy, przebijających podwójną warstwę lipidową błony komórkowej 7 razy tam i z powrotem, poczynając od strony zewnętrznej komórki i kończąc po stronie wewnątrzkomórkowej; powstaje w ten sposób heptahelikalna domena wewnątrz błonowa 7TM (ang. *transmembrane*). Dalszy opis będzie ograniczony do najliczniejszej i najlepiej poznanej głównej rodziny GPCR, złożonej z receptorów „rodopsynopodobnych” (klasycznych GPCR). Inne główne rodziny GPCR to grupy receptorów sekretynowych i metabotropowych glutaminianu. Nie wykazują one homologii sekwencyjnych ani między sobą, ani z klasycznymi GPCR, a jako grupy są znacznie mniej liczne [1, 2].

Zgodnie z obecnym punktem widzenia, domena 7TM w klasycznych GPCR utworzona jest w taki sposób, że ślady osi kolejnych helis (przebijających błonę komórkową na przemian tam i z powrotem) układają się na wewnątrzkomórkowej powierzchni membrany, zakreślając obwód o kształcie zbliżonym do nerki, w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówki zegara [2–9]. Należy jednak w tym miejscu zauważyć, że są także inne poglądy na wzajemne rozmieszczenie w membranie siedmiu helis [10, 11]. Odpowiednie helisy TM1–TM7 w różnych, nawet bardzo słabo spokrewnionych członkach superrodziny klasycznych GPCR, wykazują homologie sekwencyjne na poziomie co najmniej 19% [7]. Helisy TM1–TM7 oddzielone są sześcioma odcinkami łańcucha polipeptydowego, tworzącymi po trzy pętle zewnątrzkomórkowe EL1, EL2 i EL3 (łącznie odpowiednio TM2–TM3, TM4–TM5 i TM6–TM7) i wewnątrzkomórkowe IL1, IL2 i IL3 (łącznie odpowiednio TM1–TM2, TM3–TM4 i TM5–TM6). W ten sposób pętle EL1–EL3 wraz z odcinkiem N-końcowym tworzą domenę zewnątrzkomórkową, pętle IL1–IL3 plus odcinek C-terminalny natomiast tworzą domenę cytozolową (rys. 1). Domeny zewnętrznej i wewnątrzkomórkowej nie wykazują, w przeciwieństwie do 7TM, homologii sekwencyjnej, chyba że między blisko spokrewnionymi receptorami.

Zmienność domen pozamembranowych ma swoje odzwierciedlenie w bogactwie substancji/czynników sygnałowych dla GPCR, rozciągającym się od amin biogennych/neurotransmitterów (adrenalina, noradrenalina, acetylocholina, dopamina, histamina, serotonina itp.), poprzez zapachy i smaki (odbierane



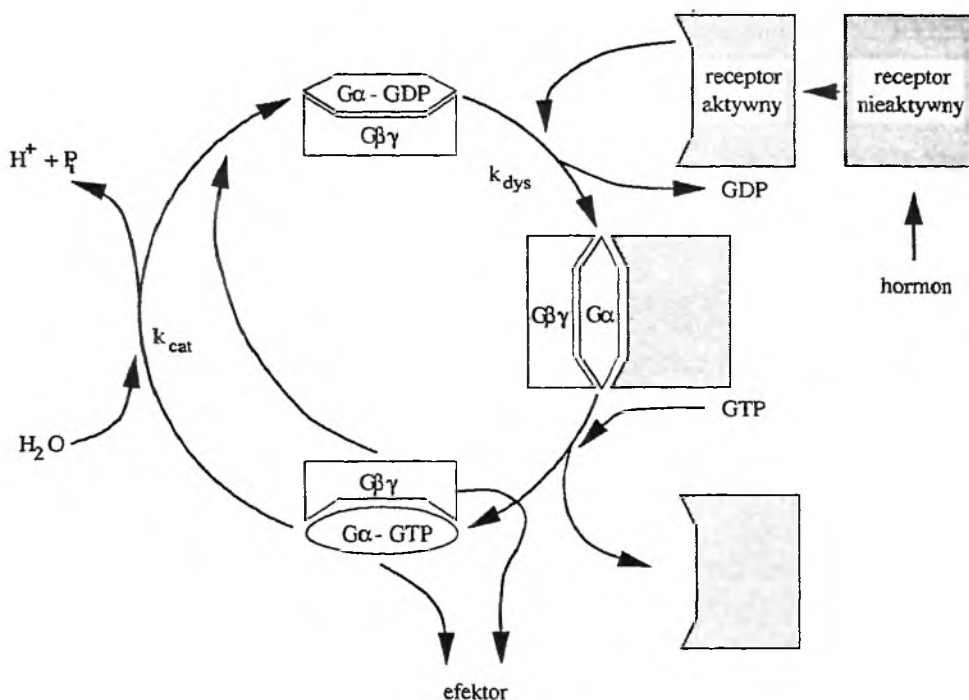
Rys. 1. System transdukcji sygnału za pośrednictwem GPCR. Aktywowany receptor katalizuje wymianę GDP na GTP w heterotrimerze $G_{\alpha\beta\gamma}$, co jest sygnałem do dysocjacji białka G na jego aktywne formy G_{α} i $G_{\beta\gamma}$, zdolne do stymulacji rozmaitych efektorów (enzymów i kanałów jonowych). Struktura przestrzenna G_{β} przypomina siedmiopatkowy propeler, a G_{γ} jest α -helikalna [19–21], co symbolicznie odzwierciedla schemat

przez najliczniej reprezentowane receptory z grup, odpowiednio, ang. *olfactory* i *gustatory receptors*); hormony peptydowe (oksytocyna, wazopresyna, angiotensyna, bradykinina, galanina, tachykininy i wiele innych), aż po białka (chemokiny, hormony glikoproteinowe, w tym płciowe CG, LH, FSH, hormon tarczycy TSH oraz inne) [1–3]. W tym miejscu warto zauważyć, że czynnikiem sygnałowym dla rodopsyny – flagowego reprezentanta tej grupy – jest foton.

Ciekawym zrzędzeniem natury jest to, że taka różnorodność zewnątrzkomórkowych *sygnałów pierwotnych* (ang. *first messengers*) zbiega się po stronie cytozolowej, już za receptorem, na jednolitej ścieżce mechanizmu transdukcji, której kluczowym elementem jest peryferyjne białko błonowe wiążące GDP i GTP, znane w skrócie jako białko G (ang. *G protein*) [2, 3, 12, 13]. Wkład w poznanie tego mechanizmu został doceniony przyznaniem w 1994 roku G. M. Rodbellowi i A. Gilmanowi Nagrody Nobla w dziedzinie fizjologii i medycyny. Białko G jest pobudzone do działania przez domenę cytozolową aktywowanego receptora (rys. 1 i 2). W tym momencie jest ono heterotrimerem zbudowanym z podjednostek G_α , G_β i G_γ , zapisywanym jako $G_{\alpha\beta\gamma}$. Znany około 20 izoform G_α oraz po 5 i 10 odmian, odpowiednio G_β i G_γ [3, 13], co odpowiada liczbie ok. 1000 ($20 \times 5 \times 10$) teoretycznie możliwych kombinacji $G_{\alpha\beta\gamma}$ i choć nie wszystkie kombinacje $\alpha\beta\gamma$ są produktywne [2], liczba ta zdziwiająco dobrze pasuje do liczby opisanych sekwencji GPCR.

Aktywowany GPCR zmienia konformację swej domeny cytozolowej. Efekt ten podjednostka G_α białka G odbiera jako sygnał do uwolnienia swego liganda, którym w stanie spoczynkowym jest GDP, i zastąpienia go wszechobecnym w komórkach GTP. Nowo powstały kompleks $G_{\alpha\beta\gamma}$ -GTP oddziela się od receptora, po czym następuje dysocjacja heterotrymeru $G_{\alpha\beta\gamma}$ -GTP do G_α -GTP i $G_{\beta\gamma}$ (rys. 2). W tym ostatnim podjednostki β oraz γ zawsze występują razem i nie można ich rozdzielić bez denaturacji [2, 3, 14]. G_α -GTP ma natomiast, oprócz własności transdukcji sygnału (zob. dalej), aktywność GTPazy (hydrolazy GTP do GDP) zależnej od jonu Mg^{2+} .

Dopiero w formie zdysocjowanej G_α -GTP i $G_{\beta\gamma}$ są zdolne do aktywacji (bądź inhibicji) wewnątrzkomórkowych efektorów wytwarzających *sygnały wtórne*, których istotą w zależności od konkretnego układu sygnał pierwotny/GPCR/białko G, może być regulacja (otwieranie/zamykanie) kanałów wapniowych lub kontrola (stymulacja/inhibicja) enzymów produkujących/rozkładających wewnątrzkomórkowe przekaźniki wtórne (ang. *second messengers*), takie jak: cAMP (cyklaza adenylowa, AC), cGMP (fosfodiesteraza, PDE), diacyloglicerol i trifosforan 1,4,5-inozytolu (fosfolipaza C typu γ , PLC γ), kwas arachidonowy (fosfolipaza A_2 , PLA $_2$) i inne [2, 3]. Aktywność wymienionych układów trwa tak długo, dopóki GTP zaasocjowany w centrum aktywnym G_α nie zostanie zhydrolizowany do GDP. Powstanie kompleksu G_α -GDP jest sygnałem do reasocjacji $G_{\alpha\beta\gamma}$ -GDP z równoczesną inaktywacją białka G (znikają G_α -GTP i $G_{\beta\gamma}$), co tym samym stanowi zamknięcie cyklu zatrudnienia białka



Rys. 2. Cykl regulacji efektorów z udziałem heterotrimerycznego białka G. Ilość sygnału produkowanego przez system jest proporcjonalna do stałej szybkości dysocjacji GDP k_{dys} i odwrotnie proporcjonalna do stałej szybkości hydrolizy GTP k_{cat}

G w komórce, rys. 2). Na jedną stymulację GPCR sygnałem pierwotnym zwykle przypada kilkadziesiąt do kilku tysięcy cykli z udziałem białka G, takiemu zatem wzmocnieniu poddany jest sygnał pierwotny na tym etapie.

STRUKTURA RECEPTORÓW GPCR

Choć struktura białka G na różnych etapach cyklu, a mianowicie w kompleksach G_α -GDP [15, 16], G_α -GTP γ S [17, 18], $G_{\beta\gamma}$ [19] i $G_{\alpha\beta\gamma}$ -GDP [20, 21] została poznana i panują dość zgodne poglądy na temat zarówno zmian konformacyjnych segmentu G_α w czasie cyklu [12, 13, 20, 21], jak i mechanizmu enzymatycznej hydrolizy GTP do GDP [13, 17, 18], to sam mechanizm przekazywania sygnału chemicznego od GPCR do białka G jest bardzo mglisty. Wynika to z faktu, że struktura receptorów GPCR jest nie znana w szczególności, dotychczas bowiem poznano jedynie zarys kształtu rodopsyny – fotoreceptora z pręcików komórek siatkówki (i to jedynie z niską rozdzielczością – 7,5 Å równoległe i 16,5 Å prostopadle do powierzchni błony – za pomocą kriomikroskopii elektronowej [6, 22]). Tym samym i szczegóły oddziaływań receptory/białka G pozostają do rozszyfrowania. Wiadomo jedynie z doświad-

czeń polegających na badaniu skutków mutagenyzy, że z receptorem przede wszystkim oddziałują około 20-aminokwasowe sekwencje w pobliżu N- i C-końca segmentu G_a [12, 20] oraz że receptory angażują do tego oddziaływania fragmenty IL2, IL3 i prawdopodobnie C-końca [2, 3, 23]. Wydaje się jednak, że różnorodność oddziaływań receptor/białko G na poziomie rozdzielczości atomowej może być niemal tak ogromna jak liczebność samych receptorów, o czym może świadczyć fakt, że trudno doszukać się znacznych homologii sekwencyjnych w domenach cytozolowych nawet wśród bardzo blisko spokrewnionych receptorów [1, 24], (rys. 3). Przeciwnie, bardzo blisko spokrewnione receptory wykazują znaczne homologie sekwencyjne w pętłach EL1 i EL2 domeny zewnątrzkomórkowej [1, 24], wszystkie klasyczne GPCR natomiast zachowują widoczną homologię w domenach 7TM (zob. uprzednio i rys. 3).

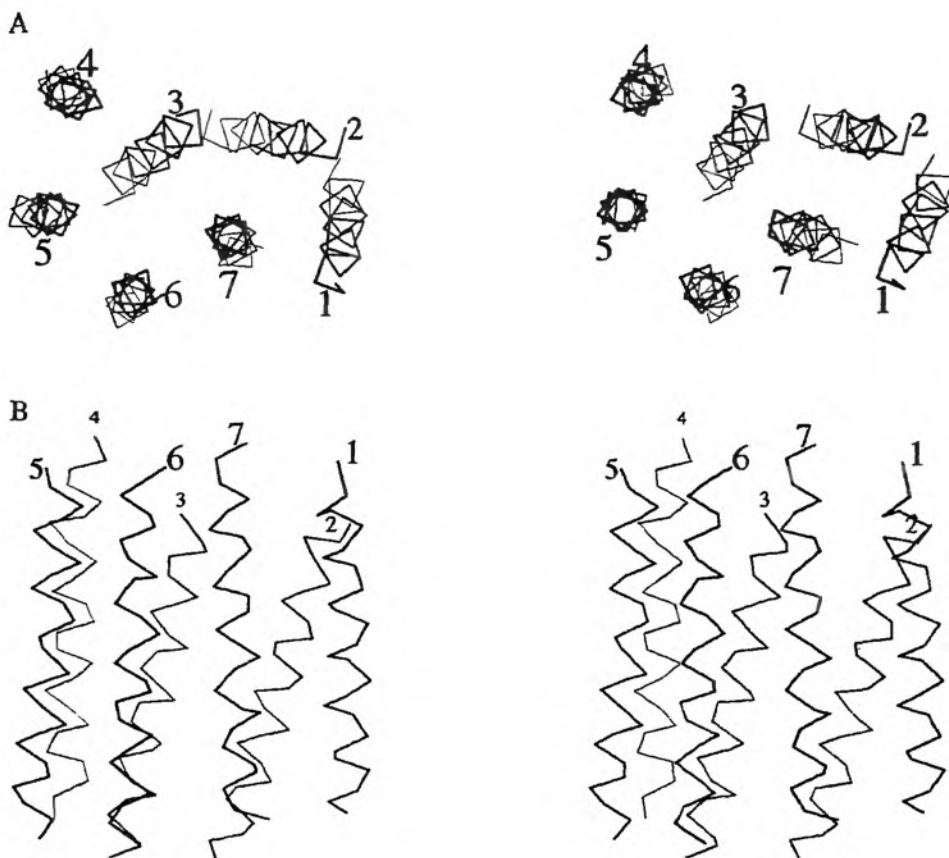
Właśnie na podstawie homologii 7TM [7], z jednoczesnym uwzględnieniem: (a) maksymalnego zasięgu najkrótszych pętli 1–6, wybranych po całym zbiorze GPCR; (b) licznych doświadczeń biofizycznych z rodopsyną i jej mutantami, dostarczających danych o różnych odległościach wewnątrzcząsteczkowych; i wreszcie (c) zarysu struktury przestrzennej rodopsyny wołowej opisanej z niską ($\sim 9 \text{ \AA}$) rozdzielczością [4], Herzyk i Hubbard dokonali ostatnio najbardziej przekonującej optymalizacji struktury rodopsyny [8] metodą „hartowania z więzami” (ang. *constrained simulated annealing*, CSA), uzyskując samouzgodnienie rzędu $1,6 \text{ \AA}$ dla pozycji węgla C^α . CSA stanowi odmianę dynamiki molekularnej, w której układ jest szybko (1–2 ps) podgrzany do bardzo wysokiej ($\sim 1000 \text{ K}$) temperatury, po czym „wolno” (20–30 ps) schłodzony do temperatury pokojowej (ang. *annealing* = hartowanie). Celem takiego postępowania jest doprowadzenie układu w okolice któregoś z głównych minimów energii. Wybrane elementy geometrii (pozycje atomów, odległości, kąty itp.) pozostają w symulacji typu *constrained* zamrożone do stałych wartości, tak by układ zachował nie zmienione elementy geometrii, potwierdzone eksperymentem.

