

A 1263 II

DI. 3

WIADOMOŚCI *chemiczne*



1998

(52)

9-10

(615 - 616)



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 ŚLIWIÓK (Katowice)**

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI

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 Polskie Towarzystwo Chemiczne – Redakcja „Wiadomości Chemicznych”,
Wrocław 1998

**REDAKTOR WYDAWNICTWA
AGNIESZKA FLASIŃSKA**

**REDAKTOR TECHNICZNY
BOŻENA SOBOTA**

ISSN 0043-5104

ISBN 83-229-1822-4

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w lipcu 1998

Opracowanie edytorskie i typograficzne: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o.
Skład, druk i oprawa: Wrocławska Drukarnia Naukowa PAN im. S. Kulczyńskiego Sp. z o.o.

ZDZISŁAW RUZIEWICZ (1925–1997)

Krzysztof Pigoń¹, Andrzej Olszowski²

¹ *Plac Grunwaldzki 17 m. 42, 50-378 Wrocław*

² *Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*



Fot. 1. Prof. dr hab. Zdzisław Ruziewicz (zdjęcie z 1971 r.)
(fot. S. Jabłonka)

22 grudnia 1997 r. zmarł nagle Zdzisław Ruziewicz, emerytowany profesor chemii fizycznej Politechniki Wrocławskiej, wybitny uczyony i dydaktyk, uznany autorytet w dziedzinie spektroskopii molekularnej, historyk chemii.

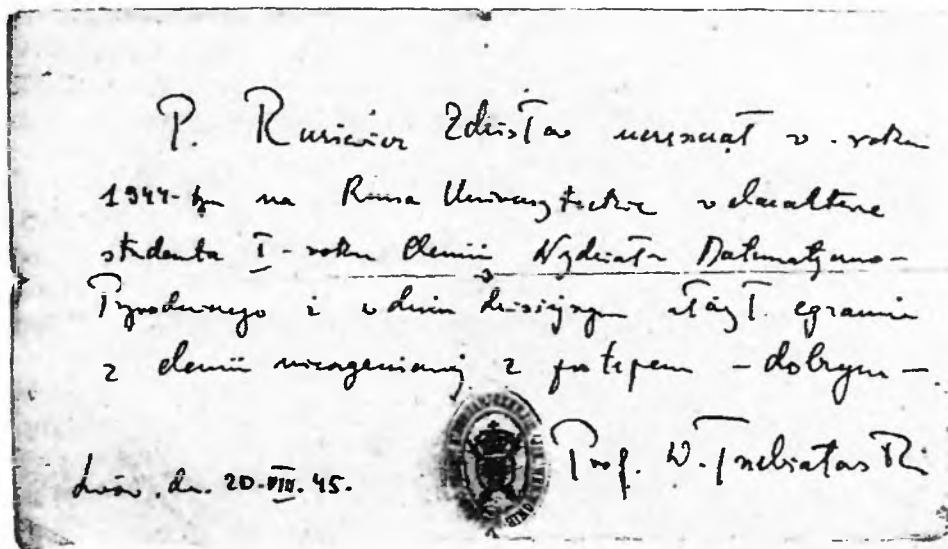
Zdzisław Waclaw Antoni Ruziewicz, urodzony 13 czerwca 1925 r. we Lwowie, był synem Stanisława, współtwórcy lwowskiej szkoły matematycznej, profesora Uniwersytetu Jana Kazimierza i Wyższej Szkoły Handlu Zagranicznego, której był ostatnim rektorem-elektem [1]. Matką Zdzisława była Teofila, córka Pawła Zembrzuskiego, a wnuczka Franciszka, zasłużonego dla polskości emigranta politycznego, powstańca węgierskiego i uczestnika Legionu Włoskiego Adama Mickiewicza [2]. Dzieciństwo i lata młodości spędził Zdzisław Ruziewicz we Lwowie, gdzie uczęszczał najpierw (1931–1937) do Prywatnej Koedukacyjnej Szkoły Powszechnej im. Jana Niemca, a następnie rozpoczął naukę w VIII Państwowym Gimnazjum im. Króla Kazimierza Wielkiego. Ze szkoły tej wyszło wielu ludzi zasłużonych na polu nauki i kultury, jak

m.in. chemicy: prof. Józef Zbigniew Damm i prof. Władysław Riedl, kompozytor Roman Palester i poeta Zbigniew Herbert, z którym przyjaźń nawiązana w latach szkolnych łączyła Zdzisława Ruziewicza do ostatnich dni jego życia [3].

Te szczęśliwe i pogodne lata przerwała w sposób tragiczny wojna i następujące kolejno okupacje. Po zajęciu Lwowa przez Związek Sowiecki kontynuował Ruziewicz naukę w swej szkole, przemianowanej teraz na 14 Szkołę Średnią, kończąc (z „pochwalnymi gramotami”) 7 i 8 klasę tej dziesięciolatki. W gronie bliskich wspominał jednak o ciężkiej atmosferze przytłaczającej młodzież, zmuszoną do ukrywania swych myśli i uczuć. Już pierwsze dni okupacji niemieckiej przyniosły jednak doświadczenia krańcowo tragiczne: 11 lipca 1941 r. profesor Stanisław Ruziewicz zostaje zaaresztowany przez gestapo i zapewne następnego dnia zgładzony i pochowany w Piaskach Janowskich. Na szesnastoletniego wówczas Zdzisława spada obowiązek zapewnienia utrzymania i opieki nad chorowitą matką, podejmuje więc już w listopadzie pracę w polskiej firmie chemicznej „Galikol”, przejętej przez Niemców. Pracuje początkowo jako praktykant (z oficjalną pensją śmiesznej wysokości 80 zł), następnie, od grudnia 1942 r., jako „Hilfsschemiker”. Dzięki opiece i pomocy ze strony kolegów-chemików nie tylko uzyskuje nieco lepsze warunki materialne, lecz również stawia pierwsze kroki na polu chemii, zwłaszcza analizy chemicznej. Przez pewien czas jest też karmicielem wszy w instytucie Rudolfa Weigla – w miarę bezpiecznego azylu wielu przedstawicieli polskiej inteligencji Lwowa w tamtych latach. Wśród tych zajęć kontynuuje naukę na tajnych kompletach licealnych, kończąc ją w styczniu 1944 r. egzaminem maturalnym i rozpoczyna w marcu tegoż roku również tajne studia uniwersyteckie w zakresie chemii. Z okresu tego zachowały się zaświadczenia jego profesorów: Włodzimierza Trzebiatowskiego i Wojciecha Rubinowicza o uczęszczaniu na zajęcia konspiracyjne Uniwersytetu. Historia tajnych studiów na Uniwersytecie Jana Kazimierza znana jest jedynie fragmentarycznie (por. [R66]), przeto wydawało się nam uzasadnione zreprodukcjonowanie jednego z tych zaświadczeń, wydanego jeszcze we Lwowie i opatrzonego pieczętką z herbem Uniwersytetu i napisem: Zakład Chemii Nieorganicznej U.J.K. we Lwowie (fot. 2).

W okresie drugiej okupacji sowieckiej pracuje Zdzisław Ruziewicz od 28 lipca 1944 do 8 października 1945 r. w charakterze technika-chemika w laboratorium Trustu Poszukiwań Geologicznych „Lwow-Uglorazwiedka”. Dzięki przychyłnej postawie polskich lekarzy udaje mu się uniknąć wcielenia w szeregi formowanej wówczas II Armii WP, jednak w początku października 1945 r. zostaje wraz z matką ekspatriowany ze Lwowa. Znamienne jest, że w skromnym dobytku, jaki wywozili wysiedleni, znalazła się licząca około 800 tomów biblioteka – widomy znak ogromnego szacunku, jaki przejawiał zawsze Zdzisław Ruziewicz dla dorobku nauki i kultury.

Rodzina zatrzymuje się w Krakowie, gdzie z pomocą przybyłych wcześniej lwowiaków znajduje skromne lokum i już w połowie listopada Zdzisław Ruziewicz zapisuje się na pierwszy rok chemii na Wydziale Filozoficznym Uniwer-



Fot. 2. Zaświadczenie o zdaniu egzaminu z chemii nieorganicznej na tajnym Uniwersytecie Jana Kazimierza we Lwowie, wydane Zdzisławowi Ruziewiczowi w sierpniu 1945 r.

sytetu Jagiellońskiego. Uczęszczał na wykłady i ćwiczenia prowadzone przez profesorów: Bieleckiego, Estreichera, Gawła, Tokarskiego, Zakrzewskiego, zostaje mu też zaliczony egzamin z chemii nieorganicznej zdany we Lwowie. Jednak w lipcu 1946 r. przeniósł się do Wrocławia, zapisując na Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu i Politechniki. O decyzji tej, oprócz pobudek natury osobistej, zadecydowało z pewnością przywiązanie do tradycji lwowskiego środowiska akademickiego, tworzącego wówczas trzon kadry naukowej tej uczelni. Uzyskuje tu też pewną podstawę materialną dzięki zatrudnieniu go z dniem 1 sierpnia 1946 r. jako „demonstratora przy Katedrze Chemii Fizycznej z uposażeniem wg. X grupy uposażeniowej”. Pozwala to też Zdzisławowi i jego matce na otrzymanie mieszkania i odtworzenie, jakkolwiek w prymitywnych warunkach, własnego domu. Stabilizacja sytuacji życiowej Zdzisława Ruziewicza znajduje zwieńczenie w związku małżeńskim z Jadwigą Opolską, córką Izydora i Emilii z domu Kreutz, zawartym w grudniu 1948 r. W małżeństwie tym urodziło się dwóch synów: Tadeusz i Zbigniew.

Studia chemiczne kontynuuje zatem Zdzisław Ruziewicz w latach 1946–1950 na Uniwersytecie i Politechnice we Wrocławiu, m.in. u profesorów Lorii, Trzebiatowskiego, Płażka, Gumińskiego, Chrobaka. W 1950 r. wykonuje pod kierunkiem prof. Gumińskiego pracę magisterską na temat luminescencji fosforów proszkowych, która staje się podstawą jego pierwszej publikacji naukowej [R1]. Charakterystyczne, że zawsze podkreślał, iż wywodzi się z uniwersyteckiego, nie zaś technicznego kierunku studiów chemicznych prowadzonych wówczas równoległe na Uniwersytecie i Politechnice we Wrocławiu.

Jako pierwszy i przez blisko dwa lata jedyny pracownik Katedry Chemii Fizycznej miał Zdzisław Ruziewicz za zadanie uporządkowanie i inwentaryzację bardzo uszczuplonego ewakuacją i zniszczeniami wojennymi zasobu sprzętu laboratoryjnego i urządzeń Katedry, a następnie uruchomienie zestawu podstawowych ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej, z których to zadań wywiązał się z właściwą mu skrupulatnością. Od 1948 r. zostaje kontraktowym zastępcą asystenta i przechodzi kolejno przez stanowiska młodszego i starszego asystenta i wreszcie, od 1 lutego 1954 r., adiunkta. Profesor Gumiński, objąwszy w 1948 r. kierownictwo Katedry, wciąga asystentów w intensywną pracę badawczą i dydaktyczną. Z jego inicjatywy powierzony zostaje Zdzisławowi Ruziewiczowi, już niedługo po uzyskaniu przezeń magisterium, bo w r. akad. 1951/52, wykład zlecony z chemii fizycznej na Wydziale Przyrodniczym Uniwersytetu, a w roku 1953 również na Wydziale Chemicznym Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej (włączonej później do Politechniki Wrocławskiej). W latach późniejszych prowadzi Ruziewicz wykłady kursowe z chemii fizycznej na studiach dziennych Wydziału Chemicznego Politechniki, szereg wykładów monograficznych dla studentów wyższych lat tego wydziału, podobnie jak dla studentów chemii Uniwersytetu, a także wykłady zlecone w Akademii Medycznej we Wrocławiu i w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Opolu. Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu zaprasza go do wygłoszenia cyklu wykładów na studium doktoranckim na temat elektronowych stanów wzbudzonych. Ta z konieczności skrótowo tylko przedstawiona działalność Zdzisława Ruziewicza jako wykładowcy, stojąca zawsze na najwyższym poziomie zarówno co do treści, jak i formy, znalazła odbicie w rozdziałach opracowanych przez niego i stanowiących połowę podręcznika *Chemia fizyczna*, który doczekał się czterech wydań [R77].

W roku 1951 nastąpił podział Uczelni i jednocześnie Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu i Politechniki na dwa wydziały: Wydział Chemiczny, który wraz ze wszystkimi katedrami wchodzącymi w jego skład i ich personelem został przeniesiony na Politechnikę Wrocławską, oraz Wydział Matematyczno-Fizyczny, który pozostał na Uniwersytecie. W ten sposób Zdzisław Ruziewicz stał się pracownikiem Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Wrocławskiej. Mimo że Katedra Chemii Fizycznej na Uniwersytecie Wrocławskim została po pięciu latach restytuowana, a część pracowników mogła się do niej przenieść, Zdzisław Ruziewicz nie skorzystał z tej możliwości i jedynie przez dwa i pół roku (1 II 1959–1 X 1961) był w niej zatrudniony na półowce etatu jako adiunkt, głównie z racji zajęć prowadzonych na Wydziale Przyrodniczym.

W czerwcu 1960 r. doktoryzuje się na Wydziale Chemicznym Politechniki; promotorem przewodu doktorskiego był prof. Kazimierz Gumiński. Po habilitacji, która odbyła się 7 stycznia 1967 r. na tymże wydziale, zostaje w tym samym roku mianowany docentem w Katedrze Chemii Fizycznej. W lutym 1975 r. uzyskuje tytuł naukowy profesora nadzwyczajnego, a we wrześniu 1982 r.

profesora zwyczajnego. Od września 1968 r. zostaje powołany na kierownika Zakładu Chemii Fizycznej w Instytucie Chemii Organicznej i Fizycznej.

W zorganizowanej przez siebie pracowni spektroskopii molekularnej rozwijał wraz ze współpracownikami badania, które zostaną omówione bardziej szczegółowo w dalszym tekście. W tym miejscu należy powiedzieć, że zaowocowały one, prócz licznych publikacji, sześcioma przewodami doktorskimi, których promotorem był Zdzisław Ruziewicz. Był on też recenzentem kilkunastu prac doktorskich i kilku rozpraw habilitacyjnych oraz wniosków o nadanie tytułu profesora. Trzeba tu nadmienić, że jego recenzje były zawsze nadzwyczaj dociekliwe i szczegółowe, lecz bez cienia złośliwości, nawet wówczas, gdy ostateczna ocena pracy wypadała negatywnie.

Osobno należy wspomnieć o działalności Zdzisława Ruziewicza na polu wydawniczym. Przez wiele lat był redaktorem działu chemii „Zeszytów Naukowych Politechniki Wrocławskiej” oraz członkiem komitetu redakcyjnego „Wiadomości Chemicznych”, w którym to piśmie ogłosił też wiele prac przeglądowych [R2, R12, R15, R50, R53], historycznych [R61–R65, R67–R71] i recenzji książek [R110–R113]. Był współtłumaczem i redaktorem trzech polskich przekładów publikacji IUPAC poświęconych terminologii fizykochemicznej [R80–R82]. Wspólnie z P. Mastalerzem przetłumaczył książkę Pimentela i Coonroda *Chemia dziś i jutro* [R83], uczestniczył również w zbiorowych tłumaczeniach *Fizyki jądrowej* Kaplana i *Zbioru zadań z chemii fizycznej* Kisielewej i in. [R78, R79].

W październiku 1986 r. Zdzisław Ruziewicz przechodzi na własne życzenie na emeryturę, jednak uczestniczy dalej w życiu naukowym swego zespołu, zachowując też w latach 1987–1990 1/4 etatu w Uczelni.

Mógł wówczas profesor Ruziewicz dać wyraz od dawna przejawianym zainteresowaniom historią chemii. Szczególnie bliskie były mu przy tym dzieje chemii w ośrodku lwowskim. Na ten temat ogłasza wiele prac, w których przybliża sylwetki chemików działających tam lub wywodzących się z tamtego środowiska. Prostuje w nich niejednokrotnie błędne informacje podawane w dawniej ogłaszanych biogramach i zestawia po raz pierwszy w sposób kompletny i ścisły bibliografie prac tych uczonych [R61, R65, R67, R69]. W ostatnim okresie życia pracował nad szczegółowym przedstawieniem historii badań fotochemicznych, prowadzonych począwszy od końca XVIII wieku aż po rok 1939 na dawnych ziemiach polskich i w Polsce niepodległej. Wyniki tych prac, doprowadzonych do 1918 r., ogłosił w dwóch publikacjach [R70, R71], trzeciej, do której zbierał materiały, nie zdążył już ukończyć. Wychodząc daleko poza dotychczasowe opracowania, zebrał Ruziewicz w tych pracach wiele zapomnianych dziś osiągnięć polskich badaczy i pokazał je na tle ówczesnego stanu wiedzy przedstawionego z wielką erudycją.

Zdzisław Ruziewicz był jednak przede wszystkim badaczem i poznanie naukowe stanowiło zawsze główny przedmiot jego działalności. Badania naukowe rozpoczął wcześniej, jeszcze jako student, zaraz po objęciu przez prof.

Kazimierza Gumińskiego Katedry Chemii Fizycznej w 1948 r. Jego pierwsza praca dotyczyła wpływu stężenia aktywatora (jonu Tl^+) na kinetykę gaśnięcia fosforescencji fosforu krystalicznego $KCl:Tl$. Wyniki pracy dyplomowej, obronionej w styczniu 1951 r., zatytułowanej „Badania fosforescencji niektórych soli aktywowanych pewnymi metalami”, stanowiącej ich kontynuację, a dotyczącej mechanizmu i kinetyki wyświecania fosforów proszkowych $KBr:Tl$, zostały wkrótce opublikowane [R1]. Była to nie tylko pierwsza publikacja Zdzisława Ruziewicza, wspólna z K. Gumińskim, ale pierwsza pochodząca z powojennego Wrocławia praca na temat luminescencji. Kolejna publikacja [R3] oraz obszerny artykuł przeglądowy Jego autorstwa [R8] także dotyczyły tej tematyki.

Zaraz po uzyskaniu dyplomu Zdzisław Ruziewicz został wysłany przez ówczesnego kierownika katedry prof. K. Gumińskiego na krótki jednomiesięczny staż do Katedry Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, kierowanej przez prof. Stefana Pieńkowskiego. Celem stażu było zapoznanie się z nowymi technikami stosowanymi w spektroskopii. Właśnie pod kierunkiem profesorów Pieńkowskiego i Centnerszvera Kazimierz Gumiński wykonał i obronił w 1957 r. swą pracę doktorską na temat luminescencji anod glinowych. Badania, które Ruziewicz tam rozpoczął, były ich kontynuacją. Po powrocie z Warszawy rozwija je dalej pod kierunkiem prof. Gumińskiego.

Luminescencję towarzyszącą formowaniu anodowemu elektrod glinowych odkryto jeszcze w roku 1898 [4]. Zjawisko nie doczekało się jednakże przez ponad pół wieku pełnej i poprawnej interpretacji. Autorzy niektórych prac wiąźali je z wyładowaniami jarzeniowymi w gazach adsorbowanych w warstwie tlenkowej formującej się na powierzchni elektrody, inni przypisywali je chemiluminescencji towarzyszącej utlenianiu powierzchni metalu lub też wzbudzeniom obcych domieszek deponowanych w warstwach tlenkowych. Żadna z tych wzajemnie sprzecznych hipotez nie miała dostatecznego uzasadnienia teoretycznego, z czego zdawał sobie dobrze sprawę zarówno Zdzisław Ruziewicz, jak i Jego promotor. Prowadzone do owych czasów badania świecenia anod glinowych w trakcie ich formowania ograniczały się zwykle do analizowania zależności natężenia emitowanego promieniowania od napięcia, gęstości prądu formowania, rodzaju i stężenia elektrolitu. Ruziewicz po raz pierwszy zbadał szczegółowo rozkład spektralny tego świecenia i stwierdził, że jest on identyczny z fotoluminescencją tlenku glinu osadzonego elektrolitycznie na powierzchni metalu (wzbudzaną promieniowaniem nadfioletowym) niezależnie od tego, w jakim elektrolicie następował proces formowania. Dalsze badania dotyczyły obserwacji świeceń podczas formowania warstw nie tylko prądem stałym, ale i prądem zmiennym, przy czym osobno była badana luminescencja emitującej elektrody w okresie polaryzowania katodowego, a osobno anodowego. Ten może zbyt szczegółowy opis doświadczeń przytaczamy tu, by uzmysłowić czytelnikowi, jak żmudne musiały być to badania, zważywszy, że w owych czasach natężenia promieniowania mierzono za pomocą zwykłej foto-

komórki próżniowej i elektrometru Wulfa, widma luminescencji zaś rejestrowano spektrograficznie na kliszach światłoczułych.

W 1954 r. prof. Kazimierz Gumiński opuszcza Politechnikę Wrocławską i obejmuje Katedrę Chemii Teoretycznej na Uniwersytecie Jagiellońskim. Od tej pory Ruziewicz samodzielnie kontynuuje badania naukowe. Ich plonem są liczne publikacje ([R4–R7] i [R9–R11]), doniesienia konferencyjne [R84, R85] oraz dwa obszernie artykuły monograficzne [R12, R15]. Udowodnił w nich bezspornie, że anodowemu formowaniu warstw tlenkowych na powierzchni czystego glinu metalicznego towarzyszy elektroluminescencja krystalicznego Al_2O_3 . Wzbudzenie jej następuje w wyniku wstrzykiwania do pasma przewodnictwa tego kryształu elektronów pochodzących z rozładowujących się anionów, nie uczestniczących bezpośrednio w budowie warstwy zaporowej. Przyjęcie takiego mechanizmu zjawiska nie tylko wyjaśniło zgodność rozkładu spektralnego foto- i elektroluminescencji, lecz także dobrze tłumaczyło wpływ prądu formowania na natężenie emisji w trakcie tworzenia warstwy tlenkowej i inne zjawiska towarzyszące temu procesowi. Autor pokazał też, że rozbłyski katodowe, obserwowane podczas formowania warstw prądem zmiennym (lub prądem stałym, zawierającym składową zmienną), można wyjaśnić przyjmując, iż są one wywołane rekombinacją elektronów schwytych w głębokie pułapki w okresie polaryzacji anodowej z dziurami generowanymi w wyniku rozładowywania jonów wodorowych. Takie wyjaśnienie przejść optycznych związanych z emisją luminoforu, jaki stanowiła anodowa warstwa tlenkowa, oparte na modelu pasmowym ciała stałego, było spójne i dobrze tłumaczyło wszystkie obserwowane zjawiska. Wyniki otrzymane przez Ruziewicza i wnioski z nich wypływające zostały przyjęte przez wielu autorów, polskich i zagranicznych, jako podstawa do dyskusji i interpretacji zjawisk optycznych towarzyszących procesom elektrodowym. Świadczą o tym liczne cytowania prac [R4–R11] aż po dzień dzisiejszy w publikacjach i monografiach (por. np. [9]). Plonem badań była też dysertacja doktorska pt. „Badania nad własnościami i mechanizmem luminescencji warstw tlenkowych utworzonych przez anodowe utlenianie glinu”, napisana na przełomie lat 1959 i 1960, obroniona 29 czerwca 1960 r. Recenzentami pracy byli profesorowie Aleksander Jabłoński i Michał Śmiałowski, którzy bardzo wysoko ocenili jej zawartość, podkreślając zwłaszcza oryginalność podejścia do zagadnienia, skrupulatne udokumentowanie każdej tezy i ogromną wiedzę doktoranta w dziedzinie prowadzonych badań.

Po 1960 roku zainteresowania Zdzisława Ruziewicza dotyczyły luminescencji i spektroskopii molekularnej związków organicznych. W kilku pracach wykonanych zaraz po doktoracie zbadał wspólnie z jednym z autorów (A. O.) metodami spektroskopowymi oddziaływania międzycząsteczkowe zasady oranżu akrydynowego z różnymi donorami protonów w niewodnych roztworach i stałych polimerach. Dowiedzono tą drogą, że badany związek, a także inne mu podobne mogą tworzyć przy udziale wiązania wodorowego kompleksy o niewielkiej polarności bądź silnie polarne pary jonowe. Obie formy kom-

pleksów różnią się znacznie własnościami widmowymi i luminescencyjnymi. Autorzy zbadali równowagi zachodzące w tych układach [R16, R17] (por. też [R86, R87]), a ponadto sprostowali mylne poglądy na temat asocjacji zasady oranżu akrydynowego w niepolarnych ośrodkach [R18].

W roku akademickim 1961/62 wyjechał Ruziewicz na dziewięciomiesięczny staż naukowy do Laboratorium Optycznego Katedry Fizyki Teoretycznej Moskiewskiego Państwowego Instytutu Pedagogicznego. Kierownik tej placówki prof. Eduard W. Szpolski zaledwie kilka lat wcześniej odkrył nową, rewolucyjną na owe czasy, technikę otrzymywania wysokorozdzielonych widm elektronowych węglowodorów aromatycznych w niskotemperaturowych matrycach krystalicznych (tzw. widma kwaziliniowe lub widma Szpolskiego). Zdzisław Ruziewicz rozpoczął w Moskwie badania nad strukturą kwaziliniową widma trifenylenu i 1,4-diazatryfenylenu [R19, R20] oraz azulenu [R14, R14a], a następnie rozwijał je po powrocie do kraju. Jako pierwszy w Polsce zorganizował na Politechnice Wrocławskiej pracownię przystosowaną do takich badań. Wymagało to dokonania wielu zmian w dotychczasowym laboratorium spektroskopowym Katedry. W latach 1962–1964 zakupił spektrograf trójpryzmatyczny z optyką szklaną (C. Zeiss), wyposażony w kamerę średniej dyspersji oraz dwa spektrografy pryzmatyczno-siatkowe ze skrzyżowaną optyką, o stosunkowo dużej rozdzielczości (STE1), przystosowane do badań widmowych w zakresie widzialnym i nadfioletowym. Sprowadził też wysokociśnieniowe palniki rtęciowe i ksenonowe oraz rury kwarcowe, z których – według Jego projektu – wykonano w pracowni szklarskiej naczynia Dewara i kuwety do pomiarów w niskich temperaturach.

Szkoli grono młodych współpracowników i stymuluje jednocześnie inne ośrodki w kraju (Kraków, Gdańsk, Warszawa) do podjęcia podobnej tematyki. Coraz więcej wartościowych publikacji wychodził spod Jego ręki. W wyniku badań nad strukturą kwaziliniową anomalnej luminescencji azulenu ($S_2 \rightarrow S_0$) [R14, R14a, R29] (a także [R91, R92]) oraz analizy kwaziliniowych widm absorpcji tego związku w obrębie przejść elektronowych $S_1 \leftarrow S_0$ i $S_2 \leftarrow S_0$ [R28, R37] zidentyfikował wszystkie drgania normalne tej cząsteczki, aktywne w przejściach optycznych, w stanie podstawowym i w pierwszych dwóch singletowych stanach wzbudzonych. Przyczyniło się to nie tylko do poznania właściwości spektroskopowych tego związku, ale także do pełniejszego zrozumienia zjawiska anomalnej luminescencji. Przy okazji zidentyfikował po raz pierwszy na drodze bezpośredniego pomiaru spektroskopowego położenie trzeciego (tzw. „ukrytego”) przejścia elektronowego azulenu, co zostało potwierdzone obliczeniami kwantowo-chemicznymi przeprowadzonymi przez Henryka Chojnackiego¹. Współpraca w tej dziedzinie z H. Chojnackim i jego uczniami stała się potem zwyczajem – większość prac doświadczalnych wychodzących z pra-

¹ Prof. dr hab. Henryk Chojnacki, wówczas docent, obecnie profesor zw., kierownik Zakładu Chemii Kwantowej w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej.

cowni spektralnej Zdzisława Ruziewicza była weryfikowana podobnymi obliczeniami. Badania widm azulenu zainspirowały dalsze poszukiwania w tej dziedzinie przez innych autorów. Wykład plenarny na temat zjawisk anomalnej luminescencji związków organicznych [R105], wygłoszony przez Ruziewicza na zjeździe PTChem w Toruniu w 1984 r., był niejako podsumowaniem tych badań.

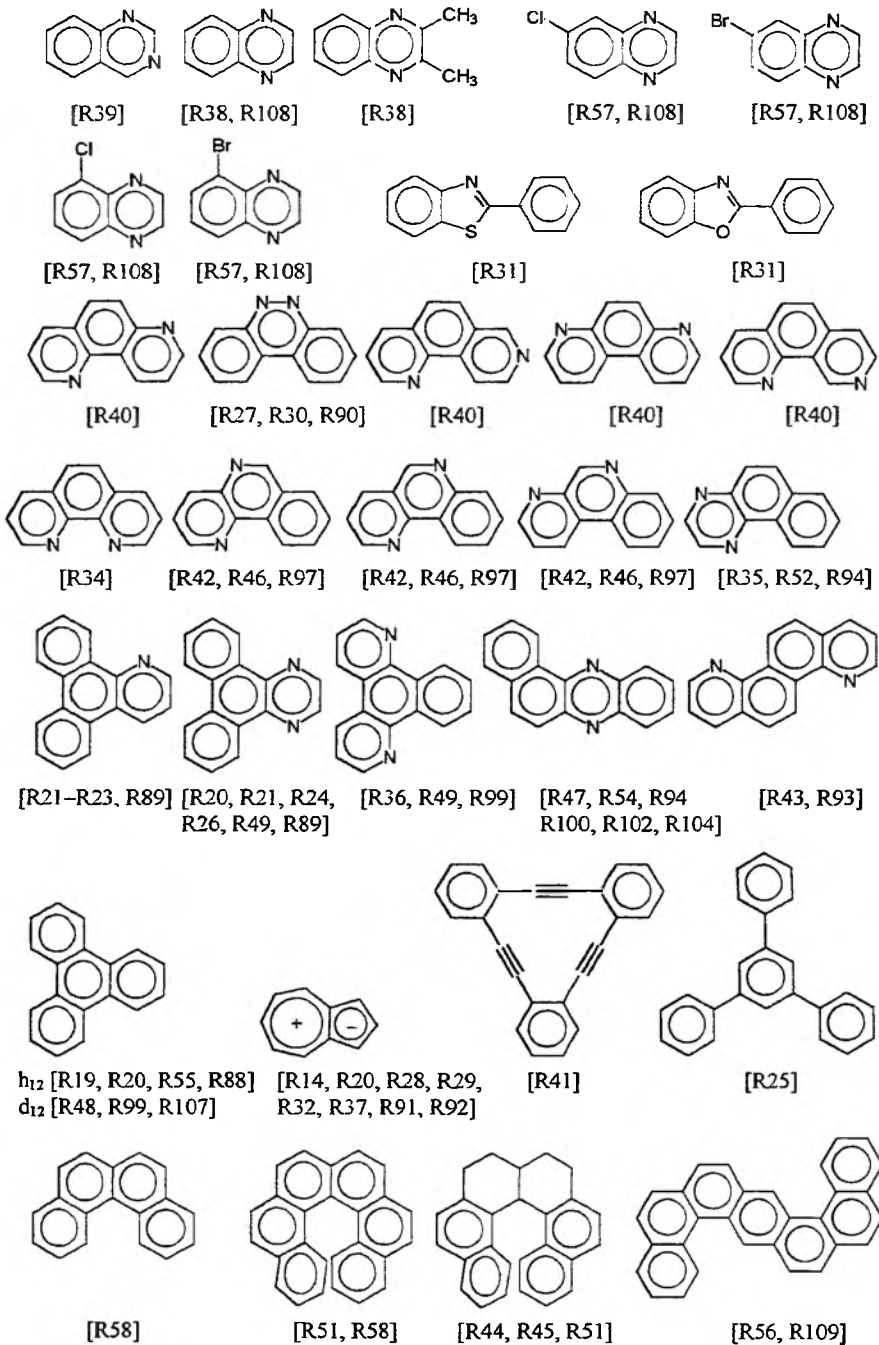
Zdzisław Ruziewicz habilitował się w styczniu 1967 r. na podstawie pracy pt. *Badania kwaziliniowych widm luminescencji cząsteczek wieloatomowych w zamrożonych roztworach krystalicznych* [R20], w której przedstawił wyniki badań nad widmami azulenu, trifenylenu i 1,4-diazatryfenylenu. Wybór 1,4-diazatryfenylenu i zbadanego później 1-azatryfenylenu nie był przypadkowy. Wysokorozdzielone widma absorpcji i luminescencji wielopierścieniowych związków heterocyklicznych nie były dotąd nigdy badane. Podjętym pomiarom przyswiecał dwojaki cel. Przede wszystkim chodziło o zbadanie, w jaki sposób obecność heteroatomu w cząsteczce węglowodoru aromatycznego wpływa na strukturę widma i właściwości luminescencyjne cząsteczki oraz jaki udział w sprzężeniu spinowo-orbitalnym, decydującym o wydajnej fosforescencji tych związków, mają stany (n, π^*). Drugim ważnym problemem było zbadanie wpływu, jaki wywiera obniżenie symetrii cząsteczki na strukturę wibronową widm absorpcji i luminescencji. Obydwa cele zostały osiągnięte. Nie tylko otrzymano, dokładnie zanalizowano i zinterpretowano widma fluorescencji, fosforescencji, a częściowo także kwaziliniowe widma absorpcji wymienionych związków, ale zaobserwowano i wyjaśniono współzależność wydajności luminescencji i struktury widma absorpcji od wzajemnego położenia blisko leżących stanów (π, π^*) i (n, π^*) (tzw. *proximity effect*) [R19, R21–R24, R26, R88, R98]. W widmie luminescencji 1,4-diazatryfenylenu zidentyfikowano intensywne drgania pozapłaszczyznowe i tym samym udowodniono, że cząsteczka ta nie jest całkiem płaska, nawet w stanie podstawowym. Badania te były również poparte obliczeniami kwantowochemicznymi (por. [R23, R24]). Po kilku latach, gdy Ruziewicz otrzymał próbki 1,8-diazatryfenylenu i zdeuterowanego trifenylenu, powrócił znów do tej tematyki. Szczegółowo zreinterpretował wówczas widma absorpcji trifenylenu- h_{12} i $-d_{12}$ oraz określił mechanizm sprzężeń wibronowych prowadzących do wydajnej konwersji międzysystemowej w azaheterocyklicznych związkach aromatycznych [R48, R49, R55].

Dalsze badania rozwijał w tym samym kierunku, z coraz to nowymi pomysłami i dużym rozmachem, angażując w nie zespół swoich współpracowników i doktorantów. Szczególnie wiele prac z tego okresu dotyczyło badań związków azaheterocyklicznych, a zwłaszcza diazyn. Badania prowadzone wspólnie z H. Basarową nad 5,6-diazafenantrenem i pięcioma izomerycznymi fenantrolinami dały szczególnie ciekawe rezultaty. Na przykładzie 5,6-diazafenantrenu po raz pierwszy pokazano, że można uzyskać kwaziliniowe widmo fluorescencji pochodzącej ze wzbudzonego stanu typu (n, π^*) [R27, R30, R39] (por. też [R90]). Wyjaśniono anomalne przesunięcie tego widma (w porów-

naniu z widmem kryształu tego związku) stosując do ilościowego opisu zjawiska model oparty na oddziaływaniach dyspersyjnych i wymiennych. Szczegółowa analiza widm fenantrolin wykazała ponadto, że ich widma absorpcji są bardzo podobne (występują w nich drgania charakterystyczne dla cząsteczki fenantrenu), obserwuje się natomiast bardzo istotne różnice w strukturze widm luminescencji, co może mieć znaczenie w identyfikacji i oznaczeniach analitycznych tych związków. Pokazano, że w fenantrolinach występuje zwykle silne sprzężenie wibronowe stanów $S_1(\pi, \pi^*)$ i $S_2(\pi, \pi^*)$ oraz że w cząsteczkach, w których stany (n, π^*) i (π, π^*) są dobrze separowane, oprócz fosforescencji występuje zawsze intensywne fluorescencja [R34, R40]. W widmach fosforescencji wszystkich fenantrolin wykryto występowanie jednego silnego drgania pozapłaszczyznowego o dużej aktywności, co wyjaśniło kontrowersje dotyczące nietypowej polaryzacji tego widma obserwowanej w zamrożonych szklkach przez innych autorów.

Inną grupę diazyn stanowiły cztery izomeryczne benzonaftyrydyny badane wspólnie z A. Lewanowiczową. Szczegółne rozmieszczenie atomów azotu w tych cząsteczkach sprawia, że najniższy wzbudzony stan singletowy w cząsteczce 1,5-benzo[h]naftyrydyny jest typu (n, π^*) . Dzięki temu nie wykazuje ona żadnej mierzalnej fluorescencji, a jedynie wydają fosforescencję. Pozostałe benzonaftyrydyny zarówno fluoryzują, jak i fosforyzują w niskich temperaturach. W ich widmach fosforescencji zidentyfikowano charakterystyczne pozapłaszczyznowe drganie wachlarzowe. Występowanie takiego drgania dowodzi istnienia w cząsteczce sprzężenia wibronowo-spinowo-orbitalnego drugiego rzędu [R42, R46, R95]. Oprócz trójpierścieniowych azyn badań z A. Lewanowiczową, K. Brennerem, A. Szymczakiem i J. Szykarczukiem właściwości widmowe i luminescencyjne chinoksaliny i jej pochodnych [R38, R57]. Zbadał też z A. Lewanowiczową widma kwaziliniowej absorpcji i luminescencji 4,10-diazachryzenu [R93], a z K. Brennerem, G. W. Suterem i U. P. Wildem — widma kwaziliniowe benzo[a]fenazyny [R47, R54]. Większość prac do 1980 roku dotyczących wysokorozdzielonych widm azaanalogów węglowodorów aromatycznych pochodziła z Jego laboratorium (zob. rys. 1).

Lata 60. i 70. były najpłodniejszym okresem Jego działalności naukowej. W tym czasie wypromował sześciu doktorów z grona swoich współpracowników. Zdobył uznanie swoimi pracami zarówno w kraju, jak i za granicą, często prezentował je na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych. Przewodniczył sekcjom i sesjom dyskusyjnym na różnych sympozjach (Międzynarodowa Konferencja Spektroskopii Molekularnej we Wrocławiu w 1972 r., Międzynarodowe Sympozjum Fotochemii w Merseburgu w 1976 r., XIII Europejski Kongres Spektroskopii Molekularnej w 1977 r.). W 1970 roku przebywał ponownie przez 6 tygodni w laboratorium E. W. Szpolskiego w Moskwie. Odwiedził przy tej okazji kilka innych laboratoriów w Moskwie i Petersburgu (wówczas Leningradzie), gdzie referował swoje prace m.in. na seminarium prof. Terenina i prof. Szpolskiego. Zaprzyjaźnił się z Romanem I. Personowem,



Rys. 1. Wzory cząsteczek związków chemicznych, których widma kwaziliniowe zbadał i zinterpretował Zdzisław Ruziewicz. Pod wzorami podano odnośniki do prac, w których zawarte są wyniki tych badań

odkrywca metod optycznej selekcji centrów i wypalania szczelin w widmach absorpcji. Interesował się reakcjami fotochemicznymi zachodzącymi w cieple stałym [R53], choć badań tych sam nie rozwijał.

W 1975 r. został zaproszony do Laboratorium Chemii Fizycznej Politechniki Związkowej (ETH) w Zurychu na cykl wykładów, co zapoczątkowało współpracę między tym ośrodkiem a Jego laboratorium. Do Zurychu wyjeżdżał jeszcze kilkakrotnie, a dzięki nawiązaniu nie tylko naukowych, ale i osobistych przyjaznych kontaktów z profesorem Ursem P. Wildem, Jego uczniowie mogli jeździć tam systematycznie na staże naukowe. W porównaniu z wrocławskim, Laboratorium Chemii Fizycznej ETH było znakomicie wyposażone w aparaturę do badań spektralnych. Wiele pomiarów, niemożliwych do przeprowadzenia we Wrocławiu, wykonali tam Jego uczniowie, czego wynikiem były komunikaty konferencyjne [R100, R102, R104 i R109] oraz nowe wartościowe publikacje [R54, R58]. Stypendystami ETH byli K. Brenner i K. Palewska, wyjeżdżający tam kilkakrotnie, oraz jeden z autorów (A. O.). W tym okresie do Wrocławia, do laboratorium Ruziewicza przyjeżdżali na krótkoterminowe staże dr T. Tamm z Instytutu Fizyki Estońskiej Akademii Nauk z Tartu (1976 r.) oraz doc. H.-J. Timpe (1976 r.) i dr H. Baumann (1979 r.) z Politechniki w Merseburgu.