Tak zoptymalizowana domena 7TM rodopsyny (rys. 4) może być wykorzystana po uwzględnieniu homologii sekwencyjnej [1, 7] jako szablon do modelowania struktur przestrzennych domen 7TM innych przedstawicieli superrodziny. W tym celu został uruchomiony interaktywny i łatwy w obsłudze program dostępny w Internecie, umiejscowiony w laboratoriach badawczych Glaxo Wellcome w Genewie [9]. Należy pamiętać jednak o wszystkich przybliżeniach tkwiących w modelu. Niezależnie od tego, struktura pętli w każdym wypadku pozostaje niewiadomą.

Poza już opisaną, większość wcześniejszych technik modelowania domen 7TM GPCR (ale nie wszystkie, zob. np. [25]) wykorzystywała jako wzorzec niskorozdzielczą strukturę bakteriorodopsyny [26], siedmiohelisowego białka z błony bakterii słonolubnej *Halobacterium halobium*, nie będącego jednak GPCR i nie wykazującego względem niego jakiegokolwiek homologii sekwencyjnej. Przegląd niektórych wcześniejszych metod modelowania jest zawarty w pracy Donnelly’ego i Findlaya [11].

v2rMLMAS	TTSVPGHPS	LPSLPSNSSQ	ERPLDTRDPL	<u>LARAE LALLS</u>	<u>IVFVAVALSN</u>	<u>GLVLAALARR</u>	65	
v1ar	.MRLSAGPDA	GPSGNSSPWW	PLATGAGNTS	REAEALGEGN	<u>LAKLEI AVL A</u>	<u>VTF AVAVLGN</u>	<u>SSVLLALHRT</u>	79	
v1brMD	SGPLWDANPT	PRGTL SAPNA	TPWLGRDEE	<u>LAKVEIGVLA</u>	<u>TVLV L ATGGN</u>	<u>LAVLLTLGQL</u>	62	
otrMEGALAA	NWSAE AANAS	AAPPGAEGNR	TAGPPRNEA	<u>LARVEAVLC</u>	<u>LILLLALSGN</u>	<u>ACVLLAL. R</u>	65	
v2r	GRRGHWAPIH	<u>VFIGHLCLAD</u>	<u>LAVALFOVLP</u>	<u>OLAWKATDRF</u>	<u>RGPDALCRAV</u>	<u>KYLQMVGMYA</u>	<u>SSYMLAMTL</u>	<u>DRHRAICRPM</u>	145
v1ar	PR..KTSRMH	<u>LFIRHLSLAD</u>	<u>LAVAFQVLP</u>	<u>QMCWDI TYRF</u>	<u>RGPDWLCRVV</u>	<u>KHLQVFGMFA</u>	<u>SAYMLVVMTA</u>	<u>DRYIAVCHP.</u>	156
v1br	GR..KR SRMH	<u>LFVLHLALTD</u>	<u>LAVALFOVLP</u>	<u>QLLWDI TYRF</u>	<u>QGPDL L CRAV</u>	<u>KYLQVLSMFA</u>	<u>STYMLLAMTL</u>	<u>DRYLAVCHP.</u>	139
oxyr	TTRQKHSRLF	<u>FFMKHLSIAD</u>	<u>LVVAVFOVLP</u>	<u>QLLWDI TFRF</u>	<u>YGPDL L CRLV</u>	<u>KYLQVVG MFA</u>	<u>STYLLLLMSL</u>	<u>DRCLAI CQPL</u>	145
v2r	LAYRHGSGAH	WNRPVLVAWA	<u>FSLLLSLPQL</u>	FIF..AQRNV	EGGSGVTD CW	ACFAEPWGRR	<u>TYVTWIALMV</u>	<u>FVAPTLGIAA</u>	223
v1ar	LKTLOQPARR	SRLMIAAAWV	<u>LSFVLSTPOY</u>	FVFS..MIEV	NNVTKARD CW	ATFTQPWGSR	<u>AYVTWMTGGI</u>	<u>FVAPVVI LGT</u>	234
v1br	LRSLOQPGQS	TYLLIAAPWL	<u>LAAIFSLPOV</u>	FIFSL..REV	IQGGSVLDCW	ADFGFPWGPR	<u>AYLTWTTLAI</u>	<u>FVLPVTMLTA</u>	217
oxyr	RSLR...RRT	<u>DRLAVLATWL</u>	<u>GCLVASAPQV</u>	<u>HIFSLRE...</u>	<u>.VADGVFDCW</u>	<u>AVFTQPWGPK</u>	<u>AYITWITLAV</u>	<u>YIVPVIVLAT</u>	218
v2r	<u>CQVLIFREIH</u>	ASLVPGP...SERPGGR	RRRRRTGSPG	EGAHVSAAVA	<u>KTVRMTLVIV</u>	<u>VVYVLCWAPF</u>	287
v1ar	<u>CYGFICYNIW</u>	CNVRGKTASR	QSK.....	GAEQAGVAFQ	KGFL LAPCVS	SVKISRRAKI	<u>RTVKMTFVIV</u>	<u>TAYIVCWAPF</u>	307
v1br	<u>CYSLICHEJC</u>	KNLKVKTQAW	RVGGGWRTW	DRPSPSTLAA	TTRGLPSRVS	SINTISRRAKI	<u>RTVKMTFVIV</u>	<u>LAYIACWAPF</u>	297
oxyr	<u>CYGLISFKIW</u>	QNLRLKTA A.AAAA	EAP EGAAAGD	GGRVALARVS	SVKLI SKAKI	<u>RTVKMTFII V</u>	<u>LAFIVCWTFP</u>	291
v2r	<u>FLVOLWAAWD</u>	...PEAPLEG	<u>APFVLLMLLA</u>	<u>SLNSCTNPWI</u>	<u>YASFSSSVSS</u>	ELRSLCCAR	GRTPPSLGPQ	DESC TTASSS	364
v1ar	<u>FLIQMWSVWD</u>	PMSVWTESEN	<u>PTITITALLG</u>	<u>SLNSCCNPWI</u>	<u>YMF FSGHLLQ</u>	DCVQSF PCCQ	NMKEKFNKED	TDSMSRRQTF	387
v1br	<u>FSVQMWVWD</u>	KNAPDEDSTN	<u>VAFTISMLLG</u>	<u>NLNSCCNPWI</u>	<u>YMGFN SHLLP</u>	RPLRHLACCQ	GPQPRMRRRL	SDGSLSSRHT	377
oxyr	<u>FFVQMWVWD</u>	AN...APKEA	<u>SAFIIVMLLA</u>	<u>SLNSCCNPWI</u>	<u>YMLFTGHLFH</u>	ELVQRF LCCS	ASYLKGRRLG	ETSASKKSNS	368
v2r	LAKDTSS...	371	
v1ar	YSNNRSP TNS	TGMWKDSPKS	SKSIKIPVS	T.....	418	
v1br	TLLTRSSCPA	TL SLSLSLTL	SGRPRPEESP	RDLELADGEG	TAETIIF...	424	
oxyr	SSFVLSHRSS	SQRSCQPST	A.....	389	

Rys. 3. Wzajemne przypisanie sekwencji (ang. *multiple sequence alignments*) między V2R, V1aR, V1bR i OTR człowieka. Helisy TM1–TM7 są podkreślone. Reszty niezmiennie wewnątrz podrodziny są wyróżnione kursywą, a niezmiennie/podobne w całej superrodzynie są półgrube



Rys. 4. Schematyczny widok (stereodiagram) domeny TM zgodnej z poprawioną [8, 9] doświadczalną strukturą rodopsyny [4]: A – z zewnątrz komórki, B – z boku

MODELOWANIE STRUKTURY RECEPTORA ANTYDIURETYCZNEGO V2 (V2R) WAZOPRESYNY I JEGO ODDZIAŁYWAŃ Z BIOLIGANDAMI

Wazopresyna (AVP) i oksytocyna (OT) to dwa podobne hormony nonapeptydowe wytwarzane w podwzgórzu i uwalniane do krwiobiegu z tylnego płata przysadki mózgowej. Różnią się one tylko dwoma aminokwasami X i X' w sekwencji CYXQNC₂PX'G-NH₂, przy czym w AVP (X, X') = (F, R), a w OT (X, X') = (I, L). Główne aktywności biologiczne AVP to regulacja ciśnienia krwi za pośrednictwem receptorów V1a (V1aR) w naczyniach krwionośnych oraz koncentracja moczu za pośrednictwem receptorów V2 (V2R) w nerkach. Oksytocyna z kolei reguluje poród, a później – u matek karmiących – laktację za pośrednictwem receptora (OTR), odpowiednio w macicy i sutkach. V1aR, V2R i OTR są klasycznymi GPCR. Ich sekwencje liczą po ok. 370–400

reszt aminokwasowych i są znane dla kilku gatunków ssaków, w tym człowieka. Spośród wymienionych najlepiej przebadany jest system AVP/V2R, zarówno pod względem klinicznym, jak i mechanizmu transdukcji sygnału. I tak rozpoznano wiele mutacji V2R, dziedziczonych za pośrednictwem chromosomu X, będących przyczyną moczówki centralnej (*central nephrogenic diabetes insipidus*), choroby przenoszonej przez kobiety, a groźnej dla chłopców, polegającej na niezdolności do koncentracji moczu, co powoduje niepohamowany moczopęd i ewentualnie śmierć przez odwodnienie [27–29]. Inne typy moczówki, będące skutkiem patologicznych niedoborów AVP, są leczone przez podawanie selektywnego superagonisty wazopresyny, deamino-[D-Arg⁹]wazopresyny, (DDAVP, desmopresyna) [28]. Rozpoznanie wielu naturalnych mutacji patogennych, a także wyniki badań modelowych wpływu mutacji V2R na aktywność biologiczną [30–32] uzasadniają modelowanie struktury V2R i ich oddziaływań z bioligandami.

Badanie homologii sekwencyjnej [1] pozwoliło dokonać wyboru odcinków siedmiu helis TM (rys. 3). Liczyły one po 26 reszt aminokwasowych każdy i stanowiły podstawę do otrzymania modelu struktury przestrzennej domeny 7TM receptora V2R za pomocą serwera Swiss-Model [9]. Do tak otrzymanej domeny startowej 7TM zostały dołączone po trzy pętle EL i IL oraz 39-resztowa sekwencja N-końcowa za pomocą modułu Biopolymer w pakiecie SYBYL [33]. Moduł ten wybiera z „podręcznej” biblioteki trójwymiarowe motywy struktur eksperymentalnych, spełniające jednocześnie w jak największym stopniu homologię sekwencyjną względem sekwencji zadanej. Nie dodano sekwencji C-końcowej, gdyż pierwszym celem opisanego dalej modelowania była symulacja zdarzeń w rejonie zewnątrzkomórkowej strony receptora.

Pierwszy ligand, AVP, został wstępnie zadokowany z jednoczesnym uwzględnieniem następujących kryteriów i założeń:

(1) Domena 7TM jakiegokolwiek GPCR modelowanego na szablonie rodopsyny [8, 9] ma od strony zewnątrzkomórkowej otwór głębokości ~ 20 Å i przekroju ~ 14 Å na wylocie. Sam wylot zaś ma kształt prawie foremnego pięciokąta, wyznaczonego końcami TM3–TM7. Otwór jest poszerzony na zewnątrz boku TM3–TM7 w kierunku TM2 o „boczną nawę” szerokości ~ 7 Å (bok TM3–TM7) i długości ~ 8 Å (zob. rys. 4). Są to rozmiary bardziej niż wystarczające do zmieszczenia w otworze AVP i jej analogów.

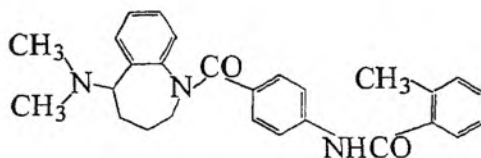
(2) Dno otworu tworzy zbiór reszt hydrofobowych (TM3: M123, TM4: L170, TM5: V213, F214 i TM6: W284, F287, F288), komplementarnych dla hydrofobowego N-końca AVP (sekwencja CYF).

(3) Do wstępnego dokowania wybrano przypadkową konformację AVP, zakładając, że później w toku optymalizacji (zob. dalej) i tak dopasuje się ona do kształtu otworu receptora. Stwierdzono przy tym, że niezależnie od szczegółów konformacji AVP, jedno z dwóch możliwych wsunięć pierścienia presynowego AVP (sekwencji C1–C6 zamkniętej mostkiem disulfidowym) zawsze pa-

suje lepiej (analogicznie do szuflady wchodzącej w swą wnękę prosto, ale nie do góry dnem).

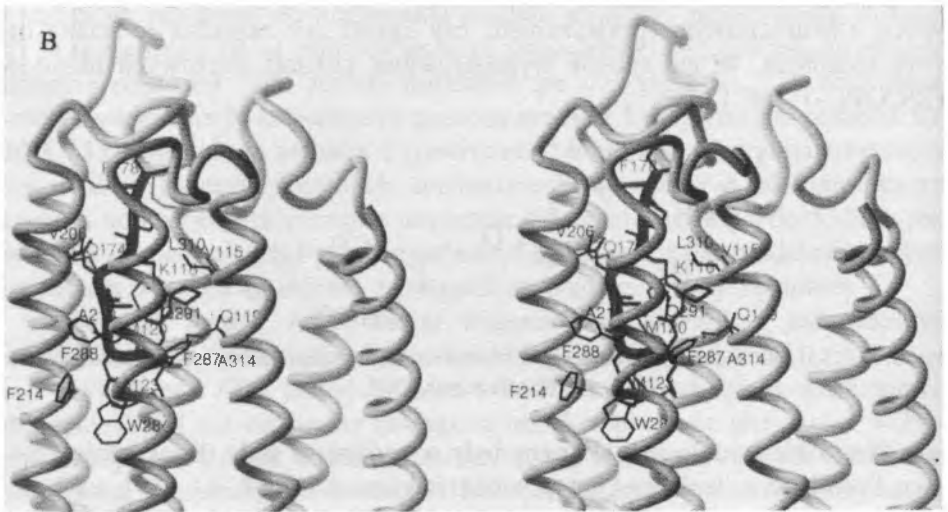
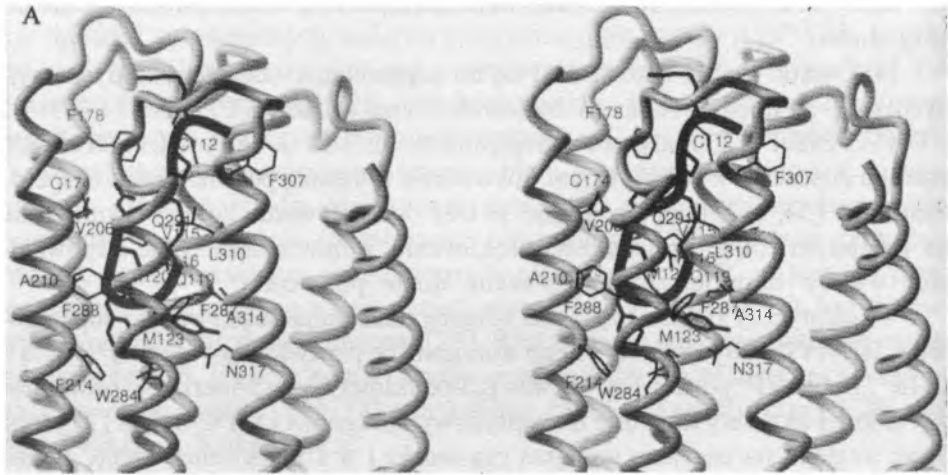
(4) Ostatni wybór sprowadzał się do zapewnienia oddziaływań dyspersyjnych (i π - π) między resztami hydrofobowymi (V2R-AVP): TM6:F287-Y2 i TM6:F288-F3. Dodatkowo uwzględniono mostek jonowy EL1:D103-R8, którego znaczenie w selektywnym dokowaniu wcześniej potwierdzono eksperymentalnie [34, 35]. Podsumowując, te trzy oddziaływania zostały wymuszone na wstępnym etapie optymalizacji dokowania, poprzez narzucenie odpowiednich więzów harmoniczych z płaskim dnem potencjału.

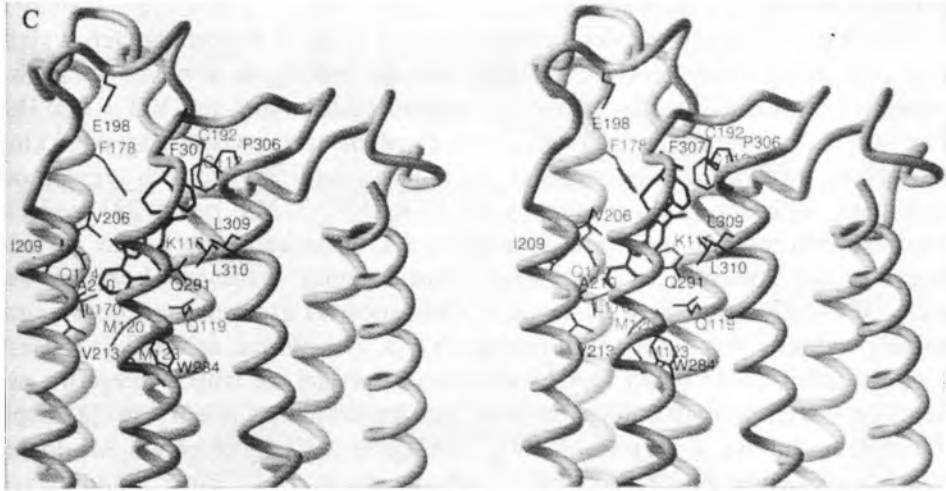
W identyczny sposób uzyskano wstępne dokowanie selektywnego superagonisty DDAVP [36] i selektywnego antagonisty peptydowego desGly⁹-[Mca¹, D-Ile², Ile⁴]AVP, gdzie Mca = kwas β , β -pentametyleno- β -merkaptopropionowy. Z kolei aktywny doustnie niepeptydowy antagonist OPC-31260 [37] (rys. 5), ze względu na znacznie mniejszą cząsteczkę i w konsekwencji luźne, ale też i niejednoznaczne dopasowanie do otworu receptora, był dokowany techniką polegającą na wielokrotnym losowaniu jego startowej orientacji i pozycji we wnękę, z jednoczesnym sprawdzaniem, czy ligand „nie zawadza” o ściany otworu receptora. W ten sposób wygenerowano kilkaset startowych układów V2R/OPC-31260 [38].



Rys. 5. OPC-31260: 5-dimetyloamino-1-[4-(2-metylobenzoilo-amino)benzoilo]-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzazepina [37]

Wszystkie symulacje wykonane były w próżni (ze stałą dielektryczną rosnącą liniowo z odległością), za pomocą pakietu AMBER 4.1 [39], na komputerach SGI Power Challenge 8×R10000, IBM SP2 15×POWER2 lub CRAY Y-MP/EL-98. Wybór próżni jako środowiska, choć nie uzasadniony fizycznie, był koniecznością wynikłą z niedostępności adekwatnego modelu błony komórkowej w momencie startu tego projektu. W obecnych symulacjach zaczynamy także uwzględniać błonę lipidową. Mając wszakże i wtedy na uwadze przyszłe symulacje z uwzględnieniem błony lipidowej, dokładaliśmy starań, by dążąc do optymalnego – w założonym modelu – zadokowania bioligandów, nie stracić przy tym w sposób nieodwracalny istotnego obiektu odniesienia, jakim była struktura V2R zgodna z samouzgodnioną [8, 9], doświadczalną strukturą rodopsyny [4]. Zachowanie zarysu kształtu domeny 7TM zapewniliśmy poprzez zamrożenie pozycji węgli C^α wszystkich reszt aminokwaso-





Rys. 7. Stereodiagramy zoptymalizowanych kompleksów V2R/bioligand. Pokazano tylko zewnątrzkomórkowe części receptora. V2R jest szary, a ligandy czarne. Reszty oddziałujące są zaznaczone, a ich łańcuchy boczne wyeksponowane. A – V2R/AVP; B – V2R/desGly⁹-[Mca¹,D-Ile²,Ile⁴]AVP; C – V2R/OPC-31260

wych należących do siedmiu helis TM. Było to zarazem jedyne ograniczenie narzucone na badane układy, jeśli nie liczyć wspomnianych uprzednio, narzucanych przejściowo trzech oddziaływań V2R-peptyd [36, 38].

Każdy z modeli startowych V2R/peptyd, po wstępnej minimalizacji (20000 cykli) był następnie poddany sekwencji 30–40 cykli CSA, w których koniec poprzedniego był jednocześnie startem do następnego cyklu CSA. W czasie symulacji ogólny kształt domeny 7TM (pozycje węgli C^α) pozostawał zamrożony, a cała reszta, tj. łańcuchy boczne 7TM, całe domeny wewnętrzne i zewnątrzkomórkowe oraz ligand, mogła się swobodnie ruszać. Analizując zbiory konformacji wynikowych z każdej serii CSA stwierdziliśmy, że były one swoiście zbieżne dla każdego kompleksu V2R/peptyd. Kompleksy końcowe wykazywały podobne, niezależnie od agonisty czy też antagonisty, ułożenie ligandów we wnęce V2R. Zgodnie z tym położeniem resztami V2R odpowiedzialnymi za wiązanie ligandów w otworze receptora okazywały się Cys¹¹², Val¹¹⁵, Lys¹¹⁶, Gln¹¹⁹, Met¹²³ w TM3; Glu¹⁷⁴ w TM4; Val²⁰⁶, Ala²¹⁰, Val²¹³-Phe²¹⁴ w TM5; Trp²⁸⁴, Phe²⁸⁷-Phe²⁸⁸, Gln²⁹¹ w TM6; i Phe³⁰⁷, Leu³¹⁰, Ala³¹⁴ oraz Asn³¹⁷ w TM7. Na rys. 6 (wklejka po s. 444) pokazany jest przykładowo sposób, w jaki były identyfikowane i analizowane oddziaływania V2R/ligand, na rys. 7A i 7B natomiast pokazane są zoptymalizowane struktury kompleksów V2R z odpowiednio, AVP i antagonistą desGly⁹-[Mca¹,D-Ile²,Ile⁴]AVP.

Wszystkie wymienione reszty z wyjątkiem pięciu (TM5: Val²⁰⁶, Ala²¹⁰, Val²¹³; TM7: Phe³⁰⁷, Ala³¹⁴) są niezienne w podrodzinie receptorów neuro-

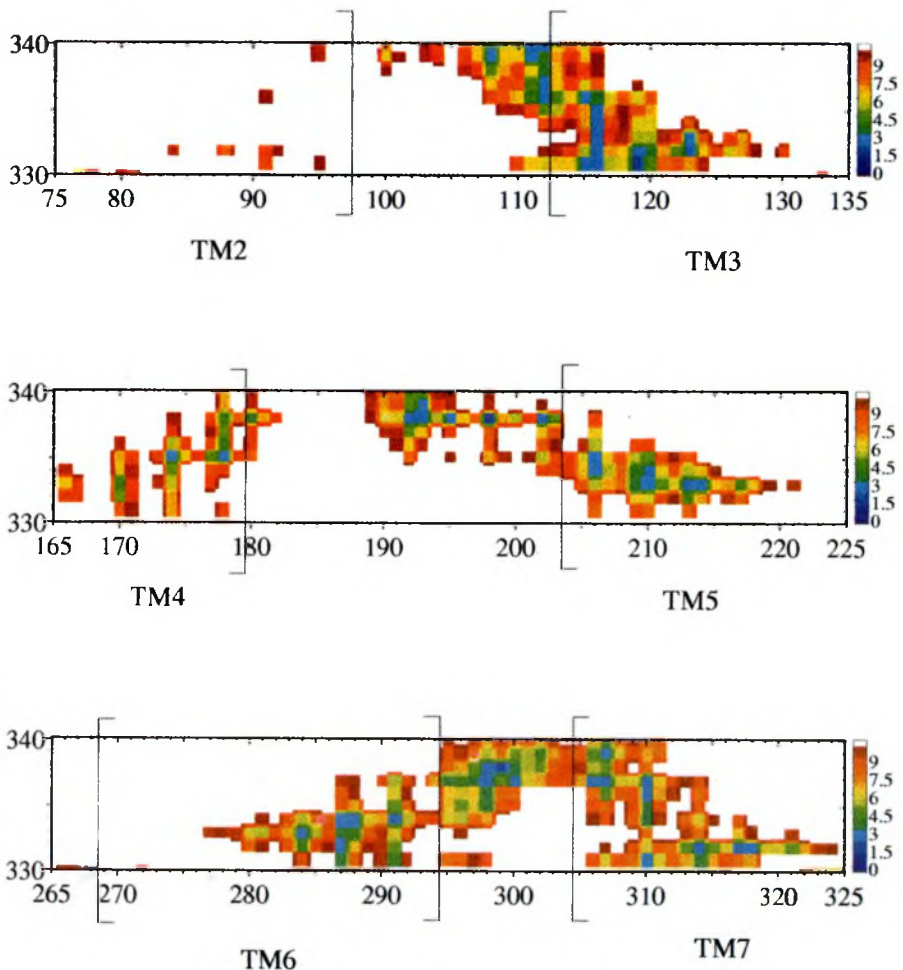
przysadkowych, a niektóre (TM3:Cys¹¹², TM4:Glu¹⁷⁴, TM6:Trp²⁸⁴, Phe²⁸⁷ i TM7:Asn³¹⁷) nawet w całej superrodzinie. Z kolei 5 wspomnianych wyjątków jest „konserwatywnych” w podrodzinie, co znaczy, że w blisko spokrewnionych receptorach zastępowane są resztami podobnymi, np. Val → Leu,Ile; Phe → Tyr itp. Zidentyfikowane reszty mogą zatem rzeczywiście odgrywać kluczową rolę zarówno w selektywności, jak i mechanizmie transdukcji sygnału od receptora. Kilkaset struktur startowych V2R/OPC-31260, po 20 000 cyklach minimalizacji również było poddawanych CSA, ograniczonemu jednak do jednego cyklu. W efekcie otrzymany został zbiór kilkuset kompleksów V2R/OPC-31260 (rys. 8; wklejka po s. 444), spośród których jako optymalne zostały wybrane te o najniższych energiach (rys. 7C). Widać, że OPC-31260 jest o około jeden obrót helisy (5,4 Å) ulokowany płycej we wnęce receptora niż peptydy w wyniku tworzenia stabilnego mostka jonowego między swoją grupą dimetyloamoniową a resztami D297 i/lub E299 z EL3 receptora. Mimo tej różnicy większość oddziaływań jest realizowana przez te same aminokwasy receptora, które oddziałują z ligandami peptydowymi. Warto wspomnieć, że w eksperymentach mutagenezy z pokrewnym receptorem V1aR potwierdzono, iż kilka spośród reszt, równoważnych do zidentyfikowanych tu przez nas jako oddziałujące z bioligandami w V2R, odgrywa kluczową rolę w powinowactwie V1aR do AVP [40].

PERSPEKTYWY

Bieżący stan zaawansowania modelowania molekularnego białek nie zapewnia wyników na poziomie gwarantującym ich pełną wiarygodność. Raczej mogą one (w korzystnych wypadkach) dostarczać wskazówek, w jakim kierunku się posuwać przy planowaniu eksperymentów mutagenezy-badania powinowactwa/aktywności biologicznej. W opisanym wypadku, wspomniane reszty aminokwasowe receptora V2R powinny być w takim rozumieniu pierwszymi kandydatami do eksperymentów selektywnej mutagenezy receptora.

Szybkiego postępu można się spodziewać z trzech stron:

(1) Zasoby bazy struktur białkowych w Brookhaven Protein Databank [41] rosną wykładniczo, przekraczając już 6000 obiektów [42], co po wyeliminowaniu wielokrotnych lub ściśle homologicznych rozwiązań i tak daje ok. 940 unikalnych struktur [43]. Stworzyło to podstawy do analiz i taksonomii motywów białkowych, z których wynika dość optymistyczny obraz, prognozujący, że za 5–10 lat, mniej więcej zbieżnie w czasie z kompletnym poznaniem genomu ludzkiego, zbiór motywów jako funkcji sekwencji osiągnie stan nasycenia [43, 44], co z kolei rokuje bardzo dobrze wariantowi modelowania molekularnego polegającemu na wykorzystywaniu homologii sekwencji-struktury. Zgodnie z taką prognozą bowiem, nasycony zbiór motywów białkowych będzie dobrym przybliżeniem układu zupełnego, zawierającego (w teorii) informację



Rys. 6. Mapa oddziaływań w zoptymalizowanym kompleksie V2R/AVP. Na osi poziomej jest sekwencja V2R (1–330), na osi pionowej zaś sekwencja AVP (331–339). Odcinki sekwencji V2R nie doznające oddziaływań z AVP są wycięte. Oddziaływania między parami reszt aminokwasowych są przedstawione za pomocą odległości między najbliższymi atomami w każdej z par. Kolorowa skala odległości (Å) podana jest po prawej stronie mapy. Równie wymowne są (nie pokazane) podobne mapy, pokazujące zamiast odległości energie oddziaływań par aminokwasów



Rys. 8. Stereodiagram pokazujący, jak w otworze receptora V2R poukładało się po CSA i minimalizacji energii kilkadziesiąt struktur OPC-31260 zrelaksowanych do najniższych energii, z energią rosnącą od niebieskiego do czerwonego. Widać, że prawie wszystkie ligandy OPC-31260 są zorientowane grupą dimetyloamoniową (kolorowa kula) ku pętlom EL2/EL3, z którymi tworzą mostki jonowe za pośrednictwem Asp i/lub Glu. W kompleksach o najniższej energii OPC-31260 zajmuje „przednią” część wnęki, oddziałując z wybranymi (pokazane łańcuchy boczne) resztami receptora spośród tych, z którymi także oddziałują ligandy peptydowe (szare kule), por. rys. 7

niezbędną i zarazem dostateczną do konstrukcji dowolnego białka znanego w przyrodzie [45].

(2) Notuje się ciągły postęp w rozwoju krystalografii elektronowej wysokiej rozdzielczości, poprzez zastosowanie kriomikroskopii elektronowej w coraz niższych temperaturach, aż po ciekły hel, co bardzo ogranicza destrukcyjny wpływ wiązki elektronów, poprawiając przy tym zdecydowanie liczbę zebranych czynników struktury, a tym samym i rozdzielczość. Miarą sukcesu na tym polu może być pierwsza kompletna struktura białka typu 7TM (ale nie GPCR) bakteriorodopsyny (BRD) z rozdzielczością 3 Å, w której po raz pierwszy „widać” szczegóły reszt aminokwasowych wszystkich pętli [46], efekt nieosiągalny we wcześniejszych opisach BRD tą metodą [47, 48].