Drugą liczną grupą połączeń badanych przez Ruziewicza były związki o niepłaskiej budowie cząsteczek. Przez dłuższy czas uważano, że związki takie nie mogą dawać wysokoustrukturyowanych widm w matrycach Szpolskiego. Pierwsze prace Ruziewicza dotyczące *sym*-trifenylobenzenu [R25] zdawały się potwierdzać taki pogląd. Jednakże późniejsze badania, prowadzone wspólnie z K. Palewską, dowiodły, że jest on z gruntu mylny. Autorzy zamierzali zbadać widma cząsteczek o budowie helikoidalnej. Jednakże już podczas syntezy heksahelicenu uzyskano jako produkt pośredni heksahydroheksahelicen – związek, którego cząsteczka składa się z dwóch, niemal prostopadle do siebie leżących centrów naftalenowych, przedzielonych dwoma pierścieniami alifatycznymi. Okazało się, że widmo absorpcji i luminescencji tego związku zarejestrowane w matrycach Szpolskiego jest bardzo dobrze ustrukturyowane, co więcej, jego struktura jest zbliżona do struktury widma dimetylnaftalenu [R44]. Wkrótce też otrzymano widma kwaziliniowe tetrahelicenu i heksahelicenu. Jakkolwiek struktura widm tych związków jest bardzo dobrze rozdzielona, można ją uzyskać dopiero w temperaturze bliskiej 4,2 K [R51, R58]. Dalsze badania wykazały, że w temperaturach helowych można otrzymać znakomicie ustrukturyowane widma wielu związków o podobnie niepłaskiej budowie (por. np. [R56]). Spośród węglowodorów, zaprezentowanych na rys. 1, cztery ostatnie są typowymi przedstawicielami tej klasy związków.

Wyniki prac Zdzisława Ruziewicza, zarówno tych, w których był jedynym autorem, jak i współautorskich, były wysoko cenione, szczególnie za rzetelność oraz aktualność tematyki. Jego styl pracy był zawsze taki sam – po sprecyzowaniu celu badań skrupulatnie śledził w literaturze, co zrobiono w danej dzie-

dzinie i jakie są poglądy innych autorów na ten temat; wymagał tego też konsekwentnie od swoich współpracowników. Dopiero po szczegółowym rozeznaniu problemu przystępowano do doświadczeń, lecz nie zwalniało to eksperymentatorów z obowiązku stałego śledzenia literatury. Na cotygodniowych seminariach, które prowadził dla członków swojego zespołu, jednym z obowiązkowych punktów programu (oprócz referatu) był przegląd literatury. Najważniejsze czasopisma były rozdzielone pomiędzy uczestników seminarium do stałego śledzenia w nich wszelkich nowości i referowania ich według ustalonego harmonogramu. Profesor był bardzo niezadowolony, jeżeli ktokolwiek zaniedbał tych obowiązków. Po zakończeniu badań, w czasie interpretacji wyników, Ruziewicz znów właściwie tygodniami nie wychodził z biblioteki, by się upewnić, czy Jego koncepcje są w pełni prawdziwe. Pisanie publikacji było ostatecznym ukoronowaniem prowadzonych badań. Stosował ten system sam i wymagał go od swoich uczniów, którym nigdy nie skąpił czasu. Dyskusje naukowe często przeciągały się do późnych godzin. Bywało nierzadko, że przenosiły się na pięterko willi Profesorostwa na Biskupinie przy ulicy Zielonego Dębu, gdzie przy zawsze znakomitej herbacie, podawanej przez Panią Profesorową, trwały do późnej kolacji, na którą delikwent był zapraszany. Tak postępował nie tylko gdy był współautorem albo promotorem dyskutowanej pracy, ale zawsze ilekroć któryś z Jego pracowników zwrócił się do niego z prośbą o radę. Zwracali się często, gdyż był prawdziwą encyklopedią wiedzy ze spektroskopii, fotochemii, a także innych dziedzin chemii fizycznej. Choć mogło wydawać się, że taki styl pracy jest uciążliwy i niewątpliwie wpływał na zmniejszenie „tempa publikowania”, nigdy od tego nie odstępował. Nigdy nie opublikował ani nie pozwolił opublikować wyników nie sprawdzonych do końca i rzetelnie nie zinterpretowanych. Nigdy na przykład nie opublikował kwaziliniowego widma absorpcji 1,4-diazatryfenylenu, mimo że je otrzymał w kilku matrycach. Widmo to miało zadziwiająca strukturę – składało się z długich sekwencji kwazilini odpowiadających przejściom wibronowym o niskiej częstotliwości. Zjawisko to było bardzo efektowne i wiadomo, że wynikało z izoenergetyczności stanów $S_1(\pi, \pi^*)$ i $S_2(n, \pi^*)$, o czym świadczyły zarówno obliczenia kwantowochemiczne, jak i właściwości luminescencyjne tego związku. Jednakże nie można było obserwowanych oscylacji w żaden sposób przypisać, dobrze poznanym skądinąd, drganiom tej cząsteczki.

Efektom tej konsekwencji w postępowaniu było cytowanie wyników Jego prac w wielu poważnych artykułach przeglądowych, podręcznikach i tablicach stałych fizykochemicznych [5–11]. W tym kontekście można było zaobserwować jeszcze jedno zjawisko. Ilekroć któryś z Jego uczniów, zainspirowany radami profesora, rozpoczynał badania o tematyce, wydawałoby się „dziewiczej”, po niedługim czasie ukazywało się w literaturze wiele prac na ten temat, pochodzących z najlepszych ośrodków badawczych (tak było z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi w roztworach niewodnych, anomalną luminescencją, spektroskopią azaheterocykli). Początkowo sądziliśmy, że to przypadek lub złe

zrządzenie losu. Po latach zrozumieliśmy, że dzięki swej ogromnej wiedzy i znakomitej intuicji wybierał do badań takie tematy, które już wkrótce okazywały się najbardziej aktualne, a być może, to właśnie Jego pomysły inspirowały innych badaczy zajmujących się pokrewną tematyką.

Wyrazem uznania dla osiągnięć naukowych Zdzisława Ruziewicza było powołanie Go na członka Komisji Spektroskopowej PAN w marcu 1965 r., ponawiane aż do 1989 r., a także powołanie na członka dwóch komisji Wrocławskiego Oddziału PAN. W sierpniu 1969 r. został wybrany na członka IV Wydziału Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego, a w latach 1987–1991 był przewodniczącym tego wydziału. Był członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a w latach 1974–1976 wiceprzewodniczącym Oddziału Wrocławskiego, członkiem Polskiego Towarzystwa Fizycznego, European Photochemistry Association oraz Towarzystwa Popierania i Krzewienia Nauk. Dwukrotnie otrzymał nagrodę I stopnia Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki, wielokrotnie też był wyróżniany nagrodami rektora Politechniki Wrocławskiej. Wśród wielu odznaczeń nadanych Zdzisławowi Ruziewiczowi wymienić należy Medal Komisji Edukacji Narodowej i Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski, a także odznakę honorową Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Każdy, kto bliżej zetknął się z pracami Zdzisława Ruziewicza czy to na polu dydaktyki, nauki, czy na polu wydawniczym, musiał dostrzec i podziwiać niezwykle skrupulatność, wprost perfekcjonizm, cechujący zarówno ich treść, jak i formę. Postawa taka wywodziła się z erudycji i zmysłu krytycznego Autora, odrzucających łatwiznę i „bylejakość”, z jakimi można się, niestety, spotkać w publikacjach, także naukowych, lecz równocześnie stawiających najwyższe wymagania wobec pracy własnej. Te cechy jego umysłowości i charakteru składały się na to, co można by nazwać głęboko zakorzenionym poczuciem prawości naukowej. W osobie Zdzisława Ruziewicza straciliśmy nie tylko wybitnego uczonego, lecz również niezwykle szlachetnego człowieka o bogatej osobowości i kulturze.

Autorzy pragną podziękować Wdowie po Profesorze, Pani Jadwidze Ruziewiczowej za udostępnienie wielu informacji biograficznych oraz pomoc przy gromadzeniu materiałów do tego opracowania.

SPIS PUBLIKACJI NAUKOWYCH ZDZISŁAWA RUZIEWICZA

A. PRACE, ARTYKUŁY I KOMUNIKATY NAUKOWE

- [R1] K. Gumiński, Z. Ruziewicz, *Investigation on the luminescence of some powder-phosphors*, Bull. Acad. Polon. Sci., Lett., cl. sci. math. nat. Sér. A, 1951, 109–121.
- [R2] *Analiza luminescencyjna w chemii*, Wiad. Chem., 1953, 7, 489–508.

- [R3] *Widma fosforescencji proszkowego fosforu KBr: Tl*, Roczniki Chem., 1954, **28**, 295–296.
- [R4] *Luminescence of oxide films produced during anodic oxidation of aluminium*, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 1956, **4**, 537–541.
- [R5] *Luminescence of aluminium electrodes during electrolysis by alternating current in solutions of oxalic acid*. Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III. 1956, **4**, 543–547.
- [R6] *Widma elektro- i fotoluminescencji warstw tlenkowych powstających podczas anodowego utleniania glinu w roztworze kwasu szczawiowego*, Roczniki Chem., **31**, 731–734 (1957).
- [R7] *Po powodu piś'ma W. A. Krasnokutskogo „Swiezczeniej aluminium w spławow w elektrolitycznej wannie”*, Żur. Eksp. Teor. Fiz., 1957, **32**, 148.
- [R8] *Z zagadnień luminescencji fosforów krystalicznych*, Wiad. Chem., 1958, **12**, 569–611.
- [R9] *Investigation of the emission spectra of formed aluminium electrodes and photoluminescence spectra of anodic oxide films*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. chim., 1960, **8**, 661–666.
- [R10] *On the mechanism of luminescence of formed aluminium electrodes*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. chim., 1960, **8**, 667–671.
- [R11] *Further photometric studies on the luminescence of formed aluminium anodes*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. chim., 1961, **9**, 495–500.
- [R12] *Utlenianie anodowe glinu i niektórych innych metali w świetle badań fizykochemicznych. I. Powstawanie i budowa powłok tlenkowych*, Wiad. Chem., 1961, **15**, 637–662.
- [R13] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Spectral researches on solid solutions of 3,6-bis-dimethylaminoacridine in some polymers*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1962, **10**, 605–609.
- [R14] *Fluorescence and absorption spectra of azulene in frozen crystalline solutions*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1963, **11**, 79–83.
- [R14a] *Spiektry fluoriscencji i poglaszczenija azulena w zamrożennych krystalicznych rastworach*. Opt. Spiektr., 1963, **15**, 357–361.
- [R15] *Utlenianie anodowe glinu i niektórych innych metali w świetle badań fizykochemicznych. II. Procesy elektronowe w anodowych warstwach tlenkowych*, Wiad. Chem., 1963, **17**, 325–351.
- [R16] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Spectral investigations of 3,6-bis-dimethylaminoacridine solutions in non-aqueous solvents. I. The effect of benzoic acid on absorption and luminescence spectra of solutions in benzene*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1964, **12**, 343–350.
- [R17] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Spectral investigations of 3,6-bis-dimethylaminoacridine solutions in non-aqueous solvents. II. Absorption and luminescence spectra of solutions in benzene containing methacrylic acid*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1964, **12**, 351–355.

- [R18] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Note on the association of 3,6-bis-dimethylaminoacridine in some organic solvents*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, **37**, 1883–1885.
- [R19] *Quasi-linear structure of luminescence spectra of triphenylene in frozen crystalline solutions*, Acta Phys. Polon., 1965, **28**, 389–406; (see also erratum: Acta Phys. Polon., 1966, **30**, 165).
- [R20] *Badania kwaziliniowych widm luminescencji cząsteczek wieloatomowych w zamrożonych roztworach krystalicznych*, Zesz. Nauk. PWr., Chem., 1966, **14**, 1–79.
- [R21] *Structure of the phosphorescence spectra of some azatriphenylenes in frozen solid solutions*, Proc. Int. Conf. Luminescence, Budapest 1966, Akademiai Kiado, 1968, 363–367.
- [R22] Z. Ruziewicz, H. Głuchowska, *Quasi-linear phosphorescence spectra of 1-azatriphenylene solutions at 77 K*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1968, **16**, 153–159.
- [R23] Z. Ruziewicz, A. Olszowski, H. Chojnacki, *A study of quasi-linear electronic spectra and electronic states of 1-azatriphenylene*, Acta Phys. Polon., 1968, **34**, 801–819.
- [R24] H. Chojnacki, A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *High-resolution electronic spectra and electronic states of 1,4-diazatriphenylene*, J. Mol. Structure, 1970, **5**, 297–307.
- [R25] Z. Ruziewicz, G. Fulińska-Wójcik, *Configuration of molecules of 1,3,5-triphenylbenzene and the structure of phosphorescence spectra of its solutions at 77 K*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1970, **18**, 629–634.
- [R26] Z. Ruziewicz, J. F. Timofeyeva, *The kinetics of phosphorescence of 1,4-diazatriphenylene (dibenzo-[f,h]-quinoxaline) in frozen solutions at 77 K. Solvent and concentration effects*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1971, **19**, 1135–1140.
- [R27] H. Basara, Z. Ruziewicz, *Widma fluorescencji i absorpcji roztworów 9,10-dwuazafenantrenu w 77 K*, Mat. Ogólnopolskiej Konf. Lumin. Substr. Org., Inst. Fiz. UMK, prepr. nr 206, Toruń, 1972, 37–43.
- [R28] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Quasilinear vibrational structure of the second electronic transition in the absorption spectrum of azulene solutions at 77 K*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1972, **20**, 249–253.
- [R29] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Quasilinear structure of fluorescence spectra of azulene in crystalline n-pentane at 77 K*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1972, **20**, 325–331.
- [R30] H. Basara, Z. Ruziewicz, *Fluorescence and absorption spectra of 9,10-diazaphenanthrene solutions at 77 K*, J. Luminescence, 1973, **6**, 212–220.
- [R31] A. Olszowski, H. Romanowski, Z. Ruziewicz, *High-resolved phosphorescence spectra of 2-phenylbenzothiazole and 2-phenylbenzoxazole in*

- frozen solutions at 77 K, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1973, **21**, 381–387.
- [R32] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Highly resolved structure of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition of azulene molecules in *n*-pentane matrix at 77 K*, Chem. Phys. Lett., 1973, **18**, 604–606.
- [R33] *Quasi-liniowe widma luminescencji i absorpcji wieloatomowych drobin organicznych*, Postępy Fiz., 1973, **24**, 311–330.
- [R34] H. Basara, A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Phosphorescence of *o*-phenanthroline solutions in crystalline *n*-heptane matrix at 77 K*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1974, **22**, 93–97.
- [R35] K. Brenner, Z. Ruziewicz, *Widma elektronowe 1,4-dwuazafenantrenu (benzo-[f]-chinoksaliny) w matrycach węglowodorowych w 77 K*, Mat. II Ogólnop. Konf. Lumin., Inst. Fiz. UMK, Toruń, 1974, 19–23.
- [R36] A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, *Fosforescencja 1,8-dwuazatrójfenylenu w matrycach zestalonych w 77 K*, Mat. II Ogólnop. Konf. Lumin., Inst. Fiz. UMK, Toruń, 1974, 25–31.
- [R37] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, H. Chojnacki, *Highly resolved structure of the electronic spectra of azulene in frozen hydrocarbon matrices*, J. Mol. Structure, 1975, **28**, 5–24.
- [R38] K. Brenner, Z. Ruziewicz, *The vibrational structure of the electronic spectra of quinoxaline in Shpolskii-type hydrocarbon matrices*, J. Luminescence, 1977, **15**, 235–254.
- [R39] H. Basara, Z. Ruziewicz, *Luminescence properties and vibrational structure of phosphorescence spectra of quinazoline in Shpolskii-type hydrocarbon matrices*, Acta Phys. Polon., 1978, **A54**, 689–694.
- [R40] H. Basara, Z. Ruziewicz, H. Zawadzka, *Highly resolved electronic absorption and luminescence spectra of some phenanthrolines in Shpolskii matrices. Pt. I. Phosphorescence spectra*, J. Luminescence, 1978, **17**, 283–290.
- [R41] K. Janecka-Stycz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Electronic spectra in Shpolskii-type hydrocarbon matrices, fluorescence properties and electronic structure of sym-tribenzotridehydro-12-annulene*, J. Luminescence, 1978, **17**, 83–91.
- [R42] A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, *Highly resolved electronic spectra and luminescence properties of some benzonaphthyridines at 77 K. I. Phosphorescence of 1.5-, 1.6-, and 4.6-benzonaphthyridines*, Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. math. astr. phys., 1978, **26**, 761–766.
- [R43] A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, J. Lipiński, *Electronic spectra and luminescence properties of 4,10-diazachrysene in crystalline and glassy matrices at 77 K*, Acta Phys. Polon., 1978, **A53**, 263–280.
- [R44] K. Palewska, Z. Ruziewicz, *Hexahydrohexahelicene – a non-planar composite molecule with highly resolved electronic spectra in a frozen *n*-alkane matrix*, Chem. Phys. Lett., 1979, **64**, 378–382.

- [R45] K. Palewska, Z. Ruziewicz, *Wykorzystanie krystalicznej matrycy Szpolskiego w badaniach wysokorozdzielonych widm elektronowych na przykładzie heksahydroheksahelicenu*, Mat. Ogólnopolskiej Konf. „Kryształy molekularne '79”, Błażejewko, 1979, 176–179.
- [R46] A. Lewanowicz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Highly resolved-electronic spectra and luminescence properties of some benzonaphthyridines at 77 K. Absorption and fluorescence spectra of 1,5-,1,6-, and 4,6-benzo[h]naphthyridines*, J. Mol. Struct., 1980, **64**, 209–216.
- [R47] K. Brenner, Z. Ruziewicz, G. Suter, U. P. Wild, *The structure of low-temperature electronic spectra of benzo[a]phenazine*, Chem. Phys., 1981, **59**, 157–167.
- [R48] K. Janecka-Styrcz, Z. Ruziewicz, *Vibronic structure of absorption and luminescence spectra of perdeuterotriphenylene in n-heptane matrix, at 77 K*, J. Luminescence, 1981, **22**, 158–199.
- [R49] A. Lewanowicz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Low-temperature electronic spectra, luminescence properties and electronic structure of 1,8-diazatriphenylene. A comparison with 1,4-diazatriphenylene*, J. Luminescence, 1981, **26**, 159–175.
- [R50] *Widma elektronowe cząsteczek organicznych w niskotemperaturowych matrycach*, Wiad. Chem., 1981, **35**, 639–666.
- [R51] K. Palewska, Z. Ruziewicz, *High-resolution electronic spectra of non-planar aromatic hydrocarbons in low-temperature matrices: hexahydrohexahelicene and hexahelicene*, Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR, 1982, **67**, 205–212.
- [R52] K. Brenner, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Highly resolved electronic spectra and electronic structure of benzo[f]quinoxaline*, J. Luminescence, 1983, **28**, 13–26.
- [R53] *Reakcje fotochemiczne w czystych i domieszkowanych kryształach organicznych*, Wiad. Chem., 1983, **37**, 791–820.
- [R54] G. W. Sutter, U. P. Wild, K. Brenner, Z. Ruziewicz, *The structure of low-temperature electronic spectra of benzo[a]phenazine. II. Phosphorescence excitation spectra in n-hexane and n-octane matrices*, Chem. Phys., 1985, **98**, 455–463.
- [R55] H. Chojnacki, Z. Laskowski, A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, R. Wandas, *Reinvestigation of the absorption spectrum of triphenylene: vibronic structure of the S_1-S_0 transition and location of higher excited singlet states*, Chem. Phys. Lett., 1986, **124**, 478–482.
- [R56] K. Palewska, Z. Ruziewicz, H. Chojnacki, *Shpolskii spectra and photophysical properties of dinaphtho[1,2-a;1',2'-h]anthracene – a strongly non-planar, overcrowded aromatic hydrocarbon. Comparison with benzo[c]phenanthrene*, J. Luminescence, 1987, **39**, 75–85.
- [R57] A. Lewanowicz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, A. Szymczak, J. Szykarczuk, *Position-dependent effects of internal heavy atoms on*

highly resolved electronic spectra and luminescence properties of some quinoxalines substituted at the homocyclic ring, J. Luminescence, 1989, **43**, 85–102.

- [R58] K. Palewska, Z. Ruziewicz, H. Chojnacki, E. C. Meister, *High-resolution electronic spectra of tetrahelicene and hexahelicene in low-temperature polycrystalline matrices*, Chem. Phys., 1992, **161**, 437–445.