(3) Wreszcie doskonalone są techniki dyfrakcji promieni X, wśród których zastosowanie bardzo silnych źródeł promieniowania w postaci synchrotronów tzw. trzeciej generacji rokuje analizę struktury mikrokryształów białek z rozdzielczością 3 Å i lepszą [49, 50], umożliwiającą zatem oglądanie poszczególnych atomów. Powinno to wkrótce doprowadzić do szybkiego wzrostu w bazie PDB [42] liczby struktur białek membranowych, dla których wyhodowanie kryształów o jakości zapewniającej wystarczającą liczbę czynników struktury ciągle stanowi największą przeszkodę w poznawaniu ich budowy przestrzennej metodami dyfraktometrycznymi. I na tym polu notuje się postęp w postaci struktury wysokiej rozdzielczości (2,5 Å) otrzymanej z analizy dyfrakcji promieni X mikrokryształów BRD [51].

Czas wkrótce pokaże, na ile prognozy i oczekiwania spotkają się z oczekiwaniami w odniesieniu do GPCR i innych białek membranowych.

Podziękowanie

Praca wspierana grantem KBN nr 260/T09/96/11 oraz grantami obliczeniowymi CI TASK w Gdańsku i ICM w Warszawie. C. Czaplewski pobiera stypendium dla młodych naukowców Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Vriend, GPCR DataBase © 1996 (<http://swift.embl-heidelberg.de/7tm/>).
- [2] T. P. Iismaa, T. J. Biden, J. Shine, *G Protein-Coupled Receptors*, Springer-Verlag, Heidelberg 1995.
- [3] S. Watson, S. Arkininstall, *The G-Protein Linked Receptor. Facts Book*, Academic Press, London 1994.
- [4] G. F. X. Schertler, C. Villa, R. Henderson, *Nature*, 1993, **362**, 770.
- [5] V. M. Unger, G. F. X. Schertler, *Biophys. J.*, 1995, **68**, 1776.
- [6] G. F. X. Schertler, P. A. Hargrave, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1995, **92**, 11578.
- [7] J. M. Baldwin, *EMBO J.*, 1993, **12**, 1693; *Curr. Opin. Cell Biol.*, 1994, **6**, 180.
- [8] P. Herzyk, R. E. Hubbard, *Biophys. J.*, 1995, **69**, 2419.

- [9] M. C. Peitch, P. Herzyk, T. N. C. Wells, R. E. Hubbard, Swiss-Model, an automated knowledge-based protein modeling server at Glaxo Wellcome Research and Development S.A. in Geneva (<http://expasy.hcuge.ch/swissmod/SWISS-MODEL.html>).
- [10] D. Zhang, H. Weinstein, *J. Med. Chem.*, 1993, **36**, 934.
- [11] D. Donnelly, J. B. C. Findlay, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1994, **4**, 582.
- [12] A. Wittinghofer, *Structure*, 1996, **4**, 357.
- [13] S. R. Sprang, *Annu. Rev. Biochem.*, 1997, **66**, 639.
- [14] E. J. Neer, *Cell*, 1995, **80**, 249.
- [15] D. G. Lambright, J. P. Noel, H. E. Hamm, P. B. Sigler, *Nature*, 1994, **369**, 621.
- [16] M. B. Mixon, E. Lee, D. E. Coleman, A. M. Berghuis, A. G. Gilman, S. R. Sprang, *Science*, 1995, **270**, 954.
- [17] J. P. Noel, H. E. Hamm, P. B. Sigler, *Nature*, 1993, **366**, 654.
- [18] D. E. Coleman, A. M. Berghuis, E. Lee, M. E. Linder, A. G. Gilman, S. R. Sprang, *Science*, 1994, **265**, 1405.
- [19] J. Sondek, A. Bohm, D. G. Lambright, H. E. Hamm, P. B. Sigler, *Nature*, 1996, **379**, 369.
- [20] D. G. Lambright, J. Sondek, A. Bohm, N. P. Skiba, H. E. Hamm, P. B. Sigler, *ibid.*, 1996, **379**, 311.
- [21] M. A. Wall, D. E. Coleman, E. Lee, J.-A. Iñiguez-Lluhi, B. A. Posner, A. G. Gilman, S. R. Sprang, *Cell*, 1996, **83**, 1047.
- [22] V. M. Unger, P. A. Hargrave, J. M. Baldwin, G. F. X. Schertler, *Nature*, 1997, **389**, 203.
- [23] E. A. Dratz, J. E. Furstenau, C. G. Lambert, D. L. Thireault, H. Rarick, T. Schepers, S. Pakhlevanians, H. E. Hamm, *ibid.*, 1993, **363**, 276.
- [24] Y. de Keyser, C. Auzan, F. Lenne, C. Beldjord, M. Thibonnier, X. Bertagna, E. Clauser, *FEBS Lett.* 1994, **356**, 215.
- [25] D. Donnelly, J. B. C. Findlay, T. L. Blundell, *Receptors and Channels*, 1994, **2**, 61.
- [26] R. Henderson, J. M. Baldwin, T. A. Ceska, F. Zemlin, E. Beckmann, K. H. Downing, *J. Mol. Biol.* 1990, **213**, 899.
- [27] M. Birnbaumer, *J. Receptor Signal Transduct. Res.*, 1995, **15**, 131.
- [28] *Vasopressin*, P. Gross, D. Richter, G. L. Robertson, (red.), *Materiały IV Międzynarodowej Konferencji Wazopresynowej*, Berlin, Maj 1993, John Libbey Eurotext, 1993, Paris.
- [29] *World Congress of Neurohypophysical Hormones*, Montreal, Qc. Canada, Aug. 1997, *Materiały*.
- [30] R. Postina, E. Kojro, F. Fahrenholz, *J. Biol. Chem.*, 1996, **271**, 31593.
- [31] E. Kojro, P. Eich, G. Gimpl, F. Fahrenholz, *Biochemistry*, 1993, **32**, 13537.
- [32] J. Liu, J. Wess, *J. Biol. Chem.*, 1996, **271**, 78772.
- [33] SYBYL, v. 6.1, Tripos Inc., St. Louis, MO, U.S.A., 1994.
- [34] E. Ufer, R. Postina, V. Gorbulev, F. Fahrenholz, *FEBS Lett.*, 1995, **362**, 19.
- [35] E. Kojro, P. Eich, G. Gimpl, F. Fahrenholz, *Biochemistry*, 1993, **32**, 13537.
- [36] C. Czaplewski, R. Kaźmierkiewicz, J. Ciarkowski, *J. Comp.-Aided. Molec. Design*, 1998, w druku.
- [37] Y. Yamamura, H. Ogawa, H. Yamashita, T. Chihara, H. Miyamoto, S. Nakamura, T. Onogawa, T. Yamashita, T. Hosokawa, T. Mori, M. Tominaga, Y. Yabuuchi, *Br. J. Pharmacol.*, 1992, **105**, 787.
- [38] C. Czaplewski, R. Kaźmierkiewicz, J. Ciarkowski, *Lett. Peptide Sci.* 1998, w druku.
- [39] AMBER 4.1, D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham III, D. M. Ferguson, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner, P. A. Kollman, University of California, San Francisco, CA, U.S.A., 1995.
- [40] B. Mouillac, B. Chini, M.-N. Balestre, J. Elands, S. Trumpp-Kallmeyer, J. Hoflack, M. Hibert, S. Jard, C. Barberis, *J. Biol. Chem.*, 1995, **270**, 25771.
- [41] F. C. Bernstein, T. F. Koetzle, G. J. Williams, E. E. J. Meyer, D. M. Brice, J. R. Rodgers, O. Kennard, T. Shimanouchi, M. Tsanumi, *J. Mol. Biol.*, 1977, **112**, 535.

- [42] Brookhaven Protein Data Base, <http://pdb.icm.edu.pl/pdb-bin/pdbmain>
- [43] L. Holm, C. Sander, *Science*, 1996, **273**, 595; *Structure*, 1997, **5**, 165.
- [44] S. E. Brenner, C. Chothia, T. J. P. Hubbard, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1997, **7**, 369.
- [45] D. T. Jones, *ibid.*, 1997, **7**, 377.
- [46] Y. Kimura, D. G. Vassilyev, A. Miyazawa, A. Kidera, M. Matsushima, K. Mitsuoka, K. Murata, T. Hirai, Y. Fujioshi, *Nature*, 1997, **389**, 206.
- [47] R. Henderson, J. M. Baldwin, T. A. Ceska, F. Zemlin, E. Beckman, K. H. Downing, *J. Mol. Biol.*, 1990, **213**, 899.
- [48] N. Grigorieff, T. A. Ceska, K. H. Downing, J. M. Baldwin, R. Henderson, *ibid.*, 1996, **259**, 393.
- [49] R. F. Service, *Science*, 1997, **277**, 1217.
- [50] A. S. Moffat, *ibid.*, 1997, **277**, 1607.
- [51] E. Pebay-Peyroula, F. Rummel, J. P. Rosenbusch, E. M. Landau, *ibid.*, 1997, **277**, 1676.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 stycznia 1998

**METODY SYNTEZY SIARKOWYCH
POCHODNYCH ZASAD PIRYMIDYNOWYCH**
**THE METHODS OF SYNTHESIS
OF THIO SUBSTITUTED PYRIMIDINE BASES**

Zdzisława Nowakowska, Elżbieta Wyrzykiewicz

*Zakład Spektrometrii Masowej Związków Organicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

Wprowadzenie

Reakcje syntezy 2- i 4-mono- oraz 2,4-ditiopodstawionych analogów uracylu

Reakcje cyklizacji pierścienia pirymidynowego

Substytucja nukleofilowa siarki do pierścienia pirymidynowego

Reakcje otrzymywania pirymidyn z innych związków heterocyklicznych

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Uracil thio-derivatives have become to play increasingly important roles in biology and medicine. Numerous sulphur-substituted pyrimidines have found applications as clinically useful drugs. Thiouracils have recently been the subject of considerable interest as they inhibit hyperthyroidism in man [1, 2], have been isolated from *E. coli* tRNA [3], and inhibit virus [4] and bacterial growth [5] by causing alterations [6] in protein synthesis. Thiouracils are also of interest because of mutagenic [7], anticancer and antithyroid activity [8], kidney stone formation inhibition [9] and antidote properties for mercury poisoning. Two of them, 2-thiouracil and 6-propyl-2-thiouracil, exhibit marked affinities for melanin-producing tissue *in vitro* and a similar affinity *in vivo*, where they presumably act as false precursors for melanin [10, 11]. Boron-containing derivatives of thiouracils [12-14] containing a dihydroxyboryl (or 1-*o*-carboranylalkyl) group in the 5-position are very important because of their potential applications for BNCT. Human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) is the causative agent of acquired immunodeficiency syndrome (AIDS), which is one of the world's most serious health problems. Since the discovery of the acyclic 6-substituted uridine derivative 1-[(2-hydroxyethoxy)methyl]-6-(phenylthio)-thymine (HEPT) as a novel lead for specific anti-HIV-1 agents [15], a number of HEPT analogs have been synthesized to increase its potency [16-18]. The studies of the structure-activity relationships of HEPT analogs indicated that replacement of the 2-oxo function with a thione function potentiated their anti-HIV-1 activity [16, 19, 20].

Therefore the synthesis of thio-substituted pyrimidine bases and their derivatives appears to be a challenge for organic chemists. The methods of preparation of these compounds have been reviewed.

WPROWADZENIE

Siarkowe analogi zasad pirymidynowych są częścią serii nukleozasad modyfikowanych. Intensywny rozwój badań nad tymi połączeniami datuje się od odkrycia Lippsetta [21] i Zachaua [22], którzy wykazali obecność 2-tiourydyny i 4-tiourydyny w tRNA z *Escherichia coli*.

Siarkowe analogi zasad pirymidynowych, zarówno naturalne, jak i syntetyczne wykazują szerokie spektrum aktywności farmakologicznej i biologicznej [23–35], wśród których na szczególną uwagę zasługują ich właściwości antytyroidalne [1, 2, 36–46], nasenne, antywirusowe, przeciwdrobnoustrojowe i antyrakowe.

Wśród siarkowych analogów zasad pirymidynowych znaleziono również połączenia hamujące replikację wirusa HIV-1. Najbardziej znanymi przykładami związków tego typu są 1-hydroksyetoksymetylo-6-tiofenylotymina [15, 47, 48] (HEPT), 5-etylo-1-benzylksymetylo-6-tiofenylouracyl [49–51] (EBPU) oraz 5-etylo-1-benzylksymetylo-6-(3,5-dimetylotiofenyl)-juracyl [16, 17, 20, 48]. Tendencja wzrostu aktywności antywirusowej obserwowana jest po podstawieniu atomu siarki w miejsce atomu tlenu w pozycji 2 cząsteczki uracylu [16, 19, 20, 52–54].

Dowiedziano również, że wywodzące się z 2-tiouracylu różnorodne jego pochodne wykazują właściwości antyrakowe, szczególnie przeciw czerniakom [10, 11]. Odkryte przez Whittackera [11] powinowactwo 2-tiouracylu do tkanek wytwarzających melaninę zapoczątkowało badania nad syntezą pochodnych 2-tiouracylu zawierających bor. Związki te używane są jako nośniki boru w terapii wychwytywania neutronów (BNCT – *boron neutron capture therapy of cancers*) w komórkach czerniaka [12–14, 55–60].

Wywodzące się z tiouracyli różnorodne dicykliczne tiazolopirymidyny zaś są szczególnie ważne z farmakologicznego punktu widzenia ze względu na działanie znieczulające [61], antyrakowe [62, 63], przeciwzapalne i przeciwgorączkowe [63–65], psychotropowe [61, 62] oraz immunomodulatorowe [66]. Związki te ponadto stosowane są w leczeniu jako środki uodparniające (TEI 3096) [67], uspokajające (Ritanserin) [68] i neuroleptyczne (Setoperone) [68].

Z szeregu tiouracyli wywodzi się ponadto seria pestycydów o wybitnej aktywności insektycydowej [69], akarycydowej, herbicydowej oraz regulatorów wzrostu roślin [70–74].

Szerokie spektrum aktywności biologicznej siarkowych analogów uracyli jest powodem kontynuowania badań nad metodami syntezy tych połączeń.

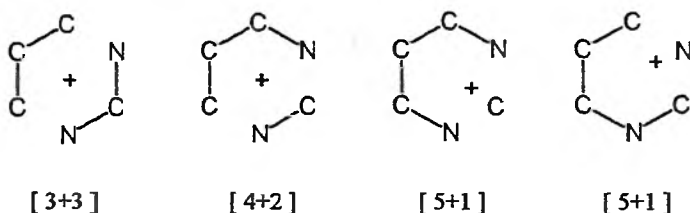
REAKCJE SYNTEZY 2- i 4-MONO- ORAZ 2,4-DITIOPODSTAWIONYCH ANALOGÓW URACYLU

Literatura chemiczna dostarcza opisu wielu metod syntezy siarkowych analogów zasad pirymidynowych. Mogą one być podzielone na trzy główne klasy obejmujące:

1. reakcje cyklizacji pierścienia pirymidynowego przy zastosowaniu jako substratów różnorodnych związków alifatycznych,
2. reakcje substytucji siarki do pierścienia pirymidynowego,
3. reakcje otrzymywania pirymidyn z innych związków heterocyklicznych.

REAKCJE CYKLIZACJI PIERŚCIENIA PIRYMIDYNOWEGO

Metody cyklizacji pierścienia pirymidynowego siarkowych analogów zasad pirymidynowych obejmują głównie reakcje biegnące z różnorodnymi substratami alifatycznymi według schematu 1. W trakcie przebiegu tych przemian wytwarzają się dwa wiązania C—N. Reakcje zachodzące według schematu [5 + 1] mogą przebiegać dwojako, wychodząc z substratów dostarczających C-2 albo N-1 (lub N-3) w procesie wytwarzania pierścienia pirymidynowego.