B. PUBLIKACJE HISTORYCZNO-BIOGRAFICZNE

- [R59] *Department of physical chemistry*, [w:] *Learning in Silesia*, Wrocław College of Technology, Faculty of Chemistry, Ann. Silesiae, 1961, **2**, 147–149.
- [R60] *Edukacja humanistyczna w rozwoju kadr naukowych – punkt widzenia przyrodnika*, Życie Szkoły Wyższej, 1978, **26** (11), 83–87.
- [R61] *Stanisław Tolłoczko (1868–1935) – jeden z pierwszych fizykochemików polskich*, Wiad. Chem., 1985, **39**, 379–403.
- [R62] *Karol Kortum i jego zapomniane prace naukowe*, Wiad. Chem., 1990, **44**, 1–25.
- [R63] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Pierwsze lata Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu (1946–1954)*, Wiad. Chem., 1992, **46**, 7–20.
- [R64] Z. Ruziewicz, I. Z. Siemion, *Prace Tadeusza Rotarskiego – polski epizod w początkach badań ciekłych kryształów*, Wiad. Chem., 1993, **47**, 549–560.
- [R65] *Początki przerobu galicyjskiej ropy naftowej i pierwsze oświetlenie gazowe we Lwowie*, Wiad. Chem., 1993, **47**, 681–687.
- [R66] *Tajne nauczanie chemii na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UJK we Lwowie (wspomnienie z lat wojny)*, Biuletyn Informacyjny Oddz. Wrocławskiego PTChem., 1993, 9(13)/93, 11–14.
- [R67] *Zdzisław Sokalski (1905–1969)*, Wiad. Chem., 1995, **49**, 1–20.
- [R68] *Józef Zbigniew Damm (1924–1995)*, Wiad. Chem., 1996, **50**, 353–366.
- [R69] *Początki chemii fizycznej na Uniwersytecie Lwowskim – Bronisław Lachowicz jako fizykochemik*, Wiad. Chem., 1996, **50**, 535–561.
- [R70] *Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część I: Wiek dziewiętnasty*, Wiad. Chem., 1997, **51**, 384–410.
- [R71] *Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Część II: Lata 1900–1918*, Wiad. Chem., 1998, **52**, 325–351.

C. PUBLIKACJE PODRĘCZNIKOWE

- [R72] K. Gumiński, J. Demichowicz, K. Pigoń, Z. Ruziewicz, L. Sobczyk, *Ciężar cząsteczkowy, Analiza luminescencyjna*, [w:] *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, praca zbiorowa, PWN, Warszawa, 1952; (wyd. II 1955).

- [R73] W. Hendrich, Z. Ruziewicz, *Fotochemia*, [w:] *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, PWN, Warszawa, 1963, rozdz. 26.8–26.20, s. 863–893; (wyd. II 1965, wyd. III 1966).
- [R74] *Widma elektronowe cząsteczek wieloatomowych i zastosowanie ich do badań strukturalnych*, [w:] *Materiały pomocnicze do wykładów wygłoszonych na kursokonferencji spektroskopii cząsteczkowej*, Kowary 1964, wyd. PAN, Kom. Nauk Chem., Warszawa 1964, s. 107–112c.
- [R75] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, skrypt PWt., Wrocław, cz. I, 1972; cz. II, 1975; cz. III, 1976; cz. IV, 1977.
- [R76] W. Hendrich, Z. Ruziewicz, *Fotochemia*, [w:] *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, wydanie zmienione, PWN, Warszawa, 1980, rozdz. 27, s. 1098–1169.
- [R77] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980; (wyd. II 1981, wyd. III 1986, wyd. IV 1993).

D. TŁUMACZENIA

- [R78] J. Kaplan, *Fizyka jądrowa*, PWN, Warszawa, 1957. Tłum. polskie: J. Damm, W. Hendrich, J. Rohleder, Z. Ruziewicz, B. Sujak, A. Szajnok.
- [R79] E. W. Kisielewa, G. S. Karetnikow, J. W. Kudriaszow, *Zbiór zadań z chemii fizycznej z przykładami*, PWN, Warszawa 1969 (wyd. II 1970, wyd. III 1971) Tłum. polskie: A. Idzikowski, K. Pigoń, Z. Ruziewicz.
- [R80] K. J. Leidler [red.], *Symbolika i terminologia kinetyki chemicznej. Dokument Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej*, Wiad. Chem., 1988, 42, 735–763. Tłum. polskie: K. Pigoń, Z. Ruziewicz.
- [R81] M. L. McGlashan [red.], *Symbola i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej*, Ossolineum, Wrocław, 1989. Tłum. polskie: Z. R. Grabowski, A. Kiswa, K. Pigoń, Z. Ruziewicz.
- [R82] S. E. Braslavsky, K. N. Houk [red.], *Glosariusz terminów stosowanych w fotochemii*, PTCh, Wrocław, 1992. Tłum. polskie: J. Najbar, K. Pigoń, Z. Ruziewicz, J. Zięba.
- [R83] G. C. Pimentel, J. A. Coonrod, *Chemia dziś i jutro. Perspektywy i kierunki rozwoju*, Wydawnictwo Politechniki Wrocław, 1993. Tłum. polskie: P. Mastalerz, Z. Ruziewicz.

E. KOMUNIKATY I REFERATY PLENARNE NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH, PUBLIKOWANE W FORMIE KRÓTKICH STRESZCZEŃ

- [R84] *Luminescencja warstw tlenkowych powstających przy anodowym utlenianiu glinu*, Materiały XV Zjazdu Fizyków Polskich, Wrocław 5–10 XI 1957, s. 46, komunikat nr 121.

- [R85] *Widma emisyjne i mechanizm luminescencji anodowych warstw tlenku glinu*, Materiały XVI Zjazdu Fizyków Polskich, Toruń 11–14 XI 1959, s. 20, komunikat nr 24.
- [R86] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Niektóre własności optyczne barwników w kopolimerach styrenu*, Materiały XVII Zjazdu Fizyków Polskich, Gdańsk 17–21 XI 1961, s. 56.
- [R87] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, *Własności widmowe ciekłych i stałych roztworów zasady oranżu akrydynowego w środowiskach niewodnych*, Materiały XVIII Zjazdu Fizyków Polskich, Katowice 11–14 XI 1963, s. 69.
- [R88] *Quasi-linear luminescence spectra of triphenylene solutions at low temperatures*, Proc. of International Conference on Luminescence, Toruń, September 25–28 1963, abstract No 66, s. 40.
- [R89] Z. Ruziewicz, A. Olszowski, *Struktura widni elektronowych 5,6,7,8-dwubenzochinoliny i 5,6,7,8-dwubenzochinoksaliny w zamrożonych roztworach*, Materiały Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 8–11 VI 1967, Wiad. Chem., 1967, 21, 422–423.
- [R90] Z. Ruziewicz, H. Basara, *Quasi-linear fluorescence and absorption spectra of 9,10-diazaphenanthrene*, Proc. of International Conference on Luminescence, Leningrad, August 17–22 1972, abstract No 404, s. 265.
- [R91] A. Olszowski, H. Chojnacki, Z. Ruziewicz, *Low temperature electronic spectra of azulene*, Proc. of Molecular Spectroscopy International Conference, Wrocław, September 15–19 1972, abstract No 192, s. 186.
- [R92] A. Olszowski, Z. Ruziewicz, H. Chojnacki, *The structure of azulene electronic spectra in frozen crystalline matrices*, Proc. of XIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Tallin, May 28–June 1 1973, abstract No 185(B6).
- [R93] A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, *Widma elektronowe i własności luminescencyjne 4,10-diazachryzenu (DACH) w matrycach krystalicznych i szklowych, w 77 K*, Materiały Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Toruń 5–7 IX 1974, Komunikat nr VIII-34, s. 278.
- [R94] Z. Ruziewicz, K. Brenner, *Über die angeregten Elektronzustände und Lumineszenz-eigenschaften einiger polycyclischer Diazine mit Pyrazinring*, Kurzreferate der Symposium Fotochemie mit internationaler Beteiligung, Merseburg, 7–9 XII 1976, s. 37.
- [R95] A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, *Widma elektronowe i własności luminescencyjne 1,5-benzonafytyridyny w 77 K*, Materiały XXV Zjazdu Fizyków Polskich, Wrocław, 19–24 IX 1977, Prace Naukowe Instytutu Fizyki, P.Wr., nr 11, seria Konferencje 1, komunikat nr M-20, s. 381.

- [R96] K. Brenner, Z. Ruziewicz, *Highly resolved electronic spectra of some 1,4-diazines in low-temperature matrices*, Proc. XIII European Congress on Molecular Spectroscopy, Wrocław, September 12–16 1977, abstract No 291, s. 407.
- [R97] A. Lewanowicz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Luminescence and highly resolved electronic spectra of some benzo[h]naphthyridines in frozen matrices*, XXI Colloquium Spectroscopicum Internationale, Cambridge, July, 1–6, 1979.
- [R98] *Widma elektronowe organicznych cząsteczek w niskotemperaturowych matrycach* (referat plenarny na sekcji 3), Materiały Jubileuszowego Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Wrocław, 12–15 IX 1979, Prace Nauk. Inst. Chemii Organicznej i Fizycznej P.Wr., 18, seria Konferencje 5, Nr 3/3-ref, s. 124–125.
- [R99] K. Janecka-Styrcz, A. Lewanowicz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Vibronic structure of triphenylene-d₁₂ and 1,8-diazatriphenylene spectra in low-temperature matrices*, Proc. of IX National Conference on Molecular Spectroscopy with International Participation, Albena, September 29–October 3, 1980, abstract No B40, s. 107.
- [R100] K. Brenner, Z. Ruziewicz, *Electronic spectra and luminescence properties of benzo[a]phenazine (BPH)*, Proc. of VII IUPAC-Symposium on Photochemistry, Seefeld, July 13–19, 1980, abstract No 34, s. 90–91.
- [R101] *Procesy fotochemiczne w czystych i domieszkowanych kryształach molekularnych* (wykład plenarny), Materiały Ogólnopolskiej Konferencji „Kryształy Molekularne 81”, Gdańsk–Wdzydze, 15–18 VI 1981, s. 239–241.
- [R102] K. Brenner, Z. Ruziewicz, G. Suter, U. P. Wild, *O strukturze multipletowej wysokorozdzielonych widm elektronowych benzo[a]fenazyny*, Materiały Ogólnopolskiej Konferencji „Kryształy Molekularne 81”, Gdańsk–Wdzydze, 15–18 VI 1981, s. 17–19.
- [R103] *Metoda optycznej selekcji centrów w sztywnych roztworach i jej zastosowania* (wykład plenarny), Materiały VIII Szkoły Fizykochemii Organicznej nt. „Procesy elektronowe”, Dymaczewo, 13–18 IX 1982, s. 3.
- [R104] G. W. Suter, K. Brenner, U. P. Wild, Z. Ruziewicz, *Vibrational analysis of the phosphorescence excitation spectra of benzo[a]phenazine in n-hexane and n-octane matrices*, Proc. Xth IUPAC-Symposium on Photochemistry, Interlaken, July 22–27, 1984.
- [R105] *O tak zwanej anomalnej luminescencji związków organicznych* (referat plenarny), Materiały Dorocznego Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Kielce, 19–22 IX 1984, s. 231.

- [R106] A. Lewanowicz, J. Lipiński, A. Szymczak, J. Szykarczuk, Z. Ruziewicz, H. Zawadzka, *Fosforescencja i elektronowa struktura 5- i 6-halogenopochodnych chinoksaliny*, Materiały Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Kielce, 19–22 IX 1984, s. 243.
- [R107] H. Chojnacki, Z. Laskowski, A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, *Reinterpretacja widma absorpcji trójjenylenu*, Materiały Ogólnopolskiej Konferencji „Kryształy Molekularne 85” Warszawa, 18 IX 1985, s. 84–86.
- [R108] A. Lewanowicz, J. Lipiński, Z. Ruziewicz, *Position-dependent heavy-atom effect in haloquinoxalines*, Proc. of Fourth Symposium Optical Spectroscopy, Reinhardtsbrunn, October 1–3, 1986, abstract SOS-P26.
- [R109] K. Palewska, Z. Ruziewicz, H. Chojnacki, *Shpolskii spectra and electronic states of dinaphtho[1,2-a;1',2'-h]anthracene (NA) – a strongly non-planar aromatic hydrocarbon*, Proc. International Symposium on Molecular Luminescence and Photophysics „Half a century of the Jabłoński Diagram”, Toruń, September 2–5, 1986, s. 295–298.

F. RECENZJE KSIĄŻEK

- [R110] L. Sobczyk [red.], *Metody elektrooptyczne i magnetoptyczne*, Wiad. Chem., 1983, 37, 589–590.
- [R111] N. M. Emanuel, G. B. Siergiejew [red.], *Wybrane metody badania kinetyki reakcji chemicznych*. Tłum. M. Gołędzinowski, Wiad. Chem., 1990, 44, 490–494.
- [R112] J. Hurwic, *Maria Skłodowska Curie i promieniotwórczość*, Wiad. Chem., 1994, 48, 267–268.
- [R113] R. Sołonieicz, *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Wiad. Chem., 1994, 48, 268–269.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Polski słownik biograficzny* 33/2 s. 263–271, opr. Stanisław Maria Brzozowski, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 1991.
- [2] U. Kaczmarek, *Dzieje Polaków na ziemiach bułgarskich*, Ars Nowa, Poznań, 1993.
- [3] T. Riedl, *We Lwowie. Relacje*, Oficyna Wydawnicza O.Wr. PTTK „Sudety”, Wrocław, 1996.
- [4] F. Braun, *Ann. Physik u. Chemie (neue Folge)*, 1898, 65, 361; (na podst. [R12]).
- [5] D. Curie, *Luminescencja fosforów krystalicznych*, PWN, Warszawa, 1965, s. 417.

-
- [6] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, New York, 1968, rozdz. IV, s. 382, 517.
- [7] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [8] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, Elsevier, New York, 1971, s. 574.
- [9] A. Wrzesińska, *Fotoluminofory i elektroluminofory krystaliczne*, PWN, Wrocław, 1974, s. 135, 137, 138, 140, 141, 142, 160, 163.
- [10] E. C. Lim, [red.], *Excited States*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1977, s. 314, 321, 334, 336.
- [11] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, Neue Serie, Gruppe II, Band 3, Springer Verlag, Berlin, 1967, s. 233.

BIOGENNE ZWIĄZKI HALOGENOORGANICZNE BIOGENIC ORGANOHALOGEN COMPOUNDS

Przemysław Mastalerz

ul. Gliniana 23/17, 50-525 Wrocław

Abstract

1. Historia i perspektywy
 2. Halogenopochodne węglowodorów
 3. Alkohole
 4. Etery i epoksydy
 5. Aldehydy i ketony
 6. Fenole i etery fenoli
 7. Kwasy karboksylowe
 8. Laktony
 9. Aromatyczne związki heterocykliczne
 10. Pochodne acetyleny
 11. Aminokwasy
 12. Wariacje na temat tyrozyny
 13. Antybiotyki
 14. Halogen w towarzystwie rzadko spotykanych grup funkcyjnych
-

ABSTRACT

For proper assessment and understanding of the environmental impact of industrial organohalogen compounds it is necessary to consider also the emission of these compounds from natural sources. This, however, is usually omitted from discussions on environment pollution by chemical industry although there is ample evidence that the scale of synthesis of organohalogens by bacteria, plants and animals is much larger than their production by human endeavour.

Recent developments demonstrate that all forms of life synthesize organohalogen compounds. The total number of biogenic compounds containing fluorine, chlorine, bromine or iodine which have been isolated from microorganisms, plants and animals as of 1997 approaches three thousands and is growing rapidly. The halogens appear in all conceivable types of chemical structures from simple halogenated alkanes to polycyclic molecules of astounding complexity. This review presents a selection of over one hundred structures ranging from methyl chloride to prymnesin, a molecule containing three chlorine atoms attached to a polyunsaturated, continuous chain of 90 carbon atoms twisting its way through thirteen tetrahydropyran and one oxacycloheptane ring. The main focus is on chemical structures but there are provided also the sources of origin of individual compounds and brief comments on biological activity.

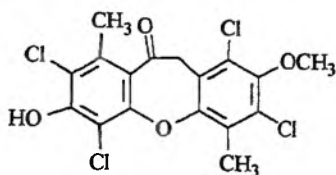
Nawoływania organizacji „proekologicznych” do zaniechania przemysłowej produkcji związków chloru spowodowały wzrost zainteresowania związkami fluorowców w biosferze. W dyskusji na temat zagrożeń wywołanych przez związki chloroorganiczne pochodzenia przemysłowego zabrała nawet głos Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), wydając w roku 1996 specjalny zeszyt czasopisma „Pure and Applied Chemistry”, zatytułowany *IUPAC White Book on Chlorine* [1]. Interesującym przyczynkiem do dyskusji uczonych z ekowojownikami jest artykuł pt. *Rachel's Folly: The End of Chlorine*, rozpowszechniany przez Internet [2]. Moim głosem w tej dyskusji jest artykuł w „Wiadomościach Chemicznych” pt. *Organiczne związki fluorowców w biosferze* [3].

W niniejszym opracowaniu zupełnie pomijam sprawy ochrony środowiska i ograniczam się do pokazania chemicznej różnorodności biogenych związków halogenoorganicznych, ich rozpowszechnienia w przyrodzie i aktywności biologicznej. Ogrom zagadnienia (około 2400 związków opisanych w ponad 2200 publikacjach ogłoszonych do roku 1994 [4]) narzucił konieczność daleko idącej selekcji cytowanego piśmiennictwa i ograniczenia omawianych związków do najbardziej reprezentatywnych przykładów. Dla prostoty pomijam we wzorach szczegóły stereochemiczne. Wzory pokazujące nie tylko konstytucję, ale także przestrzenną budowę wszystkich biogenych związków halogenoorganicznych opisanych do połowy roku 1994 zawiera monografia G. W. Gribble'a [4].

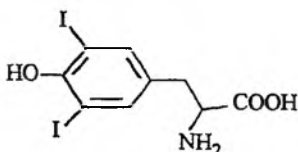
1. HISTORIA I PERSPEKTYWY

Historia naturalnych związków halogenoorganicznych zaczęła się w 1904 r. od wydzielenia i ustalenia budowy diploicyny (1). Jest to jeden z wielu organicznych związków chloru wytwarzanych przez porosty [5]. Trzy lata później opisana została 3,5-dijodotyrozyna (2), aminokwas wydzielony z koralowca *Gorgonia cavolini* [6]. Rok 1909 przyniósł ustalenie, że purpura tyryjska (3), wytwarzany przez śródziemnomorskie ślimaki barwnik znany już w starożytności, jest dwubromopochodną indygo [7]. Na odkrycie pierwszego biogenego związku fluoroorganicznego trzeba było czekać aż do roku 1943, kiedy to zidentyfikowano kwas fluorooctowy (4), trujący składnik różnych roślin, politych w strefach o ciepłym i suchym klimacie [8].

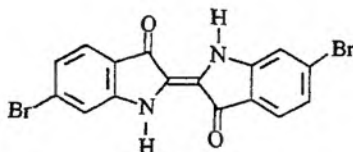
Mniej więcej do końca lat 70. biogenne związki halogenoorganiczne nie budziły większego zainteresowania, z wyjątkiem niektórych przypadków szczególnych, takich jak zawierające chlor antybiotyki (tetracykliny, chloromycyna, wankomycyna) i hormon tarczycy, tyroksyna. Liczba znanych naturalnych związków fluorowców wzrastała tak powoli, że do roku 1970 z żywych organizmów wydzielono zaledwie kilkadziesiąt związków fluoru, chloru, bromu i jodu [9]. Dlatego rozpowszechniony był pogląd, że organiczne związki fluorowców są osobliwą rzadkością w przyrodzie i tylko nieliczne organizmy są



1



2



3



4

zdolne do ich syntezy. Do obalenia tego poglądu przyczyniły się postępy w dziedzinie technik izolacji czystych związków i metod ustalania budowy chemicznej, dzięki którym w ciągu ostatnich 30 lat nastąpił bardzo szybki wzrost liczby poznanych związków [4]. Prawdopodobnie do roku 2000 liczba znanych biogenych związków fluorowców wzrosnie do trzech tysięcy.