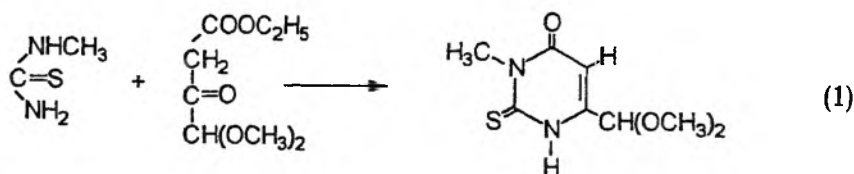


Schemat 1. Reakcje cyklizacji pierścienia pirymidynowego

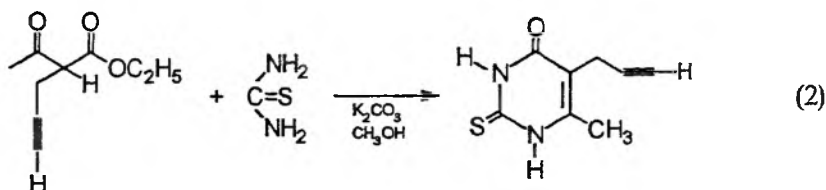
Główną, najpopularniejszą metodą cyklizacji pierścienia pirymidynowego siarkowych pochodnych uracylu jest ta biegnąca według schematu [3 + 3], wychodząca ze związków 1,3-dikarbonylowych oraz tiomocznika i jego pochodnych. Związkami 1,3-dikarbonyłowymi używanymi w tych przemianach są estry β -ketokwasów karboksylowych, tak jak i β -aldehydroestry oraz ich pochodne.

Szczególnie interesującą i ważną grupą syntez tiouracyli są reakcje estrów β -ketokwasów karboksylowych z tiomocznikiem. Według Torreya i Zanettiego [75] oraz Hanzego i Kahlenberga [76] kondensacja tego typu może zachodzić stopniowo — poprzez kolejne eliminacje cząsteczek wody i alkoholu. Acetylooctan etylu reaguje z tiomocznikiem w różnych warunkach, np. w alkoholowym roztworze HCl [77], etanolowym roztworze etanolanu sodu [78], metanolowym roztworze metanolanu sodu [79–81] i wodnym roztworze węglanu potasu [82]. Wykorzystując odpowiednie warunki reakcji tiomocznika z estrami etylowymi β -ketokwasów karboksylowych otrzymano szereg 5- i 6-podstawionych 2-tiouracyli [83–87]. Miller, Dessert i Anderson [88] uzyskali 6-alkilo- i 6-arylopodstawione 2-tiouracyle w reakcjach kondensacji tiomocznika z estrami nienasyconych β -ketokwasów karboksylowych, takich jak 3-keto-5-heksenian etylu i 3-keto-4-heksenian etylu. Whitehead i Traverso natomiast [89–91] zsyn-

tetyzowali wiele 2-tiouracyli i 2-tiocytozyn, prowadząc kondensacje tiomocznika z etoksymetylenomalonianem dietylu, cyanoocetanem etylu i acetyloocetanem etylu. Autorzy ci uzyskali ponadto szereg 5-cyano-, 5-acetylo- i 5-etoksykarbonylopodstawionych pochodnych 2-tiouracyli zawierających podstawniki alkilowe, cykloalkilowe i aryłowe w położeniach 2 i 6 pierścienia pirymidynowego. Zastosowanie w omawianej przemianie jako substratu N-alkilotiomocznika prowadzi do uzyskania N-podstawionych tiouracyli, tak jak to pokazano na przykładzie prowadzonej w metanolewym roztworze metanolanu sodu reakcji 4,4-dimetoksyacetyloocetanu etylu z N-metylotiomocznikiem [92].

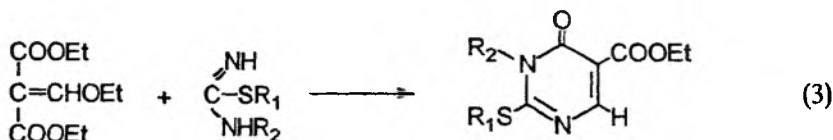


Z kolei opracowana przez Reynoldsa i wsp. [93] kondensacja tiomocznika i 2-acetylo-4-pentynianu etylu doprowadziła do otrzymania 6-metylo-5-(2-propynylo)-2-tiouracylu.



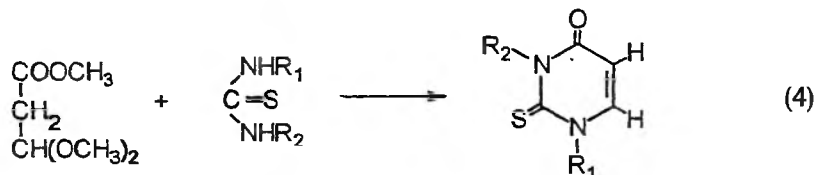
Tabern i Volwiler natomiast [94] otrzymywali 2-tio-6-amino-1-metylouacyl, prowadząc kondensację N-metylotiomocznika z cyanoocetanem etylu. Podobna reakcja przeprowadzona w etanolowym roztworze etanolanu sodu z tiomocznikiem pozwala na uzyskanie 2-tio-6-aminouracylu [95]. Użycie jako substratu S-alkilotiomocznika obniża znacznie wydajność tej przemiany.

Reakcja etoksymetylenomalonianu dietylu z S-(lub N-)podstawionym tiomocznikiem, pozwala na otrzymanie 5-etoksykarbonylo-2-tiouracylu [96], 2-benzyltio-5-etoksykarbonylo-uracylu [97] i 5-etoksykarbonylo-3-metylo-2-tiouracylu [91].



$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}; \quad \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{aryl}$

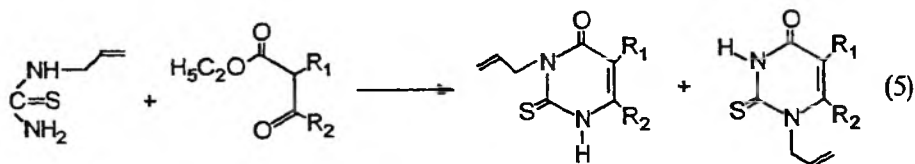
W 1986 r. Winckelmann i Larsen [98] opisali zachodzącą według tej metody, a prowadzoną w silnie zasadowym środowisku (wodorek sodu w dioksanie lub metanolan sodu w toluenie) syntezę dużej grupy N_1, N_3 -podstawionych tiouracyli przy zastosowaniu jako substratów pochodnych tiomocznika i 3,3-dimetoksypropionianu metylu.



$R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$

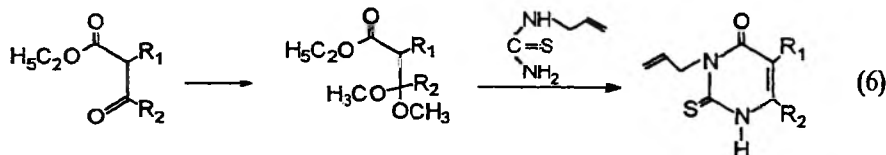
$R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$

W ostatnim dziesięcioleciu badania nad reakcjami różnorodnych β -ketoestrów z *N*-alliliotiomocznikiem były prowadzone przez Dramińskiego i wsp. [99–101]. Autorzy ci wykazali, iż ten typ kondensacji prowadzonej w etanolewym roztworze etanolanu sodu nie zachodzi selektywnie, prowadząc do uzyskania mieszaniny izomerów 3-*N*-allilo- i 1-*N*-allilopodstawionego tiouracylu.



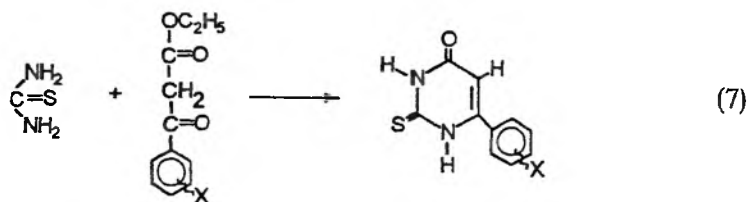
$R_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_2)_n, n = 3-5; \quad R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

W celu otrzymania czystego 3-*N*-allilo-5,6-dialkilo-2-tiouracylu autorzy ci dokonali w pierwszym etapie reakcji acetylowania β -ketoestru, a następnie w warunkach kwasowej hydrolizy jego kondensacji z *N*-alliliotiomocznikiem.



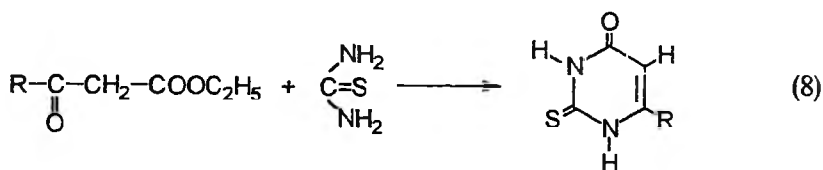
Na podstawie podobnych przemian grupa Mazutaniego [102] otrzymała selektywnie, choć z niską wydajnością, 3-*N*-alkenilo-2-tiouracyl. Prace Sano [103] oraz Neidleina i Menche [104] natomiast anonują uzyskanie szeregu pochodnych 1-metylo- i 3-metylo-2-tiouracyli oraz 1-pirydylo- i 1-fenilo-2-tiouracyli przy wykorzystaniu jako substratów *N*-metylo- i *N*-arylopodstawionych pochodnych tiomocznika.

Jackman, Bergman i Archer [105] oraz Clark i Munawara [106], prowadząc reakcje kondensacji tiomocznika z podstawionymi w grupie benzoilowej benzoilooctanami etylu, uzyskali różnorodne 6-fenylpodstawione 2-tiouracyle.



X = Cl, Br, CH₃, OCH₃

Simon i Kowtunowskaja natomiast [107] zsyntezowali serię 6-alkilo-(fenylo- i benzylo-)podstawionych 2-tiouracyli drogą kondensacji tiomocznika z estrami etylowymi różnych β-ketokwasów karboksylowych.



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅, CH₂C₆H₅

Autorzy ci zsyntetyzowali również S-metylotiouracyle, drogą kondensacji 2-metyloizotiomocznika z estrami β-ketokwasów karboksylowych. Reakcja 2-metyloizotiomocznika z acetylooctanem etylu przebiega w wodnym roztworze wodorotlenku sodu [108] (albo węglanu sodu) [109] w temperaturze pokojowej, w ciągu 48 godzin prowadząc do uzyskania 2-metylotio-6-metylouracylu. W podobny sposób otrzymano szereg 5- i 6-podstawionych 2-metylo-(etylo-)tiouracyli [110–113].

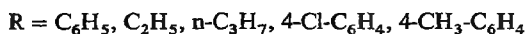
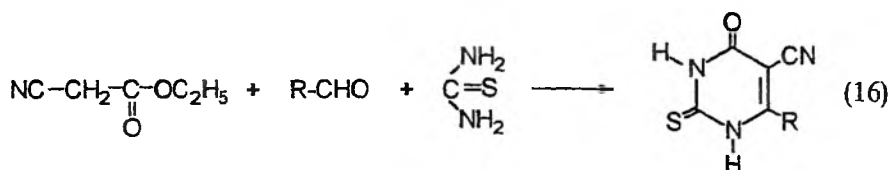
Podstawione β-aldehydroestry były szeroko stosowane do bezpośredniego wprowadzania podstawnika w pozycję 5 cząsteczki cykliczowanego 2-tiouracylu [112–116]. α-Formylooctan etylu i jego sodowa pochodna reagują w alkalicznym roztworze z tiomocznikiem tworząc 2-tiouracyl [117]. Analogicznie przemiana ta zachodzi również z 2-metylo- i 2-etyloizotiomocznikiem, prowadząc do uzyskania S-alkilotiouracyli [107].

Biologicznie ważne 5-metylenokarbonyloalkoksy-2-tiouracyle były syntetycznie otrzymywane przez kondensację tiomocznika z estrami kwasu α-formylobursztynowego przez Vorbrüggena i Strehlike [118], Fissekisa i Sweeta [119], Fischera i Rocha [82] oraz Baczyńskiego i Biemann [120].

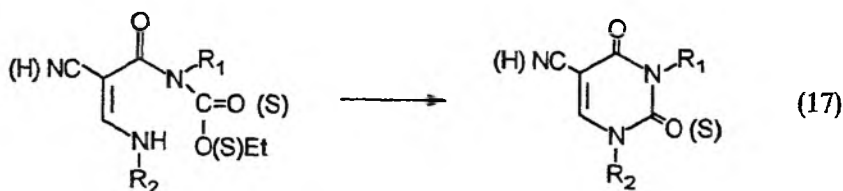
W wyniku reakcji cyjanofomylooctanu etylu z 2-etyloizotiomocznikiem natomiast Dornow i Petsch [121] otrzymali 5-cyjano-2-etylotiouracyl.

Należy przy tym zarazem podkreślić, iż szereg syntez pochodnych 2-tiouracyli można również prowadzić zgodnie ze schematem łączenia fragmentów [4 + 2]. Perez i wsp. [137] otrzymywali bowiem pochodne 5-cyano-2-tiouracylu w wyniku prowadzonej w obecności metanolanu sodu reakcji cyjanooctanu metylu z N-podstawionym imidoeterem.

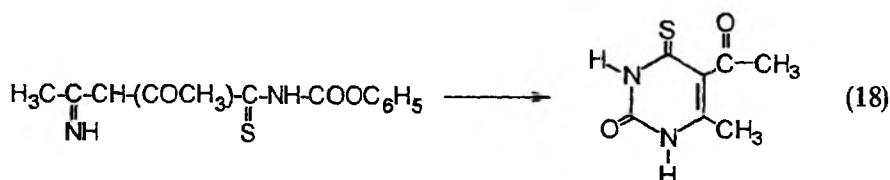
Zaproponowana przez grupę kierowaną przez Kambe [138] synteza 5-cyano-2-tiouracyli, polegająca na kondensacji cyjanooctanu etylu z aldehydem i z tiomocznikiem, jest przykładem cyklizacji wytwarzającej trzy wiązania na drodze łączenia składników według schematu [3 + 1 + 2].



Otrzymanie siarkowych analogów uracylu jest zarazem możliwe w cyklizacji powodującej wytworzenie jednego wiązania. Począwszy bowiem od 1955 r. Shaw [138–146] prowadził badania nad reakcjami cyklizacji w słabo alkalicznych warunkach aminometylenoacylokarbaminianów. Badania te doprowadziły do otrzymania szeregu N-podstawionych uracyli i tiouracyli.



Analogicznie Goerdeler i Pohland [147] uzyskali 5-acetylo-6-metylo-4-tiouracyl.



SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA SIARKI DO PIERŚCIENIA PIRYMIDYNOWEGO

Siarkowe analogi zasad pirymidynowych można również otrzymywać metodą substytucji poprzez bezpośrednie wprowadzanie grup tiolowych w położenia 2, 4 i 6 pierścienia pirymidynowego. Substratami w tych przemianach mogą być hydroksy-, halogeno-, amino-, alkiloamino-, alkitio- i tiocyjano-podstawione pochodne pirymidyny.

Grupy 2-, 4- i 6-hydroksylowe można przeprowadzić bezpośrednio w grupy tiolowe pod wpływem dekasulfidu tetrafosforu lub odczynnika Lawessona. Przekształcanie grup OH w grupy tiolowe w wyniku reakcji z dekasulfidem tetrafosforu zachodzi poprzez ogrzewanie w ksylenie, tetralinie lub pirydyinie. Pierwsze tego typu reakcje przeprowadzili Henze i Smith [148], którzy przekształcali kwas 5,5-dietylo- i 5-etylo-5-fenylbarbiturowy w jego tritiopodstawiony analog. Elion i Hitchings [149] oraz Brown i Harper [150, 151] natomiast wykazali wpływ temperatury na przebieg tiolowania 1,3-dimetylouracylu zachodzącego w tetralinie jako rozpuszczalniku. Związek ten bowiem w reakcji prowadzonej w temperaturze 120 °C przechodzi w 1,3-dimetylo-4-tiouracyl, w temperaturze 180 °C natomiast ulega całkowitemu tiolowaniu do 1,3-dimetylo-2,4-ditiouracylu. Wielu autorów otrzymywało 4-tiouracyl z uracylu w reakcji prowadzonej z P_4S_{10} w pirydyinie [152–158]. 4-Tiotymina uzyskana została analogicznie przez Ballwega [159], Lamona [136], Wheelera i McFarlanda [160] oraz Uedę i Foga [161]. 2,4-Ditiouracyl natomiast w podobnej przemianie otrzymali Elion i Hitchings [149, 162], Boarland i McOm [163], Schneider i Halverstadt [153], Wheeler i Liddle [117], a także Koppel [158]. W podobnych przemianach uzyskano również 1-metylo-4-tiouracyl [157], 6-amino-2,4-ditiouracyl [158], 6-metylo-4-tiouracyl [155] oraz 4-tiotymidynę i 4-tiurydynę [164]. 5-Alkilo-(lub halogeno-)podstawione pochodne 4-tiouracylu natomiast były uzyskiwane przez Uchylilową [165] i wsp. przez tiolowanie uracyli za pomocą dekasiarczku tetrafosforu w dioksanie.