Do chwili obecnej nie były prowadzone systematyczne poszukiwania biogenych związków fluorowców, a poznane związki były odkrywane przypadkowo, przy okazji badań chemicznego składu roślin i zwierząt. Okazało się, jak wynika z przytoczonych tu przykładów, że szczególnie bogatym źródłem związków chloru, bromu i jodu są morskie zwierzęta na niskich szczeblach rozwoju filogenetycznego i morskie rośliny. Dopiero od niedawna pojawiają się sugestie badań zmierzających do oceny globalnej zawartości związków halogenoorganicznych w żywych organizmach. Opublikowane dotychczas badania ograniczają się jednak tylko do oznaczania zawartości organicznych związków fluorowców metodą ekstrakcji i adsorpcji na różnych adsorbentach. Wyniki wyrażane są w miligramach AOX/kg badanego materiału. Skrót AOX oznacza „adsorbowlany organiczny fluorowiec” (*adsorbable organic halogen*). Pierwsze doniesienia wykazują sensacyjnie wysokie wartości AOX w roślinach, których dotąd nawet nie podejrzewano o wytwarzanie związków halogenoorganicznych. Na przykład badania pięciu rodzajów wyższych roślin hodowanych w warunkach wykluczających zanieczyszczenia produktami antropogennymi wykazały zawartości AOX od 65 do 115 mg/kg [10]. Na szerokie rozpowszechnienie biosyntezy związków chloru w roślinach wskazują też wcześniejsze badania, według których 11 spośród 15 roślin uprawnych wciela radioaktywny chlor do frakcji rozpuszczalnej w lipidach [11].

Analiza piśmiennictwa skłania mnie do poglądu, że należy oczekiwać jeszcze szybszego niż w ostatnich latach wzrostu liczby poznanych związków halogenoorganicznych. Nie prowadzono dotąd systematycznych badań występowania tych związków w morskich zwierzętach, ale badania takie na pewno zostaną wykonane i przyniosą tysiące nowych struktur chemicznych. Wystarczy wziąć pod uwagę, że w morzach i oceanach żyje około 200 tysięcy gatunków bezkręgowców, z których mniej niż jeden procent poddano dokładnej analizie chemicznej. Równie mało wiemy o występowaniu związków fluorowców w morskich roślinach.

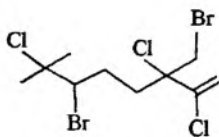
Dziedzina biogenych związków halogenoorganicznych jest ziemią nieznaną i, jak każde nieznanie terytorium, kryje w sobie tajemnice, niespodzianki i skarby. Amatorzy skomplikowanych syntez i trudnych do rozwikłania struktur znajdują tam rozległe pole do popisu na najwyższych poziomach wiedzy chemicznej, a poszukiwacze związków biologicznie czynnych też nie doznają zawodu. Cel tego artykułu będzie spełniony, gdy choć jeden czytelnik zostanie zachęcony do wyprawy w nie znane jeszcze obszary biogenych związków fluorowców.

2. HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

Z pochodnych metanu w przyrodzie występują CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3 , CBr_4 , CH_3I , CH_2I_2 , CHI_3 oraz szereg związków zawierających obok siebie chlor i brom, chlor i jod albo brom i jod. Najwięcej jest chlorku metylu i jodku metylu, których roczną emisję do atmosfery przez morskie rośliny ocenia się na miliony ton [12, 13]. Z alg morskich wydzielono też halogenopochodne etanu, propanu i butanu. Szczególnie bogatym źródłem jest jadalny wodorost *Asparagopsis taxiformis*, z którego wydzielono wiele metabolitów zawierających chlor, brom i jod [14].

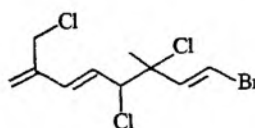
W morskich algach i mięczakach znaleziono kilkadziesiąt terpenów, w których jedynymi grupami funkcyjnymi są atomy chloru i bromu, rozmieszczone we wszystkich możliwych miejscach szkieletów węglowych [4, 15]. Niektóre z tych związków mają interesujące własności biologiczne, na przykład 5–8. Niezbyt często spotykaną strukturę spiranową ma terpen 9.

Pochodne aromatycznych węglowodorów, w których jedyną grupą funkcyjną jest atom fluorowca, są dużą rzadkością w przyrodzie. Dotychczas znaleziono tylko tetrachlorobenzen (10) i pochodną azulenu (11).



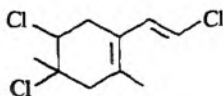
5

Z algi *Chondrococcus hornemannii* [16],
cytostatyk



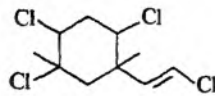
6

Z algi *Plocamium cartilagineum* [17],
fungicyd



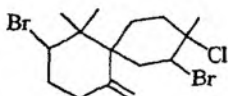
7

Z algi *Plocamium violaceum* [18],
insektycyd



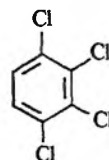
8

Z mięczaków *Aplysia* i różnych alg [19],
cytostatyk, insektycyd, antyfidant



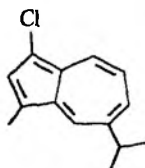
9

Z algi *Laurencia intricata* [19]



10

Z *Juncus roemerianus* (roślina z delty Mississippi)
[20]

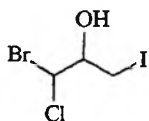


11

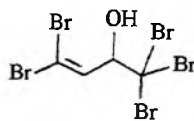
Z nie określonego koralowca [21]

3. ALKOHOLE

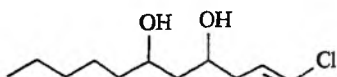
Biogenne alkohole, w których grupa wodorotlenowa jest jedyną grupą funkcyjną oprócz atomów fluorowca, są często spotykanymi składnikami grzybów, morskich alg, mięczaków, gąbek i jamochłonów. Sporadycznie spotyka się terpenowe halogenoalkohole w roślinach lądowych. Dotychczas zidentyfikowano ponad sto biogennych halogenoalkoholi. Są wśród nich związki tak proste, jak 2-jodoetanol lub pochodne 2-propanolu, ale większość należy do grupy terpenów i zawiera szkielety węglowe o różnym stopniu złożoności, typowe dla terpenów. Pochodna propanolu (12) jest jednym z niezbyt często spotykanych związków, zawierających obok siebie chlor, brom i jod. Bromoalkohol 13 odznacza się wyjątkowo dużą zawartością bromu, wynoszącą około 80%. Zwraca też uwagę duża zawartość chloru w antybiotyku 17. Chloroalkohol 15 wyróżnia się wysokim stopniem nienasyceń. Związki 18–21 są przykładami seskwiterpenów, a bromotriol (21) jest diterpenem o rzadko spotykanym układzie pierścieni.



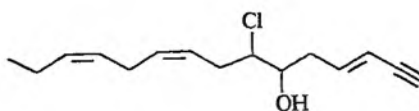
12



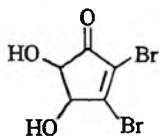
13

Wydzielone z jadalnej algi *Asparagopsis taxiformis* [22]

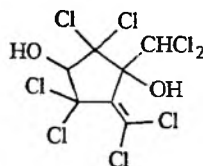
14

Z algi *Oscillatoria nigroviridia* [23],
bakteriostatyk

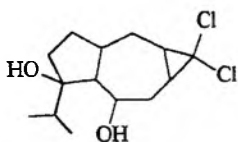
15

Z algi *Laurencia pinnatifida* [24]

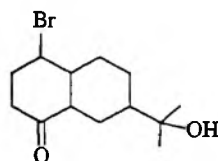
16

Z algi *Vidalia spiralis* [9]

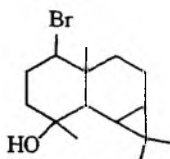
17

Antybiotyk z grzyba *Mollisia venosa* [25]

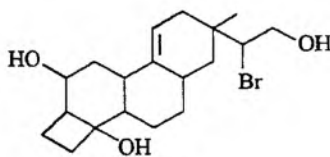
18

Seskwiterpen z himalajskiej rośliny
Ferula jaeschkeana [26]

19

Z mięczaka *Aplysia brasiliana* [27],
antyfidant

20

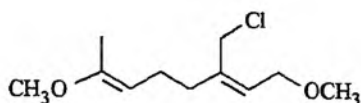
Z algi *Neomeris annulata* [28],
herbicyd, cytostatyk

21

Diterpen z algi *Laurencia obtusa* [4]

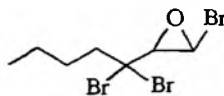
4. ETERY I EPOKSYDY

Związki z eterowymi grupami funkcyjnymi stanowią około 10% poznanych dotąd biogenych związków chloru, bromu i jodu. Najczęściej są to epoksydy lub cykliczne etery z pierścieniami pięcio- i sześciocłonowymi, choć nie brak też i większych pierścieni. Łańcuchowe etery, takie jak **22**, należą do rzadkości. Większość biogenych halogenoeterów i halogenoepoksydów należy do terpenów. Przytoczone przykłady ilustrują różnorodność struktur i aktywność biologiczną. Zwraca uwagę spiranowy układ pierścieni w **29**, brom połączony w układem allenowym w **31**, niezwykle układ heterocyklicznych pierścieni z atomami tlenu w **32** i rzadko spotykany pierścień oksetanowy w **33**. Prymnezyna (**35**), jeden z toksycznych składników czerwonej algi występującej w groźnych dla ludzi i ryb tzw. czerwonych przypływach (*red tide*), zbliża się do rekordu pod względem złożoności budowy cząsteczki.



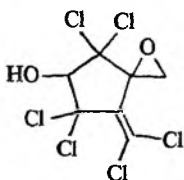
22

Z algi *Chondrococcus hornemannii* [4]



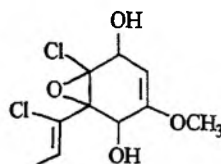
23

Z algi *Bonnemaisonia hamifera* [29]



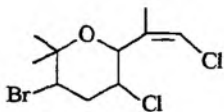
24

Z grzyba *Mollisia ventosa* [25],
inhibitor działania kalmoduliny



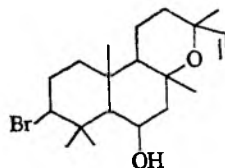
25

Z grzyba *Lachnum papyraceum* [4],
cytostatyk, bakteriostryk, toksyczny
dla nicieni



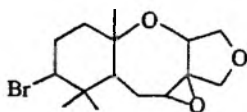
26

Z mięczaka *Aplysia kurodai* [30]

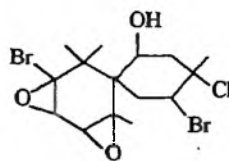


27

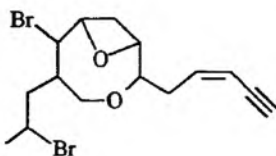
Z algi *Laurencia paniculata* [31]



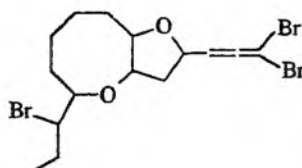
28

Z algi *Laurencia flexilis* [32]

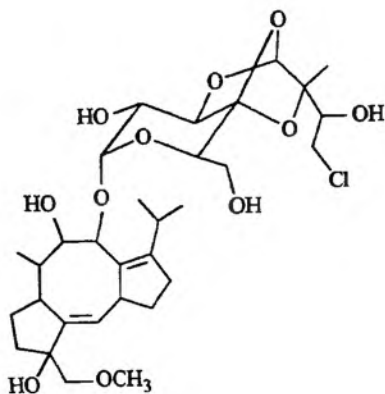
29

Z mięczaka *Aplysia californica* [33]

30

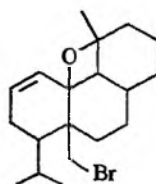
Z algi *Laurencia nipponica* [4]
insektycyd

31

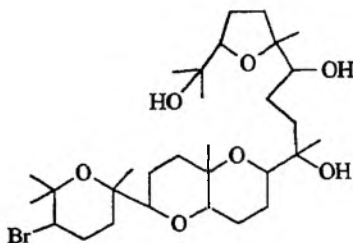
Z algi *Laurencia nipponica* [34]

32

Z nie określonego grzyba [4]



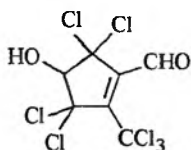
33

Z algi *Sphaerococcus coronapifolius* [35]

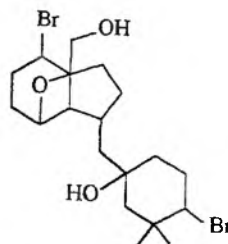
34

Z algi *Laurencia thyrsefera* [36],
silny cytostatyk

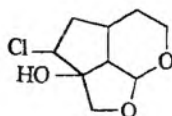
zawartości chloru jest **38**. Przykładami trójpierścieniowych półacetali i acetali są związki **39** i **40**. Aromatyczne halogenoaldehydy są jednocześnie fenolami i dlatego ich przykłady znajdują się w rozdz. 6.

**38**

Z grzyba *Mollisia ventosa* [25],
inhibitor działania kalmoduliny

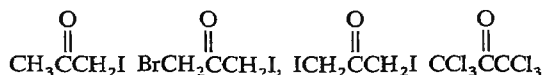
**39**

Z algi *Laurencia pinnata* [39]

**40**

Z lądowej rośliny *Cistanche salsa* [41]

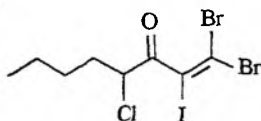
Różne algi wytwarzają cały szereg halogenopochodnych acetonu [9, 19], na przykład:



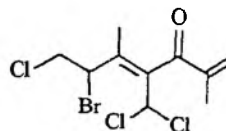
Przykłady halogenopochodnych acetonu wytwarzanych przez algi *Asparagopsis taxiformis* i *Asparagopsis armata*

Halogenopochodne ketonów o dłuższych łańcuchach węglowych z reguły są nienasycone, jak na przykład **41** i **42**. Seskwiterpen **45** jest jednym z serii chloropochodnych indanonu, a w ketonie **46** występuje struktura spiranowa. Związek **47** wyróżnia się obecnością rzadko spotykanego pierścienia cyklobutanowego w skondensowanym układzie trójpierścieniowym.

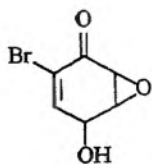
Jednym z niewielu naturalnych związków fluororganicznych jest fluoroaceton, wytwarzany przez liczne rośliny obok kwasu fluoroocetowego [8].

**41**

Z algi *Delisea fibriata* [40]

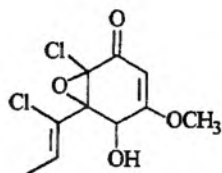
**42**

Z algi *Plocamium* sp. [41], silny mutagen



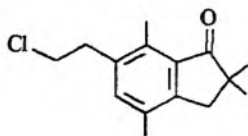
43

Z *Ptychodera* sp.
(bezkręgowiec z gromady jelitodysznych), [42]
silny cytostatyk



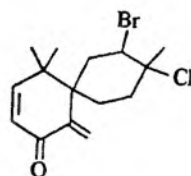
44

Z grzyba *Lachnum papyraceum* [4],
nematocyd, cytostatyk, bakteriostatyk



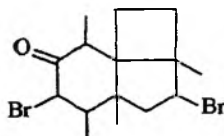
45

Z różnych paproci [4],
trujący dla bydła



46

Z mięczaka *Aplysia dactylomela* [43]



47

Z algi *Laurencia tenera* [4]

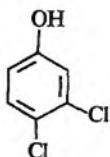
6. FENOLE I ETERY FENOLI

Halogenofenole są liczną grupą produktów naturalnych, obejmującą kilkadziesiąt związków. Jedną z przyczyn szerokiego rozpowszechnienia i strukturalnej różnorodności biogenych halogenofenoli tkwi zapewne w tym, że żywe organizmy zawierają zarówno fenole, jak i haloperoksydazy, enzymy katalizujące reakcje elektrofilowego chlorowania, bromowania i jodowania. Zgodnie z tym większość halogenofenoli zawiera atomy fluorowców w położeniach *orto* i *para* względem grup wodorotlenowych. Mechanizm elektrofilowego halogenowania fenoli nie tłumaczy jednak powstawania takich związków, jak 48, gdzie jeden z atomów chloru znajduje się w położeniu *meta* względem grupy OH, mimo że wolne są obie pozycje *orto*.

Chlorofenole cieszą się obecnie bardzo złą sławą, ponieważ są uważane za groźne trucizny, zanieczyszczające naturalne środowisko. Rzeczywistość zmu-

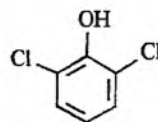
sza jednak do mniej jednostronnego spojrzenia na te sprawy, skoro 2,4-dichlorofenol jest wytwarzany przez pospolite w glebie grzyby *Penicillium* sp., 2,6-dichlorofenol jest seksualnym hormonem licznych kleszczy, 2,5-dichlorofenol wydzielono z konika polnego, a dimetylowy eter tetrachlorohydrochinonu jest naturalnym składnikiem licznych grzybów. Podobne przykłady można mnożyć. Ocenia się, że produkcja halogenofenoli przez żywe organizmy znacznie przewyższa produkcję przemysłową [9].

Bogatym źródłem halogenofenoli są pospolite w morzach i oceanach bezkręgowce z gromady jelitodysznych. Tribromofenol (54) jest zaledwie jednym z przykładów bromofenoli wytwarzanych przez te organizmy. Unikalnym związkiem z czterema atomami bromu w sąsiednich położeniach pierścienia benzenowego jest pochodna eteru difenylowego (55), a eter hydrochinonu 56 zawiera grupę nitrową, rzadko spotykaną w produktach naturalnych. Związki 57 i 58 należą do nielicznych w przyrodzie pochodnych difenylometanu. Liczne porosty zawierają chloropochodne ksantonu, na przykład 59.



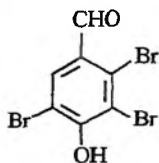
48

Z *Ptychoderma bahamensis* [44],
(bezkręgowiec z gromady jelitodysznych)



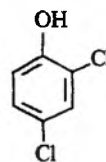
49

Z konika polnego *Romalea microptera* [45]



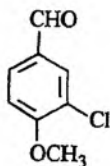
50

Z algi *Calothrix brevissima* [4]



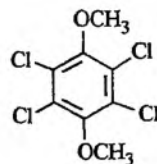
51

Z grzyba *Penicillium* sp. [46]



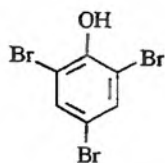
52

Z grzyba *Lepista diemii* [47]



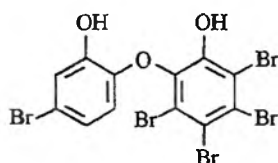
53

Z grzyba *Agaricus bisporus* [48]



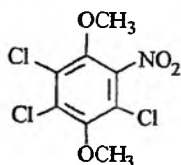
54

Z *Phoronopsis viridis* [49],
(bezkregowiec z gromady jelitodysznych)



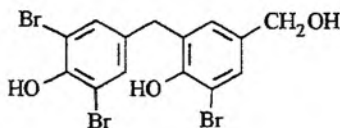
55

Z gąbki *Dysidea fragilis* [50]



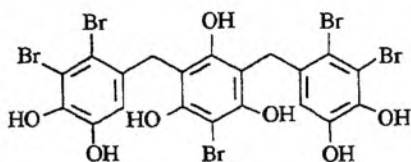
56

Z grzyba *Fomes robiniae* [51]



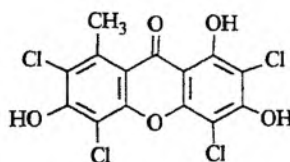
57

Z pierścienicy *Thelepus setosus* [52]



58

Z algi *Vidalia obtusoloba* [53],
silny inhibitor fosfolipazy A,
toksyczny dla ryb



59

Występuje w licznych porostach, obok wielu
innych chloropochodnych ksantonu [4]

7. KWASY KARBOKSYLOWE

Związki z wolną grupą karboksylową stanowią około 10% wszystkich naturalnych związków halogenoorganicznych. Niektóre będą omawiane także w następujących rozdziałach.

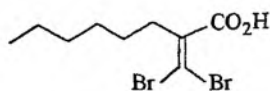
W odróżnieniu od kwasu fluorooctowego, który występuje tylko w roślinach lądowych [8], pozostałe trzy kwasy monohalogenooctowe są składnikami morskich alg [54]. Również w algach występują kwasy dihalogenooctowe z różnymi kombinacjami atomów chloru, bromu i jodu [29] oraz kwasy o dłuższych łańcuchach węglowych, na przykład 60. Niektóre chlorokwasy występują tylko w postaci estrów, np. kwas 3-chloro-2-hydrokso-2-metylopropanowy jest fragmentem cząsteczki toksycznego seskwiterpenu 61, występującego w roślinach lądowych.