Fenick, Carr i Falvey [166] również w dioksanie tiolowali 1-bromopropylouracyl, otrzymując 1-bromopropyl-4-tiouracyl. Tę metodę przekształcania hydroksypochodnych pirymidyny w ich analogi tiolowe stosowali również Kamiya [167, 168] i Zorbach [169].

W 1987 r. Łapucha [170] zaproponował tiolowanie różnorodnych pochodnych uracylu P_4S_{10} w diglymie jako rozpuszczalniku, w obecności kwaśnego węgla sodu jako katalizatora. Z kolei Kaneko [171] i wsp. przeanalizowali przebieg reakcji tiolowania uracylu, 5-fluorouracylu i tyminy za pomocą odczynnika Lawessona. Reakcje te prowadzili zarówno w bezwodnym heksametylofosfortriamidzie (HMPT), jak i pirydyinie, dioksanie oraz tetrahydrofuranie (THF). Uzyskane dane wykazały, że przemiana zachodząca w pirydyinie wymagała do uzyskania porównywalnych wydajności produktu dłuższego

czasu i wyższej temperatury niż reakcja prowadzona w HMPT. Felczak ze wsp. natomiast [172] wykazał na przykładzie przekształcania pochodnych 2,4-diketopirymidyn, 5,6-dihydrouracylu i nukleozasad pirymidynowych w ich odpowiednie 4-tio- i 2,4-ditioanalogi wysoką regioselektywność reakcji tiolowania przy użyciu odczynnika Lawessona w różnych rozpuszczalnikach (dioksan, THF).

Reakcja substytucji chloropodstawionych pochodnych pirymidyny grupą tiolową, alkilotiolową lub arylotiolową zachodzi łatwo w położeniu 4 pirymidyny. Podstawienie w pozycje 2 albo 6 jest nieco trudniejsze do przeprowadzenia. Wymiana chloru na grupę tiolową zachodzi poprzez działanie wodorosiarczkiem sodu [173] w roztworze wodnym lub alkoholowym. Ten typ substytucji był używany do uzyskania 5-amino-2,4-ditioruracylu [174], 6-amino-2-tioruracylu [175] i 2,4-ditioruracylu [158]. Podobne reakcje przeprowadzano zarazem stosując wodorosiarczek potasu [117, 176–180] lub tiomocznik [163, 177, 181–184].

Reakcje otrzymywania z chloropirymidyn odpowiednich alkilotiopodstawionych pochodnych uracyli opisali Marshall i Walker [185], Sprague i Johnson [186], Inoue [179], a także Spitteller i Bretschneider [187]. Chloropirymidyny są również substratami w reakcjach otrzymywania arylotiopirymidyn. 2-Fenylotiopirymidyna [188] powstaje np. w wyniku prowadzonej w 80 °C reakcji 2-chloropirymidyny z etanolem w roztworze tiofenolanu sodowego, 2,4-dichloro-6-metylopierymidyna natomiast, wprowadzona w reakcję z etanolem w roztworze tiofenolanu potasowego, przechodzi w temperaturze 0 °C w 2-chloro-4-fenylotio-6-metylopierymidynę, a w temperaturze 100 °C w 2,4-difenylotio-6-metylouracyl [189]. Z kolei 5-bromo-2,4-dichloropirymidyna w reakcji z dwukrotnym nadmiarem tiofenolanu sodowego w toluenie tworzy 5-bromo-2,4-dibenzylotioruracyl [13].

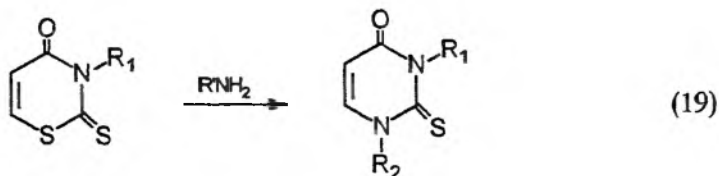
Tiocyanopirymidyny przechodzą w odpowiednie merkaptopirymidyny, reagując z wodnym roztworem tiomocznika. Przykładem może tu być opracowana przez Naito i Inoue [190] metoda przekształcania 2-chloro-5-nitro-4-tiocyanopirymidyny w 5-nitro-2,4-ditioruracyl. W wyniku reakcji prowadzonej w kwasie tiooctowym lub tiobenzoesowym w temperaturze 100 °C natomiast otrzymano 2-etylotio-4-merkapto-5-metylo-pirymidynę [191], jej 6-metylową [192] i 6-fenylową [193] pochodną oraz 5-fenylowy [194] analog.

Przykładem reakcji przekształcania aminopirymidyn w ich tioanalogi jest przeprowadzana przez Hitchingsa, Russella i Whittakera [195] synteza 5-*p*-chlorofenyl-6-etylo-2,4-ditioruracylu. Reakcja ta polegała na oddziaływaniu deka-sulfidem tetrafosforu w tetralinie w temperaturze 190 °C na 5-*p*-chlorofenyl-2,4-diamino-6-etylopierymidynę.

Bezpośrednie wprowadzanie grupy alkilotiolowej w pozycję 5 pierścienia pirymidynowego jest również możliwe, a reagentem, który to umożliwia, jest chlorek metanosulfenylowy [196, 197] i jego alkilowe analogi [198].

REAKCJE OTRZYMYWANIA PIRYMIDYN Z INNYCH ZWIĄZKÓW
HETEROCYKLICZNYCH

W 1964 r. Warrener i Cain [199] opisali metodę otrzymywania N-1,N-3-dialkilopodstawionych 2-tiouracyli polegającą na działaniu aminą pierwszorzędową na N-alkilową 1,3-tiotazyne.



$\text{R}'\text{NH}_2 = \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
 $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \quad \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. H. Miller, R. O. Roblin, E. B. Astwood, *JACS*, 1941, **67**, 2201.
- [2] R. H. Williams, G. H. Bissel, *Science*, 1943, **98**, 156.
- [3] J. Carbon, H. David, *ibid.*, 1968, **161**, 1146.
- [4] R. Jeemer, J. Rosseels, *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **11**, 438.
- [5] R. Hammers, *ibid.*, 1956, **21**, 170.
- [6] C. F. Beck, G. J. Howlett, *J. Mol. Biol.*, 1977, **111**, 1.
- [7] E. Galkiewicz, M. Pyziak, J. Chomiczewski, T. Górski, *Med. Dośw. Mikrobiol.*, 1979, **31**, 11.
- [8] E. Gaitan, R. C. Cooksey, D. Matthews, R. Presson, *Trace. Subst. Environ. Health*, 1981, **15**, 247.
- [9] W. O. Foye, Y. L. Lai-Chen, B. R. Patel, *J. Pharm. Sci.*, 1981, **70**, 49.
- [10] L. Dencker, B. Larsson, K. Olander, S. Ullberg, *Br. J. Cancer*, 1982, **45**, 95.
- [11] J. R. Whittaker, *J. Biol. Chem.*, 1971, **246**, 6217.
- [12] Z. J. Leśnikowski, R. F. Schinazi, *Pol. J. Chem.*, 1995, **69(6)**, 827.
- [13] W. Tjarks, D. Gabel, *J. Med. Chem.*, 1991, **34**, 315.
- [14] J. G. Wilson, *Progress in Neutron Capture Therapy of Cancer*, B. J. Allen, D. E. Moore, B. V. Harrington (red.), Plenum, New York 1992, p. 227.
- [15] T. Miyasaka, H. Tanaka, M. Baba, H. Hayakawa, R. T. Walker, J. Balzarini, E. De Clercq, *J. Med. Chem.*, 1989, **32**, 2507.
- [16] H. Tanaka, H. Takashima, M. Ubasawa, K. Sekiya, I. Nitta, M. Baba, R. T. Walker, E. De Clercq, T. Miyasaka, *ibid.*, 1992, **35**, 4713.
- [17] H. Tanaka, H. Takashima, M. Ubasawa, K. Sekiya, N. Inouye, M. Baba, R. T. Walker, E. De Clercq, T. Miyasaka, *ibid.*, 1995, **38**, 2860.
- [18] M. Baba, S. Shigeta, S. Yuasa, H. Takashima, K. Sekiya, M. Ubasawa, H. Tanaka, T. Miyasaka, *Antimicrobial Agents Chemother.*, 1994, **38**, 688.
- [19] H. Tanaka, M. Baba, M. Ubasawa, H. Takashima, K. Sekiya, I. Nitta, S. Shigeta, R. T. Walker, E. De Clercq, T. Miyasaka, *J. Med. Chem.*, 1991, **34**, 1394.
- [20] K. Dae-Kee, K. Hun-Taek, L. Jinsoo, K. Young-Woo, K. Key, Y. O. Shin, *J. Heterocyclic Chem.*, 1996, **33**, 885, 1275.

- [21] M. N. Lippsett, *J. Biol. Chem.*, 1965, **240**, 3975.
- [22] G. F. Zachan, *Angew. Chem.*, 1969, **8**, 711.
- [23] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, New York 1984.
- [24] P. Calabrisi, R. E. Parks, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, L. Goodman, A. Gillman (red.), Macmillan, New York 1970.
- [25] A. G. Lezuis, K. H. Scheit, *Eur. J. Biochem.*, 1967, **3**, 85.
- [26] K. H. Scheit, E. Gartner, *Biochim. Biophys. Acta*, 1969, **182**, 10.
- [27] E. Gottschalk, E. Kopp, A. G. Lezuis, *Eur. J. Biochem.*, 1971, **24** 168.
- [28] U. Tewald, C. B. Bugg, *JACS*, 1972, **94**, 8892.
- [29] W. Saenger, D. Suck, *Eur. J. Biochem.*, 1973, **82**, 473.
- [30] R. Jeemer, J. Rosseels, *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **11**, 438.
- [31] J. Negrillo, A. Sanchez, M. Nogueras, M. Melgarejo, *An. Quim.*, 1988, **84C**, 165.
- [32] V. N. Krishna Murthy, K. V. Nageswara Rao, P. L. Narasimha Rao, H. B. Prap-hulla, *Br. J. Pharmacol. Chemother.*, 1967, **31**, 1.
- [33] R. Hammers, *Biochim. Biophys. Acta*, 1956, **21**, 170.
- [34] R. Truhaut, M. DeClercq, *Rev. Ranc. Etudes Clin. Biol.*, 1962, **7**, 68.
- [35] R. H. Lindsay, H. Nakagawa, P. Philipcohen, *Endocrinology*, 1965, **76**, 728.
- [36] W. O. Foye, Y. L. Lai-Chen, B. R. Patel, *J. Pharm. Sci.*, 1981, **70**, 49.
- [37] E. Gaitan, R. C. Cooksey, D. Matthews, R. Persson, *Trace Subst. Environ. Health*, 1981, **15**, 24.
- [38] G. K. McEvoy (red.), *AHFS Drug Information*; American Society of Hospital Pharmacists, Inc. Bethesda, MD, 1989.
- [39] E. J. Sarcone, J. E. Sokal, *J. Biol. Chem.*, 1958, **231**, 605.
- [40] A. Goth, *Medical Pharmacology*, The C. V. Mosby Company, Saint Louis 1978, p. 494.
- [41] J. Cooks, *Meyer's Side Effects of Drugs*, M. N. Dukes (red.), American Elsevier Publishing Co. Inc., New York 1975, p. 896.
- [42] T. Ogawa, S. Sakata, N. Shigenori, H. Takuno, I. Matsui, H. Sarui, K. Yasuda, *Clin. Chim. Acta*, 1994, **228(2)**, 113.
- [43] T. J. Visser, J. L. Leonard, M. N. Kaplan, P. R. Larsen, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1981, **101**, 1297.
- [44] J. Walawski, *Fizjologia człowieka*, PZWŁ, Warszawa 1971.
- [45] A. Horst, *Fizjologia patologiczna*, PZWŁ, Warszawa 1978.
- [46] R. H. Lindsay, H. Y. Aboul-Enein, D. Morel, S. Bowen, *J. Pharm. Sci.*, 1974, **63(9)**, 1383.
- [47] M. Baba, H. Tanaka, E. De Clercq, R. Pauwels, J. Balzarini, D. Schols, H. Nakashima, C.-F. Perno, R. T. Walker, T. Miyasaka, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1989, **165**, 1375.
- [48] J. Balzarini, M. Baba, E. De Clercq, *Antimicrobial Agents Chemother.*, 1995, **39(4)**, 998.
- [49] B.-Ch. Pan, Z.-H. Chen, G. Piras, G. E. Dutschman, E. C. Rowe, Y. Cheng, S. Chu, *J. Heterocyclic Chemistry*, 1994, **31**, 177.
- [50] H. Tanaka, M. Baba, H. Hayakawa, T. Sakamaki, T. Miyasaka, M. Ubasawa, H. Takashima, I. Nitta, S. Shigeta, R. T. Walker, J. Balzarini, E. De Clercq, *J. Med. Chem.*, 1991, **34**, 349, 1508.
- [51] F. Jourdan, D. Laduree, M. Robba, *J. Heterocyclic Chem.*, 1994, **31**, 305.
- [52] A. Mai, M. Artico, G. Sbardella, S. Massa, A. Loi, E. Tramontano, P. Sceno, P. La Colla, *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 3258.
- [53] M. Baba, E. De Clercq, S. Jida, H. Tanaka, I. Nitta, M. Ubasawa, H. Takashima, K. Sekiya, K. Umezu, H. Nakashima, S. Shigeta, R. T. Walker, T. Miyasaka, *Antimicrobial Agents Chemother.*, 1990, **34**, 2358.
- [54] S. Massa, A. Mai, M. Artico, M. E. Marongiu, G. Piras, E. Tramontano, P. La Colla, *Med. Chem. Res.*, 1994, **4(9)**, 554.

- [55] J. G. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2758.
- [56] H. Ketz, W. Tjarks, D. Gabel, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31(28)**, 4003.
- [57] R. G. Fairchild, S. Packer, D. Greenberger, P. Som, A. B. Brill, I. Fand, W. P. McNally, *Cancer Res.*, 1982, **42**, 5126.
- [58] R. F. Schinazi, B. H. Laster, R. G. Fairchild, E. A. Popenoe, *American Nuclear Soc. Trans.*, 1986, **53**, 17.
- [59] J. G. Wilson, *Pigm. Cell. Res.*, 1987, **2**, 297.
- [60] D. E. Moore, A. K. Chandler, B. S. Corderoy, *Progress in Neutron Capture Therapy of Cancer*, B. J. Allen, D. E. Moore (red.), Plenum, New York 1992, p. 227.
- [61] M. Di Braccio, G. Roma, M. Mazzei, A. Balbi, R. Testa, *Il Farmaco*, 1986, **41(3)**, 183.
- [62] Y. Makisumi, Patent Jap., 13.640.(63); C.A.: 60, 531.
- [63] A. Takamizawa, S. Hayashi, Y. Hamashima, *ibid.*, 17.595(65); C.A.: 63,18112h.
- [64] V. Sprio, S. Plescia, *J. Heterocyclic Chem.*, 1972, **9**, 951.
- [65] A. Takamizawa, H. Sato, Patent Jap., 72.45.353(72); C.A.: 78,58454c.
- [66] G. Doria, C. Passarotti, R. Sala, R. Magrini, P. Sberze, M. Tibolla, R. Ceserani, G. Arcari, R. Castello, D. Tori, *Il Farmaco*, 1985, **40**, 885.
- [67] E. Arrigono-Mavtelli, *Drugs of the Future*, 1984, **9**, 591.
- [68] Chemical Editorial Staff (CEF), *ibid.*, 1986, **11**, 391.
- [69] I. Shigeru, N. Kazuya, A. Kazuhiko, U. Toshuki, Patent Jap., 0525, 142, C.A.: 119, 117269m.
- [70] F. Zurmuehlen, K. Bauer, H. Bieringer, Patent Eur. Appl., 541,041, C.A.: 119, 180807a.
- [71] N. Wada, S. Tokota, R. Yoshida, Patent Jap., 03,200,772, C. A.: 116, 59390u.
- [72] V. K. Ahluwalia, A. Chauhan, A. Khurana, K. K. Arora, *Indian J. Chem., Sect. B*, 1991, **30B(11)**, 1062.
- [73] C. Luethy, P. Winternitz, W. Lutz, PCT Int. Appl. WO 9410, 156, C.A.: 122, 187601z.
- [74] E. Baumann, Ger. Offen. DE 4,313,411. C.A.: 122,10061x.
- [75] H. A. Torrey, J. E. Zanetti, *Am. Chem. J.*, 1910, **44**, 337.
- [76] H. R. Henze, E. N. Kahlenberg, *JACS*, 1958, **80**, 1664.
- [77] G. List, *Ann.*, 1886, **236**, 1.
- [78] H. L. Wheeler, D. L. Mc Farland, *Am. Chem. J.*, 1909, **42**, 101.
- [79] H. R. Snyder, H. M. Foster, G. A. Nussberger, *JACS*, 1954, **76**, 2441.
- [80] H. M. Foster, H. R. Snyder, *Org. Syntheses*, 1955, **35**, 80.
- [81] L. Kuiban, G. Chilyanu, R. Shcherbesku, *Med. Prom. SSSR*, 1958, **12(10)**, 36.
- [82] F. G. Fischer, J. Roch, *Liebigs Ann. Chem.*, 1951, **572**, 217.
- [83] M. Bachstesz, *Ber.*, 1931, **64**, 322.
- [84] G. W. Anderson, I. F. Halverstadt, W. H. Miller, R. O. Roblin, *JACS*, 1945, **67**, 2197.
- [85] R. Robinson, M. L. Tomlinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1283.
- [86] T. B. Johnson, *JACS*, 1914, **36**, 1891.
- [87] F. Korte, W. Paulus, L. Störiko, *Ann.*, 1958, **619**, 63.
- [88] W. H. Miller, A. M. Dessert, G. W. Anderson, *JACS*, 1948, **70**, 500.
- [89] C. W. Whitehead, J. J. Traverso, *ibid.*, 1956, **78**, 5294.
- [90] C. W. Whitehead, *ibid.*, 1952, **74**, 4267.
- [91] C. W. Whitehead, *ibid.*, 1955, **77**, 5867.
- [92] C. Piantadosi, V. G. Skulason, J. L. Irvin, J. M. Powell, L. Hall, *J. Med. Chem.*, 1964, **7**, 337.
- [93] C. R. Reynolds, T. W. Trask, W. D. Sedwick, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 2391.
- [94] D. L. Tabern, E. H. Volwiler, *JACS*, 1935, **57**, 1961.
- [95] E. C. Taylor, C. C. Cheng, *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 148.
- [96] E. Ballard, T. B. Johnson, *JACS*, 1942, **64**, 794.
- [97] H. L. Wheeler, T. B. Johnson, P. Johns, *Am. Chem. J.*, 1907, **37**, 392.
- [98] I. Winckelmann, E. H. Larsen, *Synthesis*, 1986, 1041.

- [99] M. Dрамиński, B. Fiszer, *Roczniki Chemii*, 1971, **45**, 19.
- [100] K. Turski, M. Dрамиński, *Pol. J. Chem.*, 1992, **66**, 1591.
- [101] K. Turski, M. Dрамиński, *ibid.*, 1993, **67**, 1973.
- [102] M. Mazutani, Y. Sanemitsu, Y. Tamaru, Z. Yioshida, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 764.
- [103] M. Sano, T. Naito, M. Hirata, T. Kawakami, *Chem. Pharm. Bull.*, 1961, **9**, 703.
- [104] R. Neidlein, G. Menche, *Arch. Pharm.*, 1972, **305**, 596.
- [105] M. Jackman, A. J. Bergman, S. Archer, *JACS*, 1948, **70**, 497.
- [106] J. Clark, Z. Munawar, *J. Chem. Soc.*, 1945, 1971.
- [107] I. B. Simon, J. J. Kowtunowskaja, *Žurnal Obszczej Chim.*, 1951, **21**, 760.
- [108] H. L. Wheeler, R. Merriam, *Am. Chem. J.*, 1903, **29**, 478.
- [109] J. Stanek, *Chem. Listy*, 1958, **52**, 357; *C.A.*: 1958, **52**, 11072.
- [110] H. L. Wheeler, L. M. Liddle, *JACS*, 1908, **30**, 1156.
- [111] F. H. Curd, D. N. Richardson, F. L. Rose, *J. Chem., Soc.*, 1946, 378.
- [112] R. A. West, H. W. Barrett, *JACS*, 1954, **76**, 3146.
- [113] R. Duschinsky, E. Pleven, Ch. Heidelberger, *ibid.*, 1957, **79**, 4559.
- [114] M. P. V. Boarland, J. F. W. Mc Omie, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4942.
- [115] P. Chang, K. C. Chiang, *Sci. Sinica (Peking)*, 1957, **6**, 293.
- [116] J. H. Chesterfield, J. F. W. Mc Omie, M. S. Tute, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4590.
- [117] H. L. Wheeler, L. M. Liddle, *Am. Chem. J.*, 1908, **40**, 547.
- [118] H. Vorbrüggen, P. Strehlke, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3039.
- [119] J. D. Fissekis, F. Sweet, *Biochemistry*, 1970, **9**, 16.
- [120] L. Baczyński, K. Biemann, R. H. Hall, *Science*, 1968, **159**, 1481.
- [121] A. Dornow, G. Petsch, *Liebigs Ann. Chem.*, 1954, **588**, 45.
- [122] F. J. Cuadrado, M. A. Perez, J. L. Soto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 1984, 2447.
- [123] M. G. Assy, A. A. Hataba, H. Y. Moustafa, *Pol. J. Chem.*, 1995, **69**, 1018.
- [124] Ch. Kaneko, M. Sato, J. Sakaki, Y. Abe, *J. Heterocyclic Chem.*, 1990, **27**, 25.
- [125] M. Sato, N. Yoneda, Ch. Kaneko, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, **34(2)**, 621.
- [126] M. Sato, Ch. Kaneko, T. Iwaoka, Y. Kobayashi, T. Lida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 699.
- [127] G. Bianchetti, D. Pocar, S. Rossi, *Gazz. Chem. Ital.*, 1963, **93**, 255.
- [128] G. Bianchetti, P. Dalla Croce, D. Pocar, *ibid.*, 1964, **94**, 606.
- [129] G. Bianchetti, D. Pocar, P. Dalla Croce, *ibid.*, 1963, **93**, 1714.
- [130] E. Ratemi, N. Namdev, M. S. Gibson, *J. Heterocyclic Chem.*, 1993, **30**, 1513.
- [131] F. G. Baddar, F. H. Al-Hajjar, N. R. El-Rayyes, *ibid.*, 1978, **15**, 105.
- [132] F. G. Baddar, F. H. Al-Hajjar, N. R. El-Rayyes, *ibid.*, 1976, **13**, 257.
- [133] G. Shaw, R. N. Warrener, *J. Chem. Soc.*, 1958, 153.
- [134] M. D. Behrend, G. Meyer, R. Buckholz, *Ann.*, 1901, **314**, 200.
- [135] A. De Stevens, A. Halamandaris, P. Wenk, K. Mull, E. Schlittler, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959, **83**, 141.
- [136] R. Lamon, *J. Heterocyclic Chem.*, 1968, **5**, 837.
- [137] M. Perez, J. Krechl, F. L. Cuadrado, J. L. Soto, *Synthesis*, 1988, 122.
- [138] S. Kambe, K. Saito, H. Kishi, A. Sakurai, H. Midorikawa, *ibid.*, 1979, 287.
- [139] G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1834.
- [140] G. Shaw, R. K. Ralph, *ibid.*, 1956, 1877.
- [141] M. R. Atkinson, G. Shaw, K. Schaffner, R. N. Warrener, *ibid.*, 1956, 3847.
- [142] M. R. Atkinson, P. Maguire, R. K. Ralph, G. Shaw, R. N. Warrener, *ibid.*, 1957, 2363.
- [143] M. R. Atkinson, G. Shaw, R. N. Warrener, *ibid.*, 1956, 4118.
- [144] M. R. Atkinson, G. Shaw, G. Sugowidz, *ibid.*, 1957, 3207.
- [145] R. K. Ralph, G. Shaw, R. N. Naylor, *ibid.*, 1959, 1169.

- [146] G. Shaw, R. N. Warrener, *ibid.*, 1959, 50.
[147] J. Goerdeler, H. Pohland, *Chem. Ber.*, 1963, 96, 526.
[148] H. R. Henze, P. E. Smith, *JACS*, 1943, 65, 1090.
[149] G. B. Elion, G. H. Hitchings, *ibid.*, 1947, 69, 2138.
[150] D. J. Brown, *J. Appl. Chem.*, (London), 1959, 9, 203.
[151] D. J. Brown, J. S. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1298.
[152] Y. Mizuno, M. Ikehara, K. A. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull.*, 1962, 10, 647.
[153] W. C. Schneider, I. F. Halverstadt, *JACS*, 1948, 70, 2626.
[154] J. J. Fox, D. Van Praag, *ibid.*, 1960, 82, 486.
[155] D. J. Brown, K. Shinozuka, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 1147.
[156] G. E. Hilbert, E. F. Jansen, *JACS*, 1935, 57, 552.
[157] J. J. Fox, D. Van Praag, I. Wempen, I. L. Doerr, L. Cheong, J. E. Knoll, M. L. Eidinoff, D. J. Brown, *ibid.*, 1959, 81, 178.
[158] H. C. Koppel, R. H. Springer, R. K. Robins, C. C. Cheng, *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 792.
[159] H. Ballweg, *Liebigs Ann. Chem.*, 1964, 673, 153.
[160] H. L. Wheeler, D. F. Mc Farland, *Am. Chem. J.*, 1910, 43, 19.
[161] T. Ueda, J. J. Fox, *J. Med. Chem.*, 1963, 6, 697.
[162] G. B. Elion, G. H. Hitchings, *Cancer Res.*, 1954, 14, 294.
[163] M. P. V. Boarland, J. F. W. Mc Omie, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1218.
[164] J. J. Fox, I. Wempen, *JACS*, 1958, 80, 1669.
[165] V. Uchytilova, A. Holy, D. Cech, J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1975, 40, 2347.
[166] D. J. Fenick, H. S. Carr, D. E. Falvey, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 624.
[167] M. Kumiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, 46, 2235.
[168] M. Kumiya, Y. Akahori, *Chem. Pharm. Bull.*, 1973, 21, 1470.
[169] W. W. Zorbach, R. S. Tipson, *Synthetic Procedure in Nucleic Acid Chemistry*, 1968, Vol. 1.
[170] A. Lapucha, *Synthesis*, 1987, 256.
[171] K. Kaneko, H. Katayama, T. Wakabayashi, T. Kumonaka, *ibid.*, 1988, 152.
[172] K. Felczak, M. Bretner, T. Kulikowski, D. Shugar, *Nucleosides, Nucleotides*, 1993, 12(2), 245.
[173] T. Matsukawa, B. Ohta, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1949, 69, 489.
[174] N. Whittaker, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1565.
[175] W. Traube, *Ann.*, 1909, 331, 64, 71.
[176] H. G. Mautner, *JACS*, 1956, 78, 5292.
[177] M. Polanovski, H. Schmidt, *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, 616.
[178] J. Baddiley, A. Topham, *J. Chem. Soc.*, 1944, 678.
[179] S. Inoue, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, 1958, 6, 343, 349.
[180] H. L. Wheeler, T. B. Johnson, *Am. Chem. J.*, 1909, 42, 30.
[181] M. P. V. Boarland, J. F. W. Mc Omie, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3722.
[182] M. Polanovski, H. Schmidt, *Compt. Rend.*, 1950, 230, 754.
[183] H. Ketz, W. Tjarks, D. Gabel, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31(28), 4003.
[184] D. J. Brown, R. V. Foster, *Aust. J. Chem.*, 1966, 19, 2321.
[185] J. R. Marshall, J. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1004.
[186] J. M. Sprague, T. B. Johnson, *JACS*, 57, 1935, 2252.
[187] G. Spittler, H. Bretschneider, *Monatsh. Chem.*, 1961, 92, 183.
[188] D. J. Brown, P. W. Ford, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 568.
[189] E. Profft, L. Sitter, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 1963, 296, 151.
[190] T. Naito, S. Inoue, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, 1958, 6, 338.
[191] T. B. Johnson, P. S. Storey, *Am. Chem. J.*, 1908, 40, 131.
[192] Y. F. Chi, Y. S. Kao, *JACS*, 1936, 58, 769.

- [193] Y. F. Chi, Y. S. Kao, Y. T. Huang, *ibid.*, 1936, 58, 773.
[194] Y. F. Chi, Y. L. Tien, *ibid.*, 1933, 55, 4181.
[195] G. H. Hitchings, P. B. Russell, N. Whittaker, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1019.
[196] K. Anzai, B. Suzuki, *Agir. Biol. Chem.*, 1966, 30, 597.
[197] E. A. Gray, R. M. Hulley, B. K. Snell, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 986.
[198] K. Anzai, *J. Heterocyclic Chem.*, 1979, 16, 567.
[199] R. N. Warrener, E. N. Cain, *Chem. Ind.*, 1964, 1989.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 grudnia 1997

WSPOMNIENIE O PROFESORZE D. H. R. BARTONIE



Wieczorem 16 marca br., po 12-godzinny, jak zwykle, dniu pracy na Wydziale Chemicznym Texas A & M University, zmarł Sir Derek Harold Richard Barton – „Dow Distinguished Professor of Chemical Invention”. Odszedł wspinały naukowiec i wspinały człowiek, którego pasją życiową była chemia.

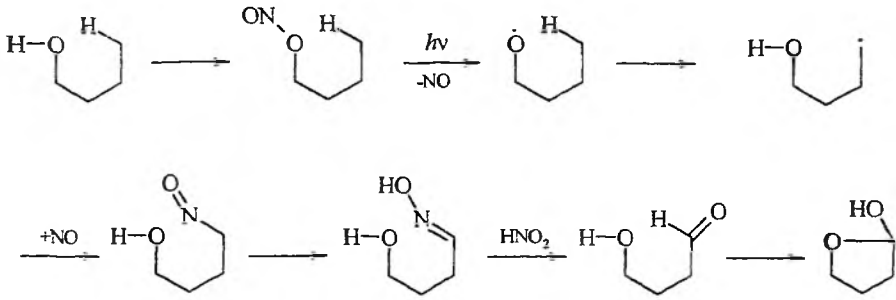
Urodził się 8 września 1918 r. w Gravesend w Anglii. W 1938 r. rozpoczął studia chemiczne w Imperial College, University of London. Wybrał Imperial College dlatego, że czesne w nim było o 50% wyższe niż w innych koledżach Uniwersytetu Londyńskiego, a więc, jak rozumował Sir Derek, musiał on być 50% lepszy od innych, co według niego potwierdziło się z nawiązką.