Kwas fluorooctowy i jego metabolity stawiają przed biochemią interesujący problem biosyntezy wiązania węgiel-fluor. Dotychczas nie wiadomo, jak to wiązanie powstaje, chociaż nie brak spekulacji na ten temat [8, 56]. Jednym z metabolitów kwasu fluorooctowego jest kwas fluorocytrynowy **62**. W olejach z nasion roślin wytwarzających kwas fluorooctowy występują znaczne ilości silnie toksycznych kwasów tłuszczowych. Fluor w tych kwasach znajduje się zawsze na końcach łańcuchów węglowych, co oczywiście wynika z mechanizmu biosyntezy kwasów tłuszczowych i z tego, że prekursorem fluorowych pochodnych tych kwasów jest fluorocytrynian

Fluorocytrynian **62** jest bardzo silną trucizną. Przez wiele lat utrzymywał się pogląd, że toksyczne działanie tego metabolitu polega na hamowaniu akonitazy, jednego z enzymów z cyklu kwasu cytrynowego. Fluorocytrynian jest jednak raczej słabym inhibitorem akonitazy i obecnie sądzi się, że jego toksyczność polega na hamowaniu transportu kwasu cytrynowego przez błony mitochondrialne [8].

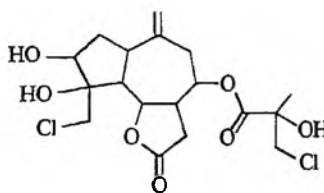
Małe stężenia kwasu fluorocytrynowego występują w herbacie i w płatkach owsianych [8]. Aż dziwne, że propagatorzy absolutnej „czystości” artykułów spożywczych jeszcze nie wzywają do wycofania herbaty i owsianych płatków z półek sklepowych. Jednocześnie jest to pouczający przykład nie znanej ekowojownikom reguły, że toksyczność zależy od dawki.

W różnych gąbkach występują amidowe pochodne kwasów zawierających grupę tróchlorometylową. Jednym z przykładów jest amid **65**. Przykładem aromatycznego kwasu karboksylowego jest **66**. Związek ten budzi zainteresowanie z powodu jego własności cytotatycznych [58].



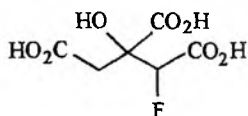
60

Składnik różnych alg [29]



61

Seskwiterpen z chabra czarnego
Centaurea repens [55]



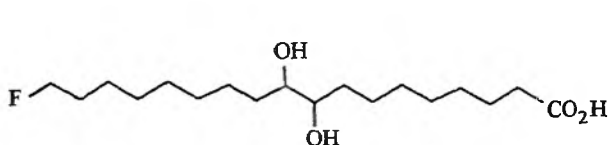
62

W małych stężeniach występuje
w różnych roślinach [8]



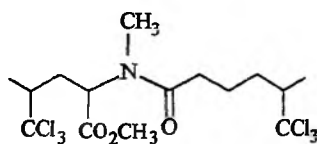
63

Z nasion różnych roślin [8]



64

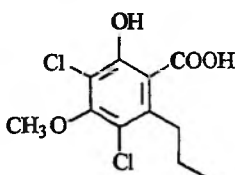
Z nasion różnych roślin [8]



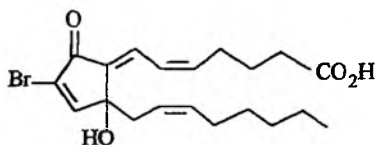
65

Z gąbki *Dysidea herbacea* [57]

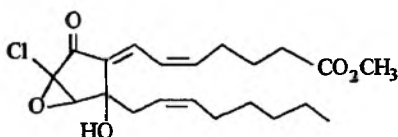
Skłonność żywych organizmów do halogenowania wszelkich metabolitów nie ominęła prostaglandyn. Korale, polipy i morskie algi wytwarzają kilkanaście prostaglandyn zawierających fluorowce, na przykład 67 i 68. Halogenopochodne prostaglandyn są bardzo silnymi cytostatykami. Usunięcie fluorowca znosi własności cytostatyczne [65].



66

Z glebowych bakterii *Chaetomium* sp. [58],
cytostatyk

67

Z polipa *Clavularia viridis* [59]

68

Z polipa *Clavularia viridis* [59]

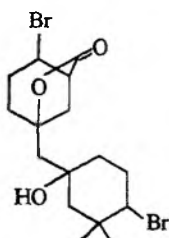
8. LAKTONY

W przyrodzie występuje około 300 związków zawierających fluorowce obok laktonowych grup funkcyjnych. Najczęściej są to terpeny o dość monotonych strukturach i dlatego nie warto przytaczać wielu przykładów. Atomy fluorowca znajdują się najczęściej poza laktonowymi fragmentami cząsteczek (69, 70).

Osobliwa pochodna cyklobutanu (71) jest przykładem związku, w którym fluorowiec jest połączony także z atomem węgla należącym do pierścienia laktonowego. Związków tego typu znamy około 30. Do najprostszych należy 72.

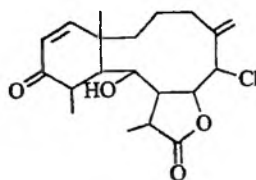
Z roślin lądowych wydzielono kilkanaście chlorosteroidów. W większości z nich łańcuch boczny jest zmodyfikowany przez utworzenie laktonu, jak w związku 73.

Niektóre związki halogenoorganiczne z funkcjami laktonowymi mają wybitną aktywność biologiczną, na przykład 74–76. Pochodna kumaryny (74) bardzo efektywnie blokuje receptor galaniny (jeden z neuropeptydów) i jest przedmiotem badań jako regulator łaknienia [65]. Lakton 75 budzi zainteresowanie jako ewentualny lek w chorobach sercowych naczyń krwionośnych [66], a forboksazol 76 jest niezwykle silnym cytostatykiem, hamującym rozwój wielu nowotworów [67]. Przykłady te nie wyczerpują listy halogenolaktonów o potężnym działaniu biologicznym [68]



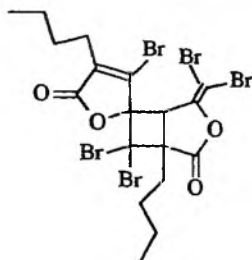
69

Diterpen z mięczaka *Aplysia angus* [61]



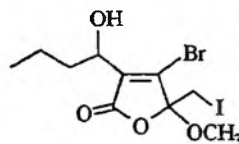
70

Diterpen z koralowca *Solenopodium* sp. [62]



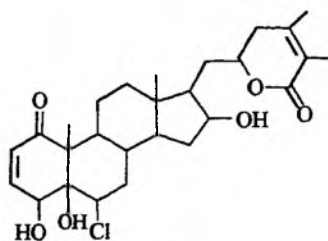
71

Z algi *Delisea elegans* [63]



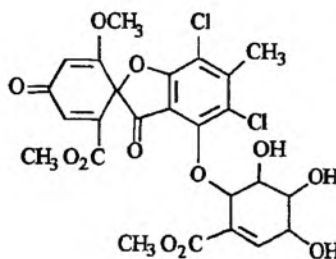
72

Z algi *Delisea pulchra* [64]



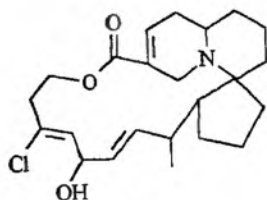
73

Z rośliny *Withania somnifera* [4]



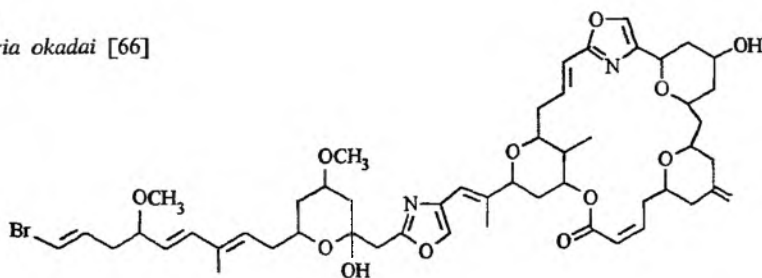
74

Z grzyba *Aspergillus* sp. [65]



75

Z gąbki *Halichondria okadaei* [66]



76

Z gąbki *Phorbas* sp. [67]

9. AROMATYCZNE ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE

Najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie są pochodne pirolu (około 100 związków zawierających chlor lub brom) oraz pochodne indolu (około 200 związków). Rozpowszechnienie pochodnych pirolu można uzasadnić dużą łatwością halogenowania pierścienia pirolowego, ale trudno w ten sposób tłumaczyć dużą liczbę halogenopochodnych indolu, zwłaszcza że najczęściej zawierają one chlor lub brom w benzenowym fragmencie układu indolowego. Zastanawia też brak związków jodu w tej grupie halogenopochodnych.

W niektórych wypadkach zwraca uwagę duże nagromadzenie atomów fluorowca, np. w związkach **77** i **78** atomy bromu zajmują wszystkie wolne położenia. Wzór **79** skłania do refleksji nad przyczynami, zmuszającymi niektóre żywe organizmy do syntezy tak osobliwych z chemicznego punktu widzenia struktur. W licznych pochodnych pirolu atomy chloru lub bromu znajdują się poza pierścieniami pirolowymi (**80**).

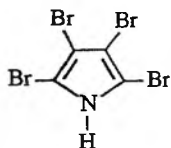
Pochodna indolu **81** zwraca uwagę niezwykłym usytuowaniem trzech atomów bromu, a dibromindol **82** jest jednym ze związków zawierających fluorowec zarówno w pirolowym, jak i w benzenowym fragmencie indolu, podobnie jak tetrachloroindol **83**.

Liczne bromo- i chloropochodne indolu mają wybitne działanie biologiczne. Bromopochodna izatyny (**84**) jest bardzo silnym cytostatykiem [73], kwas 4-chloroindolylooctowy (**85**) jest hormonem wzrostowym licznych roślin strączkowych [4], a **86** ma własności bakteriostatyczne.

Duże zainteresowanie budzi obecnie epibatydyna (**87**), chloroorganiczny związek odznaczający się potężnym działaniem znieczulającym, kilkaset razy przewyższającym działanie morfiny [76]. Niezwykle trudna dostępność naturalnego produ-

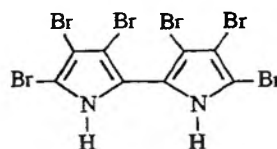
ktu (z 750 południowoamerykańskich żab wydzielono około jednego miligrama epibatydyny) jest przyczyną poszukiwań dróg taniej syntezy tego związku [75].

Epibatydyna jest jedynym jak dotąd naturalnym związkiem z atomem fluorowca połączonym z pierścieniem pirydynowym.



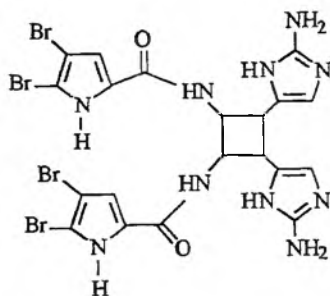
77

Z oceanicznej bakterii *Chromobacterium* sp. [4]



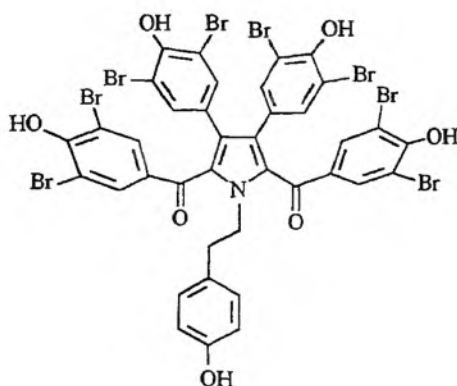
78

Z bakterii *Chromobacterium* sp. [4]



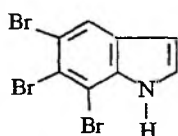
79

Z gąbki *Agelas sceptrum* [69],
bakteriostatyk

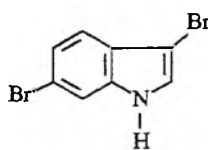


80

Z zachwy *Policitor* sp. [70]

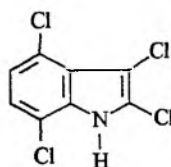


81



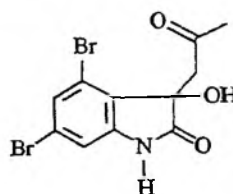
82

Z *Ptychodera flava*
(bezkregowiec z gromady jelitodysycznych) [71]



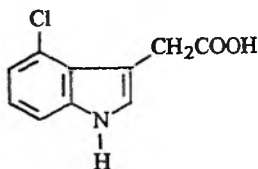
83

Z algi *Rhodophyllis membranacea* [72]



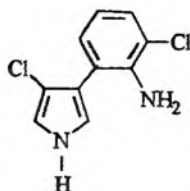
84

Z mszywiola *Amathia convoluta* [73]

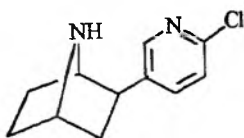


85

Z licznych roślin strączkowych [4]



86

Z bakterii *Pseudomonas cepacia* [74]

87

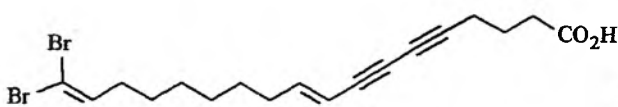
Z żaby *Epipedobates tricolor* [76]

88

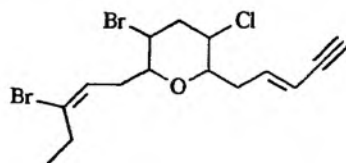
Z łądowej rośliny *Centaurea ruthenica* [77]

10. POCHODNE ACETYLENU

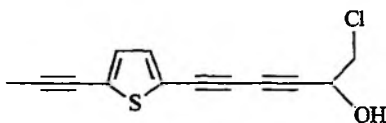
Wśród około 150 acetylenowych halogenopochodnych najbardziej rzucają się w oczy związki z nagromadzeniem kilku wiązań potrójnych, jak np. alkohol **88**. Alkohol ten jest jednym z niewielu naturalnych związków zawierających atom chloru przy trójczłonowym pierścieniu cyklopropanowym. Liczne związki acetylenowe są kwasami karboksylowymi (**89**) lub pochodnymi cyklicznych eterów (**90**). Niektóre zawierają aromatyczny pierścień tiofenowy (**91**).



89

Z gąbki *Xestospongia* sp. [78]

90

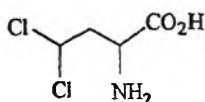
Z mięczaka *Aplysia dactylomela* [79]

91

Z łądowej rośliny *Ambrosia chamissonis* [80]

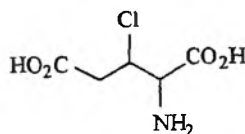
11. AMINOKWASY

Wśród halogenoaminokwasów najczęściej występują związki zawierające chlor, na przykład 92–94. Brom znajduje się tylko w pochodnych tyrozyny, które są omówione w rozdz. 12. Jedynym jak dotąd naturalnym fluoroaminokwasem jest fluorotreonina 95. Występowanie jodu ogranicza się prawie wyłącznie do pochodnych tyrozyny, jednym z wyjątków jest jodohistydyna 96. Wyjątkowość tego aminokwasu wyraża się również w tym, że zawiera on atom jodu połączony z pierścieniem imidazolowym. Aminokwas 97 wyróżnia się obecnością pierścienia izoksazolinowego, połączonego z atomem chloru. Jedną z kilku chloropochodnych tryptofanu jest 98. Niektóre halogenoaminokwasy są antybiotykami albo występują w antybiotycznych peptydach, np. chlorotreonina 99.



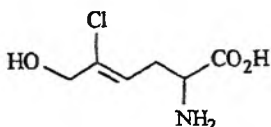
92

Z promieniowca *Streptomyces armentosus* [81]



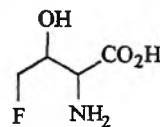
93

Z promieniowca *Streptomyces viridogenes* [9]



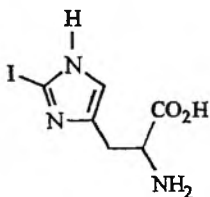
94

Z grzyba *Amanita abrupta* [82]



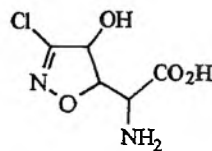
95

Z promieniowca *Streptomyces cattleya* [56]



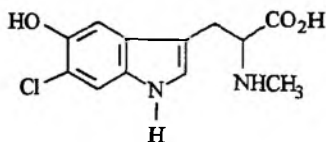
96

Z muchy domowej i innych owadów [4]



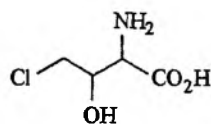
97

Z promieniowca *Streptomyces viceus* [4]



98

Z gąbki *Theonella* sp. [83]

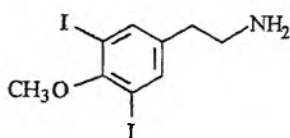
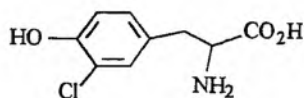
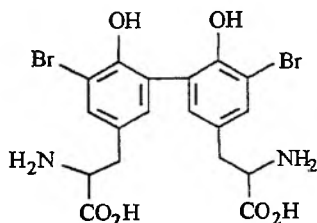
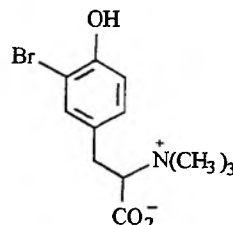
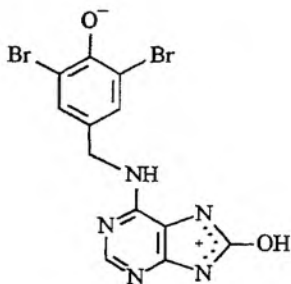
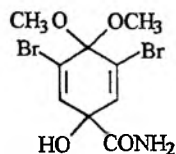


99

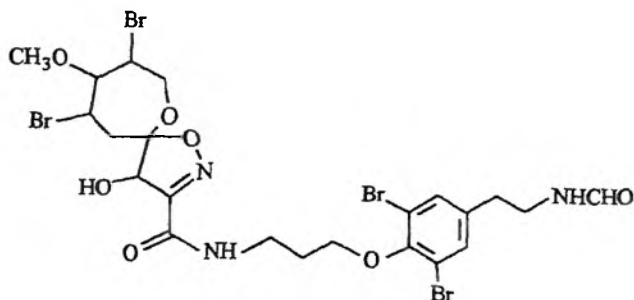
Z bakterii *Pseudomonas syringae* [84]

12. WARIACJE NA TEMAT TYROZYNY

Tyroksyna (tetrajodotyronina) jest ludzkim hormonem i z tego powodu jest najlepiej znaną halogenopochodną tyrozyny. Inne jodopochodne tyrozyny i metabolitów tyrozyny zostały znalezione w organizmach na różnych szczeblach rozwoju filogenetycznego, od gąbek do owadów, np. amina **100**. Chlorotyrozyna **101** jest rzadkim przykładem jednego z wywodzących się z tyrozyny związków chloru. Najbardziej rozpowszechnione są metabolity tyrozyny zawierające brom. Dotychczas zidentyfikowano kilkadziesiąt takich metabolitów, a przykłady **102–106** są niewielką próbką ich różnorodności strukturalnej. Jak widać z tych przykładów, strukturalna modyfikacja tyrozyny może być posunięta bardzo daleko. Związek **106** zapobiega obrastaniu kadłubów statków

**100**Z osłonicy *Didemnum* sp. [85]**101**Z szarańczy *Schistocerca gregaria* [86]**102**Ze skorupiaka *Cancer pagurus* [87]**103**Z gąbki *Pseudoceratina crassa* [88]**104**Z zachwy *Aplidiopsis* sp. [89]**105**Z gąbki *Aplisina aerofoba* [90]

przez małże i skorupiaki. Godna uwagi jest betainowa struktura pochodnej adeniny (104), gdzie ładunek ujemny jest przy fenolowym atomie tlenu, a ładunek dodatni jest zdelokalizowany w imidazolowym fragmencie adeniny.



106

Z gąbki *Pseudocerotina purpurea* [91]

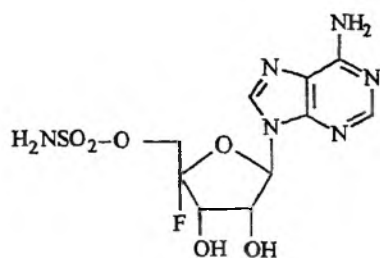
13. ANTYBIOTYKI

Obecnie znamy około 200 antybiotyków (w tym także związków cytotatycznych i grzybobójczych) zawierających chlor albo brom. Wśród związków jodu brak przykładów godnego uwagi działania antybiotycznego, a tylko jeden związek fluoru, nukleocydyna (107), zalicza się do antybiotyków. Praktyczne zastosowanie znalazły tylko antybiotyki zawierające chlor. Opisano wprawdzie wiele związków bromu o silnym działaniu antybiotycznym, ale żaden z nich nie znalazł dotychczas zastosowań w praktyce.