Stopień bakalarza (B.Sc.) otrzymał w 1940 r., a w 1942 r. w tej samej uczelni uzyskał stopień doktora (Ph.D.) w zakresie chemii organicznej. Pracował wówczas nad syntezą chlorku winylu, w tym czasie bowiem zaczęto produkować polichlorek winylu, który był stosowany głównie jako izolator elektryczności. Po dwuletniej pracy na posadzie rządowej, Sir Derek rozpoczął pracę jako wykładowca w Imperial College i na tej uczelni habilitował się w 1949 r. otrzymując stopień D.Sc. W latach 1949–1950 przebywał jako „visiting professor” na Uniwersytecie Harvarda i tam właśnie został zainspirowany do napisania pracy *The Conformation of the Steroid Nucleus*, która, opublikowana w szwajcarskim czasopiśmie „Experientia” (1950, 6, 315), dziewiętnaście lat później przyniosła mu Nagrodę Nobla. Stwierdził w niej, że pewne niezrozumiałe dotychczas reakcje steroidów można wytłumaczyć poprzez uwzględnienie trójwymiarowej struktury ich cząsteczek. Składająca się z czterech pierścieni cząsteczka steroidu może wydawać się skomplikowana, lecz jeśli wiadomo, że preferowana konfiguracja wszystkich pierścieni to konfiguracja krzesłkowa, zrozumienie chemii steroidów staje się łatwe, twierdził Sir Derek.

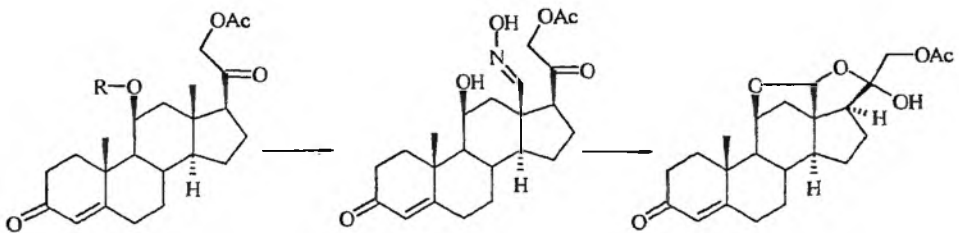
Po powrocie z Harvardu Sir Derek pracował najpierw w Birkbeck College (1950–1955), później w University of Glasgow (1955–1957), a następnie powrócił do swojej Alma Mater, gdzie w 1957 r. otrzymał pozycję profesora. W tym czasie rozwinął badania nad fotochemią reakcji organicznych, które doprowadziły do odkrycia kilku nowych typów reakcji znanych dzisiaj jako: reakcja Bartona (fotoliza estrów azotynowych), rodnikowa deoksygenacja Bartona–McCombiego i dekarboksylacja Bartona z użyciem estrów Bartona (acylowych pochodnych N-hydroksy-2-tiopyridonu).

Reakcja Bartona [1] polega na przekształceniu alkoholu w odpowiedni ester azotynowy, który jest następnie poddany fotolizie. Fotoliza przekształca ester z powrotem w alkohol i nitrozuje grupę metylową, która jest w odpowiedniej pozycji, aby przyłączyć tlenek azotu (schemat 1).

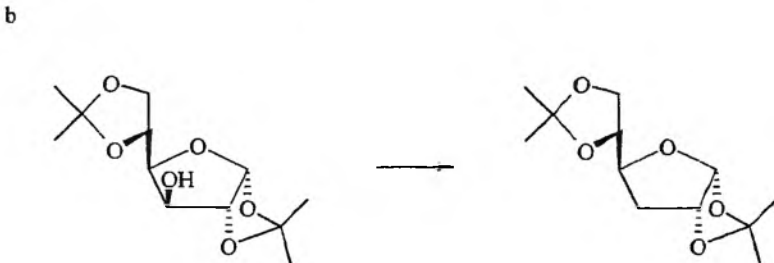
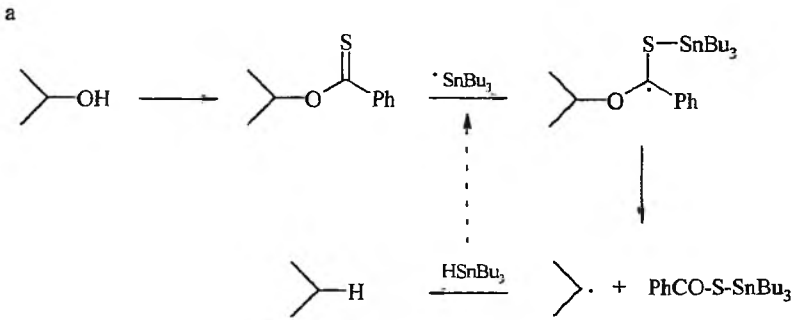
Grupa nitrozometylowa ulega tautomeryzacji do oksymu, który hydroлізуje, dając produkt końcowy – aldehyd. Profesor Barton użył tej reakcji do syntezy steroidu – octanu aldosteronu – w trzech etapach (schemat 2), zastępując stosowaną metodę syntezy (składającą się z 50 etapów) i otrzymał w 1960 r. 60 g tego związku, podczas gdy jego dostępna wówczas ilość wynosiła kilka miligramów [2, 3].



Schemat 1. Reakcja Bartona – fotoliza estrów azotynowych



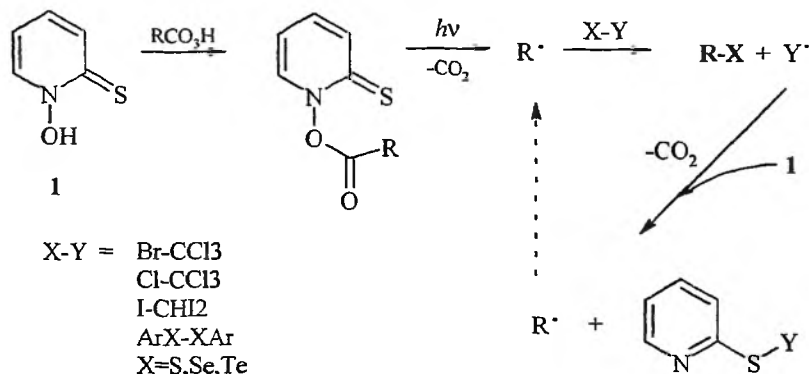
Schemat 2. Synteza octanu aldosteronu metodą Bartona



Schemat 3. Reakcja rodnikowej deoksygenacji Bartona-McCombiego (a) i jej zastosowanie do usuwania drugorzędowej grupy hydroksylowej węglowodanów (b)

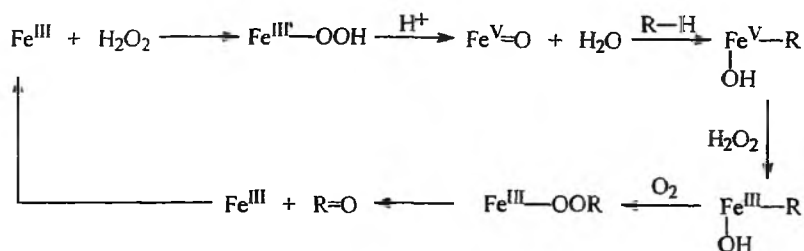
W reakcji deoksygenacji Bartona–McCombiego [4] drugorzędowa grupa hydroksylowa alkoholu jest w pierwszym etapie przekształcana do grupy tio-karbonylowej, która jest atakowana przez rodnik będący organometalicznym związkiem cyny. W wyniku kilku reakcji rodnikowych otrzymywany jest węglowodór z prawie 100% wydajnością (schemat 3). Reakcja ta ma bardzo duże znaczenie w procesie usuwania drugorzędowej grupy hydroksylowej węglowodanów, którego przeprowadzenie przed odkryciem przez Profesora Bartona było niemożliwe [5, 6].

Reakcja dekarboksylacji Bartona [7] obejmuje grupę reakcji rodnikowych, w których acylowe pochodne N-hydroksy-2-tiopyridonu pozwalają na łatwą generację rodników albo przez ogrzewanie do 80 °C, albo lepiej po naświetleniu lampą wolframową w temperaturze pokojowej. Zachodzi wówczas reakcja przegrupowania połączona z dekarboksylacją. Jeżeli układ zawiera odpowiedni zmiatacz rodników, to można otrzymać wiele różnych typów związków organicznych (schemat 4).



Schemat 4. Reakcja dekarboksylacji Bartona z użyciem estrów Bartona – fotoliza acylowych pochodnych N-hydroksy-2-tiopyridonu

Reakcja ta została odkryta we Francji. Profesor Barton bowiem w 1977 r. w wieku 59 lat opuścił Imperial College i został dyrektorem największego instytutu Narodowego Centrum Badań Naukowych (CNRS – Centre National de la Recherche Scientifique), a mianowicie Instytutu Chemii Produktów Naturalnych (Institut de Chimie des Substances Naturelles) w Gif-sur-Yvette pod Paryżem. W tym instytucie Profesor Barton zainteresował się problemem aktywacji tlenu cząsteczkowego i nadtlenu wodoru przez metale przejściowe (głównie żelazo) w celu utlenienia węglowodorów nasyconych, wykazujących dość dużą bierność chemiczną. Ta dziedzina badań, która od miejsca ich narodzenia została nazwana „chemią GIF” (schemat 5), była w centrum zainteresowania Profesora do ostatnich dni [8–10]. W tej dziedzinie piszący te słowa miał zaszczyt współpracowania z Profesorem Bartonem. Układy typu GIF utleniają węgiel drugorzędowy łatwiej niż trzeciorzędowy, przeciwnie niż w większości



Schemat 5. Propozycja mechanizmu reakcji zachodzących w układzie GIF

reakcji jonowych i rodnikowych. Profesor Barton wierzył, że układy GIF to przykład reakcji o nie znanym dotychczas mechanizmie. Zaproponował, że aktywny czynnik utleniający zawiera żelazo (V) w postaci $L_x\text{Fe}^{\text{V}}\text{=O}$ i że jest on odpowiedzialny za tworzenie, w procesie utleniania, wiązania żelazo—węgiel z cząsteczką substratu.

Kompleks zawierający żelazo (V) jest zbyt nietrwały, aby mógł być wyizolowany, dlatego wiele badań z grupie Profesora Bartona, szczególnie po przeniesieniu się do Texas A & M University w 1986 r., poświęcono udowodnieniu zaproponowanego mechanizmu. Doprowadziło to do odkrycia nowych układów utleniających nazwanych GoAgg – od Aggiling (College Station, Texas).

Proszę pozwolić mi na osobistą refleksję. Profesora Bartona poznałem równo 10 lat temu, w marcu 1988 r., kiedy rozpocząłem staż w grupie Profesora Sawyera w Texas A & M University. Zawsze aktywny, w pierwszej ławie na seminariach wydziałowych. W czasie wspólnych seminariów grupy GIF i grupy Profesora Sawyera, ciągle prowokujący do myślenia i dążący do wyjaśnienia obserwowanych faktów eksperymentalnych. Ta luźna początkowo współpraca zacieśniała się i od 1995 r. corocznie pracowałem w grupie Profesora Bartona. Był wymagający w stosunku do pracowników, ale był również wymagający w stosunku do siebie. W dni robocze codziennie od godziny 7 do 19, z wyjątkiem przerwy na lunch – a popołudniami w weekendy – drzwi jego gabinetu otwarte na oścież zapraszały do wejścia. Po zapukaniu tradycyjne „come in” i Profesor wylaniał się zza regałów obłożonych książkami i czasopismami chemicznymi, zawsze gotowy do dyskusji na każdy temat. Podziwiałem jego bystrość umysłu i ogromną wiedzę. Jak z rękawa pojawiały się na tablicy przykłady reakcji i ich mechanizmy, zawsze ze wskazaniem źródła literaturowego. Nigdy nie przeszkadzał w pracy eksperymentalnej. Gdy chciał z kimś porozmawiać, umieszczał na biurku pracownika kartkę z napisem „X. Y. → D. B”.

Profesor Barton był tytanem pracy. Wystarczy wspomnieć, że opublikował ponad 1000 oryginalnych prac naukowych. Zawsze przyjaźnie nastawiony do swoich pracowników, starał się stworzyć takie warunki, aby wszystkie problemy były szybko rozwiązywane. Jego współpracownicy długo będą pamiętać pomoc, cierpliwość i wyrozumiałość Profesora. Odszedł wspaniały człowiek i naukowiec, którego pasją była chemia i który przyczynił się do jej rozwoju.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2640.
- [2] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, *ibid.*, 1960, **82**, 2641.
- [3] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, *ibid.*, 1961, **83**, 4083.
- [4] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 1975, 1574.
- [5] D. H. R. Barton, R. Subramanian, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 867.
- [6] D. H. R. Barton, R. Subramanian, *ibid.*, 1977, 1719.
- [7] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *ibid.*, 1983, 939.
- [8] D. H. R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 504.
- [9] D. H. R. Barton, B. Hu, D. K. Taylor, R. U. Rojas Wahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 1031.
- [10] D. H. R. Barton, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, 1997, **117**, 3.

Andrzej Sobkowiak

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły wydrukowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w dwóch egzemplarzach: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz obszernie streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście).

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa**. Redakcja prosi – jeżeli to możliwe – o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji). Redakcja zapewnia zwrot dyskietki.

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośnie wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadbitek.

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 1998 r. ustaliliśmy na 48 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 24 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-060280-27000-520101

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 1998 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 37 zł (składka – 30 zł, prenumerata – 7 zł);
- emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 22 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 7 zł);
- dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 15 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 7 zł).

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

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
BG IV O/Warszawa, Nr 10401019-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Zdzisław RUZIEWICZ : Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część II. Lata 1900–1918	325
Karel DUŠEK: Nauka, chemia, polimery, sieci polimerowe	353
Józef HURWIC: Teoria kwantykuł Kazimierza Fajansa	361
Jan S. JAWORSKI: Kinetyka rozrywania wiązania w aromatycznych anionorodnikach oraz ich tworzenia	367
Ewa Daniela RACZYŃSKA: Zastosowanie spektrometrii masowej cyklotronowego rezonansu jonowego do badania reakcji przeniesienia protonu w fazie gazowej	385
Krzysztof WOJCIECHOWSKI: Mechanizm i kinetyka procesów tworzenia oraz zaniku ekscymerów XeCl* w układach Xe-RCI	405
Jerzy CIARKOWSKI, Cezary CZAPLEWSKI, Rajmund KAŻMIERKIEWICZ, Ewa POLITOWSKA: Receptory sprzężone z białkami G (GPCR): struktura i oddziaływanie z bioligandami	431
Zdzisława NOWAKOWSKA, Elżbieta WYRZYKIEWICZ: Metody syntezy siarkowych pochodnych zasad pirymidynowych	449
Andrzej SOBKOWIAK: Wspomnienie o profesorze D.H.R. Bartonie	467

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Wiesław Z. ANTKOWIAK: Wspomnienia o Profesorze Jerzym Suszce i szkic jego dokonań naukowych
- Marek ILCZYSZYN: Jak kosmologia tłumaczy powstanie pierwiastków chemicznych?
- Rafał WYSOKIŃSKI: Poszukiwanie nowych leków na bazie cisplatyny
- Zbigniew CHALECKI, Jan PLENKIEWICZ: Zastosowanie lipaz w syntezie organicznej w środowisku bezwodnym
- Valery ISIDOROV, Jadwiga JAROSZYŃSKA: Modelowanie heterogenicznych reakcji związków organicznych w atmosferze
- Ryszard ŚWIETLIK: Znaczenie pojęcia „specjacja” w chemii środowiska
- Jan SZYMANOWSKI: „Ekstrakcja” wykorzystująca zjawisko zmętnienia roztworów związków powierzchniowo czynnych

Nowe wydawnictwa