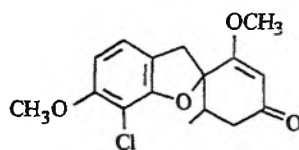
Szeroko stosowanymi antybiotykami są różne tetracyklicyny zawierające chlor i chloromycyna. Pomijam ich wzory, bo są to bardzo dobrze i od dawna znane związki, wspomniane w podręcznikach chemii organicznej.

Najwcześniej poznanym chloroorganicznym antybiotykiem jest odkryta w 1939 r. gryzeofulwina (108), związek o bardzo silnym działaniu grzybobójczym. Równie silnym fungicydem jest zawierający brom strukturalny analog gryzeofulwiny o wzorze 109. Antybiotyczne własności są często spotykaną cechą różnych cyklicznych peptydów i laktonów o bardzo złożonej budowie. Stosunkowo prostym przykładem jest 110, silny antybiotyk o działaniu cytostatycznym.

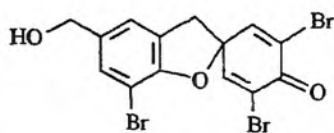
Jednym z najcenniejszych antybiotyków stosowanych we współczesnej terapii zakażeń bakteryjnych jest wankomycyna (111). Jest to trójcykliczny peptyd, zawierający trzy duże pierścienie utworzone z wiązań eterowych i peptydowych. Mogłoby się wydawać, że w tak dużej cząsteczce nie ma znaczenia obecność lub nieobecność atomów chloru, połączonych mało reaktywnymi wiązaniami z pierścieniami benzenowymi, tak jednak nie jest. Usunięcie obu lub nawet tylko jednego atomu chloru znacznie osłabia antybiotyczne działanie wankomycyny.



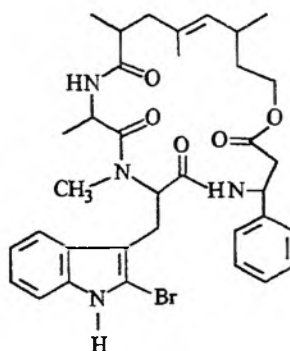
107

Z promieniowca *Streptomyces calvus* [92]

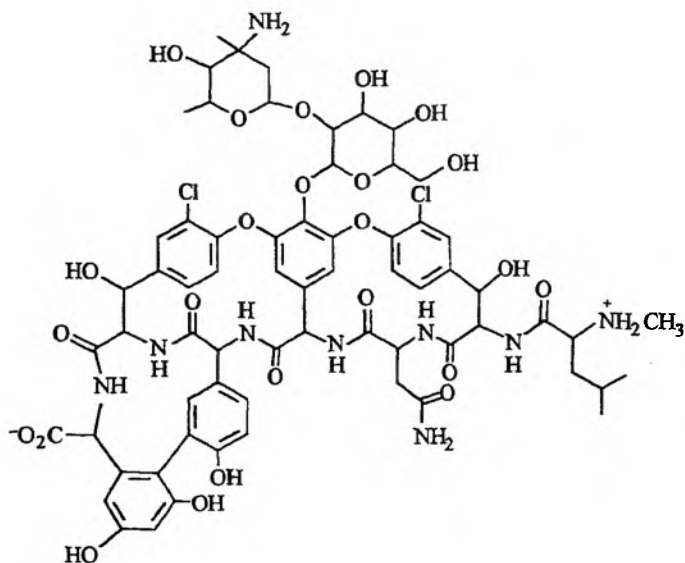
108

Z *Penicillium* sp. [93]

109

Z pierścienicy *Thelopus setosus* [94]

110

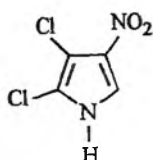
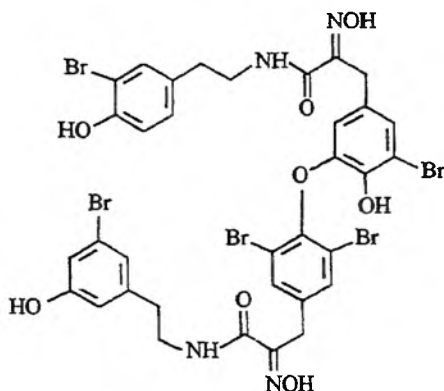
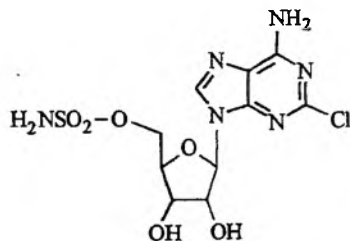
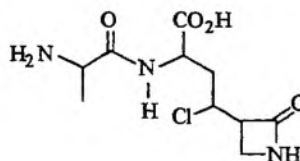
Z gąbki *Jaspis* sp. [95]

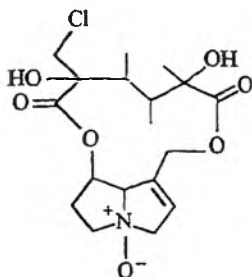
111

Z mikroorganizmu *Amycolatopsis orientalis* [4]

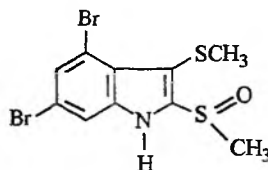
14. HALOGEN W TOWARZYSTWIE RZADKO SPOTYKANYCH GRUP FUNKCYJNYCH

Niektóre biogenne związki oprócz chloru, bromu lub jodu zawierają inne rzadko spotykane grupy funkcyjne. W antybiotykach należących do pirolomycyn (jest kilkanaście takich antybiotyków) obok chloru występuje grupa nitrowa. Najprostszym przykładem takiego antybiotyku jest **112**. Pochodną dibromotyrozyny jest **113**, związek zawierający brom i grupy hydroksyiminowe. Jednym z nielicznych znanych estrów kwasu aminosiarkowego jest pochodna adeniny (**114**). Związek ten wyróżnia się też obecnością atomu chloru połączonego bezpośrednio z adeninowym fragmentem cząsteczki. Przykładem β -laktamu zawierającego chlor jest **115**. Do pirolizydynowych alkaloidów należy N-tlenek (**116**), a bromopochodna indolu (**117**) zawiera sulfotlenkową grupę funkcyjną. Bardzo rzadko spotykana dichloroiminowa grupa funkcyjna występuje w terpenach wytwarzanych przez gąbki (**118**). Jedynym biogenym związkiem chloru zawierającym grupę fosfonową jest antybiotyk **119**.

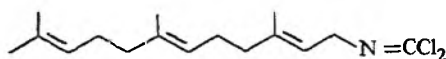
**112**Z grzyba *Streptomyces* sp. [96]**113**Z gąbki *Ianthella basta* [97]**114**Z grzyba *Streptomyces rishiriensis* [98]**115**Z grzyba *Streptomyces* sp. [4]



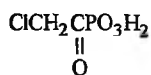
116

Z lądowej rośliny *Senecio latifolius* [99]

117

Z algi *Laurencia brongniarti* [100]

118

Z gąbki *Stylotella aurantium* [101]

119

Z grzyba *Fusarium* sp. [102]

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] *IUPAC White Book on Chlorine*, R-P. Martin, G. J. Martens (red.), Pure & Appl. Chem. 1996, **68**, 1683.
- [2] M. Malkin, M. Fumento, Internet, <http://www.cei.org/chlorine.html>.
- [3] P. Mastalerz, Wiad. Chem., 1995, **49**, 117.
- [4] G. W. Gribble, *Naturally Occurring Organohalogen Compounds – A Comprehensive Survey*, [w:] *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 1996, **68**, 1–498.
- [5] W. Zopf, Ann., 1904, **336**, 46.
- [6] M. Henze, Z. Physiol. Chem., 1907, **51**, 64.
- [7] P. Friedlaender, Chem. Ber., 1909, **42**, 765.
- [8] D. B. Harper, D. O'Hagan, Nat. Prod. Rep. 1994, **11**, 123.
- [9] G. W. Gribble, J. Nat. Prod., 1992, **55**, 1353.
- [10] G. Mueller, G. Nkusi, H. F. Schoeler, J. prakt. Chem., 1996, **338**, 23.
- [11] K. C. Engvild, Phytochem., 1986, **25**, 781.
- [12] K. Naumann, Chemie in unserer Zeit, 1993, **27**, 33.
- [13] P. M. Gschwend, J. K. MacFarlane, K. A. Newman, Science, 1985, **227**, 1033.
- [14] W. Fenical, *ibid.*, 1982, **215**, 923.
- [15] D. J. Faulkner, Nat. Prod. Rep., 1996, **13**, 75.
- [16] R. W. Fuller, J. H. Cardellina II, J. Jurek, P. J. Scheuer, B. Alverado-Lindner, M. McGuire, G. N. Gray, J. Rios Steiner, J. Clardy, E. Menez, R. H. Shoemaker, D. J. Newman, K. M. Snader, M. R. Boyd, J. Med. Chem., 1994, **37**, 4407.
- [17] G. M. Koenig, A. D. Wright, O. Sticher, J. Nat. Prod., 1990, **53**, 1615.
- [18] P. Crews, B. L. Myers, S. Naylor, E. L. Clason, R. S. Jacob, G. B. Staal, Phytochem., 1984, **23**, 1449.
- [19] G. W. Gribble, Pure & Appl. Chem., 1996, **68**, 1699.
- [20] D. H. Miles, N. V. Mody, J. P. Minyard, P. A. Hedin, Phytochem., 1973, **12**, 1399.
- [21] M. K. W. Li, P. J. Scheuer, Tetrahedron Lett., 1984, **25**, 587.
- [22] F. X. Woolard, R. E. Moore, P. P. Roller, Tetrahedron, 1976, **32**, 2843.

- [23] J. S. Mynderse, R. E. Moore, *Phytochem.*, 1978, **17**, 1325.
- [24] M. Norte, A. G. Gonzales, F. Cataldo, M. L. Rodriguez, I. Brito, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 9411.
- [25] N. Hirayama, E. Shimizu, *Acta Cryst.*, 1990, **C46**, 1515.
- [26] S. N. Garg, S. K. Agarwal, K. Fidelis, M. B. Hossain, D. Van der Helm, *J. Nat. Prod.* 1993, **56**, 539.
- [27] R. K. Dieter, R. Kinnel, J. Meinwald, T. Eisner, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1979, 1645.
- [28] D. E. Barnekow, J. H. Cardellina II, A. S. Zektzer, G. E. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 3511.
- [29] O. J. McConnell, W. Fenical, *Phytochem.*, 1980, **19**, 233.
- [30] T. H. Kusumi, H. Uchida, Y. Inouye, M. Ishitsuka, H. Yamamoto, H. Kakisawa, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 4597.
- [31] A. Briand, J.-M. Kornprobst, H. S. Al-Fasa, A. F. M. Rizk, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 3399.
- [32] R. De Nys, A. D. Wright, G. M. Koenig, O. Sticher, P. M. Alino, *J. Nat. Prod.*, 1993, **56**, 877.
- [33] D. J. Faulkner, M. O. S. Stallard, C. Ireland, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3571.
- [34] A. Fukuzawa, E. Kurosawa, *ibid.*, 1979, **20**, 2797.
- [35] S. de Rosa, S. De Stefano, P. Scarpelli, N. Zavodnik, *Phytochem.*, 1988, **27**, 1875.
- [36] T. Suzuki, S. Takeda, M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Kato, Y. Imanaka, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 361.
- [37] T. Igarashi, M. Satake, T. Yasumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 479.
- [38] K. Kurata, T. Suzuki, M. Suzuki, E. Kurosawa, A. Furusaki, T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1983, 299.
- [39] A. Fukuzawa, Y. Kumagai, T. Masamune, A. Furusaki, T. Matsumoto, C. Katayama, *ibid.*, 1982, 1389.
- [40] A. R. F. Rose, J. A. Petus, Jr., J. J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **18**, 1847.
- [41] D. B. Stierle, J. J. Sims, *ibid.*, 1984, **25**, 153.
- [42] T. Higa, R. K. Okuda, R. M. Severns, P. J. Scheuer, C.-H. He, X. Changfu, J. Clardy, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 1063.
- [43] R. Sakai, T. Higa, C. W. Jefford, G. Bernadelli, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 91.
- [44] C. Corgiat, F. C. Dobbs, M. W. Burger, P. J. Scheuer, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1993, **106B**, 83.
- [45] T. Eisner, L. B. Hendry, D. A. Peakall, *Science*, 1971, **172**, 1277.
- [46] K. Ando, A. Kato, S. Suzuki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970, **39**, 1104.
- [47] V. Thaller, J. L. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1972, **1**, 2032.
- [48] J. F. Grove, *Phytochem.*, 1981, **20**, 2021.
- [49] Y. M. Sheikh, C. Djerassi, *Experientia*, 1975, **31**, 265.
- [50] J. Salva, D. J. Faulkner, *J. Nat. Prod.*, 1990, **53**, 757.
- [51] D. Butruille, X. A. Dominguez, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 211.
- [52] T. Higa, P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2246.
- [53] D. F. Wiemer, D. D. Idler, W. Fenical, *Experientia*, 1991, **47**, 851.
- [54] O. McConnell, W. Fenical, *Phytochem.*, 1977, **16**, 367.
- [55] J. Lopez de Lerma, J. Fayes, S. Garciano-Blanco, M. Martinez-Ripoll, *Acta Cryst.*, 1978, **B34**, 2669.
- [56] J. T. G. Hamilton, M. R. Amin, D. B. Harper, D. O'Hagan, *Chem. Commun.*, 1997, 797.
- [57] G. M. Lee, T. F. Molinski, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 7671.
- [58] R. H. Green, *ibid.*, 1997, **38**, 4697.
- [59] K. Iguchi, S. Kaneta, K. Mori, Y. Yamada, A. Honda, Y. Mori, *Chem. Commun.*, 1986, 981.
- [60] H. Nagaoka, H. T. Miyakoshi, J. Kasuga, Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 100.

- [61] G. R. Petit, C. I. Herald, J. J. Einck, L. D. Vanell, P. Brown, D. Gust, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 4685.
- [62] S. Groweiss, S. A. Look, W. Fenical, *ibid.*, 1988, **53**, 2401.
- [63] J. D. McCombs, J. W. Blunt, M. V. Chambers, M. H. G. Munro, W. T. Robinson, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 1489.
- [64] D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1997, **14**, 259.
- [65] M. Chu, R. Mierzwa, I. Truumes, A. King, E. Sapidou, E. Barrabee, J. Terracciano, M. G. Patel, V. P. Gullo, R. Burrier, P. R. Das, S. Mittelman, M. S. Puar, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 6111.
- [66] H. Arimoto, I. Hayakawa, M. Kuramoto, D. Uemura, *ibid.*, 1998, **39**, 861.
- [67] T. Ye, G. Pattenden, *ibid.*, 1998, **39**, 319.
- [68] L. A. Paquette, A. Braun, *ibid.*, 1997, **38**, 5119.
- [69] R. P. Walker, D. J. Faulkner, D. W. Engen, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1881, **103**, 6772.
- [70] A. Rudi, I. Goldberg, Z. Stein, W. Frolow, Y. Benayahu, M. Schleyer, Y. Kashman, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 999.
- [71] T. Higa, T. Fujiyama, P. J. Scheuer, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1980, **65B**, 525.
- [72] M. R. Brennan, K. L. Erickson, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **18**, 1637.
- [73] S. J. Garden, J. C. Torres, A. A. Ferreira, R. B. Silva, A. C. Pinto, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 1501.
- [74] J. N. Roitman, N. E. Mahoney, W. J. Janisiewicz, M. Benson, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 538.
- [75] H. F. Olivo, M. S. Hemenway, M. H. Gezginci, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 1309.
- [76] T. F. Spande, H. M. Garraffo, M. W. Edwards, H. J. C. Yeh, L. Pannell, J. W. Daly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3475.
- [77] F. Bohlmann, W. Skuballa, C. Zdero, T. Kuehle, P. Steirl, *Liebigs Ann. Chem.*, 1971, **745**, 176.
- [78] S. Hirsch, S. Carmely, Y. Kashman, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 3257.
- [79] D. J. Vanderah, F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 3480.
- [80] F. Balza, G. H. N. Towers, *Phytochem.*, 1990, **29**, 2901.
- [81] A. D. Argoudelis, R. R. Herr, D. J. Mason, T. R. Pyke, J. F. Zieserl, *Biochemistry*, 1967, **6**, 165.
- [82] T. Ohta, S. Nakajima, S. Hatanaka, M. Yamamoto, Y. Shimmen, S. Niehimuza, Z. Yamaizumi, S. Nozoe, *Phytochem.*, 1987, **26**, 565.
- [83] J. Kobayashi, M. Sato, M. Ishibashi, H. Shigemoni, T. Nakamura, Y. Ohizumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1991, **1**, 2609.
- [84] N. Fukuchi, A. Isogai, J. Nakayama, S. Takayama, S. Yamachita, K. Suyama, J. Y. Takemoto, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1992, **1**, 1149.
- [85] D. F. Sesin, C. M. Ireland, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 403.
- [86] S. O. Andersen, *Acta Chem. Scand.*, 1972, **26**, 3097.
- [87] B. S. Welinder, P. Roepstorf, S. O. Andersen, *Comp. Biochem. Physiol.*, 1976, **53B**, 529.
- [88] S. Albrizzio, P. Ciminello, E. Fattorusso, S. Magno, M. Passini, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 783.
- [89] H. Kang, W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 941.
- [90] P. Ciminello, E. Fattorusso, M. Forino, S. Magno, *Tetrahedron*, 1997, 6565.
- [91] S. Tsukamoto, H. Kato, H. Hirota, N. Fusetani, *ibid.*, 1996, **52**, 8181.
- [92] I. D. Jenkins, J. P. H. Verheyden, J. G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3346.
- [93] A. E. Oxford, H. Raistrick, P. Simonart, *Biochem. J.*, 1939, **33**, 240.
- [94] T. Higa, P. J. Scheuer, *Tetrahedron*, 1975, **31**, 2379.
- [95] T. M. Zabriskie, J. A. Kocke, C. M. Ireland, A. H. Marcus, T. F. Molinski, D. J. Faulkner, C. Xu, J. C. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3123.

- [96] M. Koyama, Y. Kodama, T. Tsuruoka, N. Ezaki, T. Niwa, S. Inoue, *J. Antibiot.*, 1981, **34**, 1569.
- [97] R. Kazlauskas, R. O. Lidgard, P. T. Murphy, R. J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 2277.
- [98] T. Takanashi, I. Beppu, *J. Antibiot.*, 1982, **35**, 939.
- [99] M. W. Bredenkamp, A. Wiechers, P. H. Van Rooven, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 929.
- [100] J. Tanaka, T. Higa, G. Bernardinelli, C. W. Jefford, *ibid.*, 1988, **29**, 6091.
- [101] J. S. Simpson, P. Raniga, M. J. Garson, *ibid.*, 1997, **38**, 7947.
- [102] M. Takeuchi, M. Nakajima, T. Ogita, M. Inukai, K. Kodama, K. Furuya, H. Nagaki, T. Haneishi, *J. Antibiot.*, 1989, **42**, 198.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 maja 1998

ZJAWISKO HOMOKONIUGACJI THE HOMOCONJUGATION EFFECT

Hanna Krawczyk

*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

Abstract

1. Wspomaganie anchimeryczne, rezonans homoallilowy i homoaromatyczność
2. Homokoniugacja a oddziaływanie orbitali przez wiązania
3. Wpływ geometrii układu na zjawisko homokoniugacji
4. Typy układów, w których występuje zjawisko homokoniugacji
5. Oddziaływanie między wiązaniami podwójnymi w norbornadienie
 - 5.1. Absorpcyjne widma norbornadienu w zakresie UV
 - 5.2. Informacje otrzymane za pomocą technik PES i ETS
 - 5.3. Informacje otrzymane za pomocą techniki ^{13}C NMR
 - 5.4. Obliczenia teoretyczne
 - 5.5. Chemiczne konsekwencje homokoniugacji
6. Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The presented paper concerns the homoconjugation effect in different molecules, particularly in the norbornadiene system. Information on the discovery and nature of the homoconjugation phenomenon [6, 7], classification of structures in which its presence has been found [32-56] as well as some of the most important methods, like UV [9, 65, 66], ETS [26], ^{13}C NMR [82-96], *ab initio* [8, 17, 98, 99], used for examining this phenomenon are discussed in this work.

Homokoniugacja to nakładanie się orbitali dwóch układów π rozdzielonych grupą niesprzęgającą się, taką jak CH_2 [1]. Ta prosta definicja w pełni oddaje istotę tego zjawiska, które od klasycznego sprzężenia różni się jedynie tym, że przyczyną jest tutaj nakładanie się orbitali p atomów nie sąsiadujących bezpośrednio ze sobą.

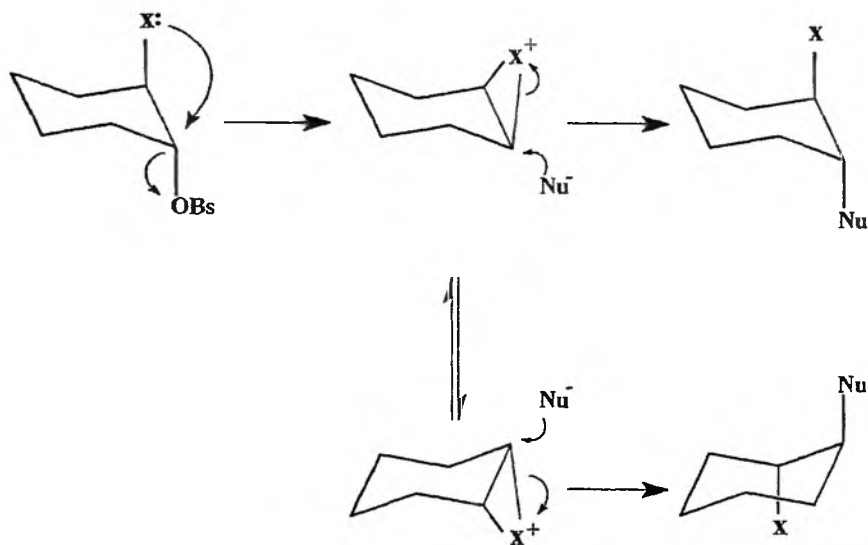
Zjawisko homokoniugacji zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez Winsteina przy okazji badania wspomaganie anchimerycznego, tj. wpływu grup sąsiadujących na reakcje substytucji nukleofilowej [2, 3]. W 1954 r. autor ten podjął próbę teoretycznego opisu zjawiska i wprowadził termin „homokoniugacja” do literatury chemicznej [4]. Następnie, w 1959 r., została opisana szczególna forma homokoniugacji, jaką jest homoaromatyczność [5, 6]. Istotny postęp dokonał się dzięki wprowadzeniu przez Hoffmanna [7] podziału oddziaływań orbitalnych dalekiego zasięgu na oddziaływania przez przestrzeń (TS) i przez wiązania (TB). Późniejsze prace eksperymentalne i obliczenia teoretyczne pozwoliły na określenie wpływu na homokoniugację różnych czynników strukturalnych, z których najważniejszym jest geometria układu zawierającego oddziaływające orbitale π [8]. Omawiane zjawisko odgrywa ważną rolę w wypadku wielu molekuł o bardzo zróżnicowanej budowie. W norbornadynie zostało ono zaobserwowane po raz pierwszy przez Wilcoxa i Winsteina w 1960 r. [9]. Układ ten był następnie wszechstronnie badany. Najważniejsze wyniki tych prac posłużą w dalszych częściach tego artykułu do ilustracji omawianych zagadnień.

1. WSPOMAGANIE ANCHIMERYCZNE, REZONANS HOMOALLILOWY I HOMOAROMATYCZNOŚĆ

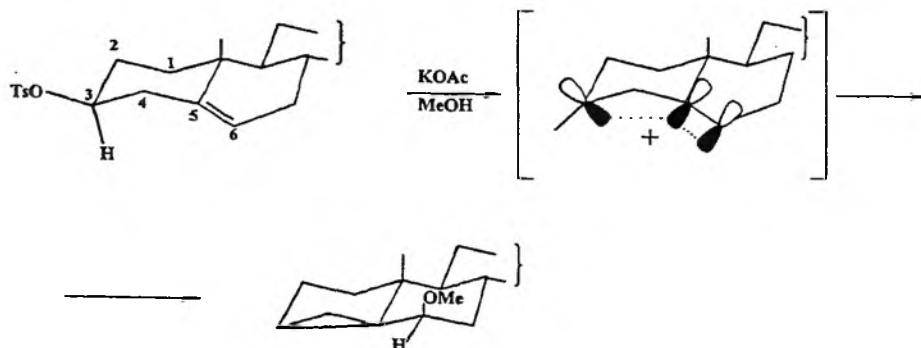
Jak już wspomniano, odkrycie i wyjaśnienie zjawiska homokoniugacji wiąże się z osobą Winsteina [2, 3]. Autor ten badał mechanizmy reakcji S_{N} , a zwłaszcza udział różnych grup sąsiadujących. W trakcie swoich prac stwierdził, że jeśli grupa sąsiadująca ma wolną parę elektronową, to w sprzyjających warunkach sama ulega wewnątrzcząsteczkowej przemianie. W wyniku reakcji powstaje naprężony cykliczny produkt pośredni, który bardzo szybko reaguje w następnym etapie. Przyspieszenie to nazwał *wspomaganiem anchimerycznym* (rys. 1).

Grupą wspomagającą może być również fragment cząsteczki zawierający wiązania π [10]. Tak więc badając kinetykę reakcji metanolizy 3β -tosylanu cholesterylu, Winstein zauważył, że w metanolowym roztworze w obecności octanu potasu zachodzi tzw. *i*-podstawienie (rys. 2).

Autor ten zaobserwował powstawanie podobnych produktów w czasie reakcji acetolizy *egzo* i *endo* *p*-bromobenzenosulfonianów bicyklo[2.2.1]hept-2-en-5-ylu [11] oraz w reakcji solwolizy *p*-toluenosulfonianu 1-fenyloprop-2-ylu [12]. Dla pierwszego z nich stosunek szybkości reagowania substratu *egzo*



Ryc. 1. Anomalne konsekwencje stereochemiczne w reakcji substytucji nukleofilowej dla *trans*-dwupodstawionego cykloheksanu [2, 3]

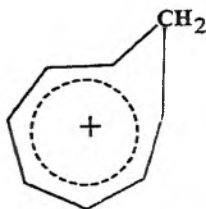


Rys. 2. Wpływ wiązania π na kierunek reakcji metanolizy (w obecności octanu potasu) 3 β -tosylanu cholesterylu [10]

do *endo* wyniósł 7000:1, co autor tłumaczył specyficznym ułożeniem wiązania olefinowego w związku *egzo*, umożliwiającym wspomaganie procesu jonizacji. Na podstawie otrzymanych produktów (retencja konfiguracji) oraz kinetyki reakcji acetolizy [10–12] Winstein [4] zaproponował uwzględnienie wpływu orbitali π w odejściu grupy odszczepiającej się i utworzenie produktu pośredniego o zdelokalizowanym ładunku dodatnim. Produkt ten nazwał *kationem homoallilowym*, a zjawisko – *homoallilowym rezonansem* – *homokoniugacją*.

Nakładanie się orbitali π prowadzące do wytworzenia pierścieniowych orbitali molekularnych obsadzonych przez $4n+2$ elektrony powoduje silną stabilizację molekuly i pojawienie się wielu charakterystycznych własności okre-

ślanych terminem aromatyczność. W niektórych związkach, takich jak kation homotropyliowy ($C_8H_9^+$) (rys. 3), występuje nieciągłość nakładania spowodowana obecnością, pomiędzy atomami o hybrydyzacji sp^2 , pojedynczego atomu



Rys. 3. Kation homotropyliowy ($C_8H_9^+$) [1, 6]

o hybrydyzacji sp^3 . W cząsteczkach takich nadal może występować cykliczne nakładanie się orbitali π , a atom sp^3 tworzy tu rodzaj mostka w pierścieniu. Cząsteczki te mają nadal w pewnym stopniu charakter aromatyczny, chociaż znacznie słabiej zaznaczony [1, 6, 13].

Zarówno w wypadku homokoniugacji, jak i homoaromatyczności energia stabilizacji cząsteczek przy udziale wymienionych zjawisk jest tego samego rzędu i waha się od 19 do 26 kcal·mol⁻¹ [6, 14–16].

2. HOMOKONIUGACJA A ODDZIAŁYWANIE ORBITALI PRZEZ WIĄZANIA

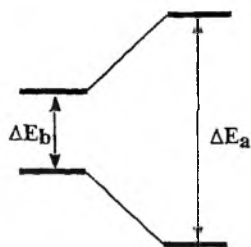
W 1971 r. Hoffmann [7] zaproponował nowy podział oddziaływań orbitalnych dalekiego zasięgu na oddziaływania przez przestrzeń (TS) i przez wiązania (TB). Za *homokoniugację* uznaje on oddziaływanie typu TS, którego rezultatem jest utworzenie orbitali molekularnych w wyniku nałożenia orbitali (atomowych bądź cząsteczkowych) ϕ_1 i ϕ_2 , zlokalizowanych na atomach, które nie są ze sobą bezpośrednio związane wiązaniem kowalencyjnym. Jako miarę efektywności oddziaływania dwóch orbitali przyjmuje się zmianę wielkości rozszczepienia ich energii (ΔE_a) (w przeliczeniu na jeden elektron) w porównaniu z rozszczepieniem (teoretycznym) bez oddziaływania (ΔE_b) (rys. 4). W związku z tym wielkość efektu homokoniugacji uzyskuje się z obliczeń całki nakładania

$$S_{12} = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \quad (1)$$

i elementów macierzy oddziaływań:

$$H_{12} = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle, \quad (2)$$

gdzie H jest elektronowym hamiltonianem [17]. Wartość bezwzględna całki nakładania zmienia się od 0 (gdy nie ma nakładania) do 1 (gdy nakładanie jest kompletne).



Rys. 4. Definicja miary efektywności oddziaływań dwóch orbitali według Hoffmanna [7]

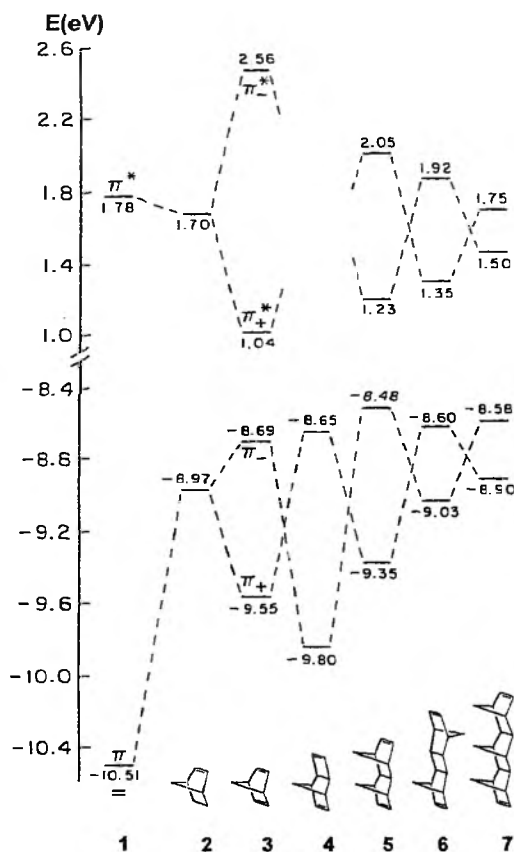


Diagram 1. Zależność energii poziomów rozszczepionych π^+ i π^- (ΔIP^a) i π^+^* i π^-^* (ΔEA^b) (eV), pod wpływem oddziaływań orbitali π przez n wiązań σ , od parzystości liczby n , dla związków 3-7

^a Eksperymentalnie wyznaczony ΔIP przytoczono z następujących danych literaturowych: dla 1, 2 [9], 3 [22], 4 [23], 5 [24], 6 [25], 7 [26].

^b Eksperymentalnie wyznaczony ΔEA przytoczono z następujących danych literaturowych: dla 1, 2 [9], 3 [27], 5 [28], 6, 7 [29].

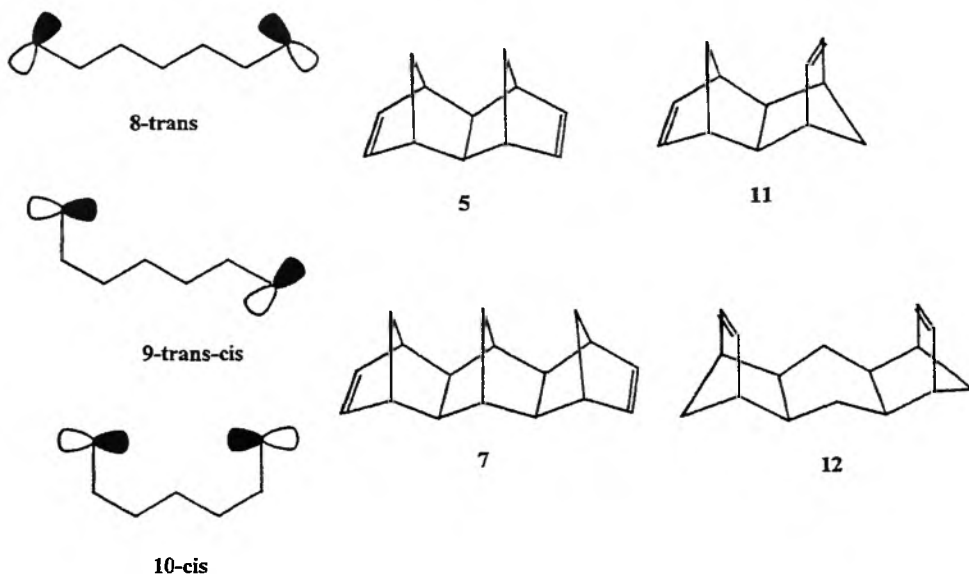
Oddziaływanie typu TB polega na interakcji orbitali π lub p poprzez orbitale σ szkieletu cząsteczki. Heilbronner [17] opisał to zjawisko jako oddziaływanie dwóch orbitali χ_a i χ_b , które bezpośrednio nie nakładają się na siebie ($S_{ab} \approx 0$), ale każdy z nich nakłada się znacząco z innym orbitalem, χ_c , cząsteczki. Wynikowe elementy macierzy oddziaływań H_{ac} , H_{bc} mają postać:

$$H_{ac} = \langle \chi_a | H | \chi_c \rangle \neq 0, \quad (3)$$

$$H_{bc} = \langle \chi_b | H | \chi_c \rangle \neq 0. \quad (4)$$

Na podstawie obliczeń wykonanych rozszerzoną metodą Hückla Hoffmann i inni autorzy [7, 18–20] wyprowadzili kilka ważnych prawidłowości dotyczących oddziaływań TB. Uszeregowanie w skali energii poziomów rozszczepionych pod wpływem oddziaływania przez n wiązań sigma zależy od parzystości liczby n . Poziom odpowiadający kombinacji symetrycznej „+” znajduje się poniżej poziomu antysymetrycznego „-” dla parzystej wartości n i powyżej dla nieparzystej wartości n . Regułę tę potwierdzają np. dane dla serii analogów norbornadienu uzyskane z widm PES i ETS [8, 21–28] (diagram 1).

Wykazano, że wielkość orbitalnych oddziaływań jest maksymalna, gdy wszystkie oddziałujące orbitale π znajdują się w konformacjach wzajemnie antiperiplanarnych. Zobrazować tę regułę mogą dane dla pary związków z czterema i sześcioma wiązaniami σ pomiędzy wiązaniami π (rys. 5) [29].

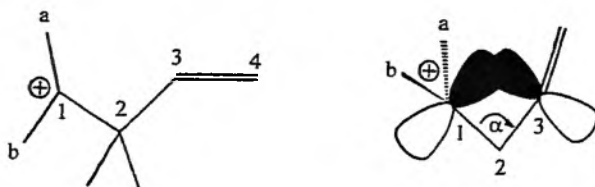


Rys. 5. Zależność efektywności oddziaływań TB od konformacji. (Różnice rozszczepień poziomów (π_+ , π_-) wynoszą 0,87 eV dla 5 [23] i 0,44 eV dla 11 [30] oraz 0,32 eV dla 7 i 0,17 eV dla 12 [25])

Stwierdzono również, że oddziaływania TB przenoszą się na większą odległość niż efekt homokoniugacji [31]. Np. dla dienu 7 ($n = 6$), ($\Delta IP \approx 0,3$ eV) bezpośrednia odległość między orbitalami π wynosi $7,5 \text{ \AA}$ (co oznacza, że nie ma już oddziaływań przez przestrzeń – zob. dalej). Zjawisko przenoszenia oddziaływań TB na dużą odległość tłumaczone jest udziałem procesów wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu [8].

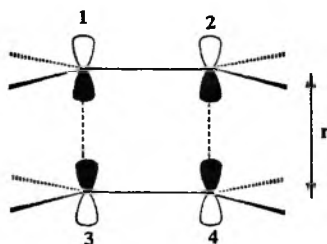
3. WPLYW GEOMETRII UKŁADU NA ZJAWISKO HOMOKONIUGACJI

Już pierwsze próby teoretycznego opisu zjawiska homokoniugacji wykazały, że zgodnie z oczekiwaniem, zarówno odległość między oddziaływającymi orbitalami, jak i ich wzajemne przestrzenne usytuowanie mają zasadniczy wpływ na efektywność homokoniugacji. Winstein [4], analizując rolę homokoniugacji w stabilizacji kationu homoallilowego, zauważył, że najefektywniejsze nakładanie nie zajętego orbitalu C-1 i orbitalu p C-3 następuje, gdy ich osie leżą na płaszczyźnie C1–C2–C3 (rys. 6). Nakładanie występuje już dla odległości C1–C3 wynoszącej $2,5 \text{ \AA}$. Dla mniejszych odległości stabilizacja rośnie i osiąga maksimum dla $r_{1,3} = 1,75 \text{ \AA}$.



Rys. 6. Homokoniugacja w układzie kationu homoallilowego

Również Paddon-Row i Jordan [8] badali zależność homokoniugacji od geometrii układu, obliczając (w bazie HF/STO-3G) orbitale molekularne dla modelowego układu o symetrii D_{2h} (13), złożonego z dwóch sztywnych etenów [8] (rys. 7). Gdy oba fragmenty znajdują się blisko siebie (odległość $r_{1,2} = 3 \text{ \AA}$),



13

Rys. 7. Model teoretycznej cząsteczki złożonej z dwóch izolowanych sztywnych etenów o symetrii D_{2h} (13) [8]. 13a, $r = 2,5 \text{ \AA}$; 13b, $r = 3 \text{ \AA}$; 13c, $r = 6 \text{ \AA}$ (por. tab. 1)

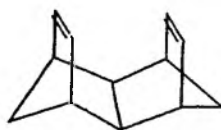
rozszczerzenia spowodowane homokoniugacją wynoszą od 3,89 eV do 1,72 eV dla poziomu π i 3,94 eV do 1,39 eV dla π^* . Przy odległości $r_{1,2} = 6 \text{ \AA}$ natomiast rozszczepienie poziomów π oraz π^* jest bardzo małe, a więc nakładanie orbitali nie zachodzi. Autorzy następnie porównali te wyniki z obliczeniami i danymi doświadczalnymi dla cząsteczek rzeczywistych, co pozwoliło im wyciągnąć wnioski dotyczące udziałów homokoniugacji w całkowitym oddziaływaniu dalekiego zasięgu (tab. 1). Okazało się, że w wypadku cząsteczek **13a**, **13b**, **3** przeważają oddziaływania typu TS, a w wypadku cząsteczek **13c**, **5**, **7** typu TB.

Tabela 1. Zmiana wertykalnego potencjału jonizacji (ΔIP [eV]) i powinowactwa elektronowego (ΔEA [eV]) dla dienów **3**, **4**, **5**, **7** oraz π , π^* ($\Delta E\pi$ [eV]) i π^* , π^* ($\Delta E\pi^*$ [eV]) energii rozszczepień poziomów dla kompleksów dwóch izolowanych sztywnych etenów o symetrii D_{2h} (**13a**, **13b**, **13c**) w zależności od odległości r (\AA) między oddziaływającymi orbitalami π

| Związek | r | Wartości obliczone | | Wartości eksperymentalne | |
|------------|-------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------|
| | | $\Delta E\pi^a$ ΔIP^b | $\Delta E\pi^{*a}$ ΔEA^b | ΔIP | ΔEA |
| 13a | 2,5 | 3,90 | 3,39 | — | — |
| 3 | 2,4 | 0,80 | 1,70 | 0,86 [21] | 1,52 [26] |
| 13b | 3 | 1,73 | 1,39 | — | — |
| 4 | 3,8 | 1,23 | 0,87 | 1,15 [22] | — |
| 5 | ≈ 5 | 0,89 | 0,81 | 0,87 [23] | 0,80 [27] |
| 13c | 6 | 0,00 | 0,00 | — | — |
| 7 | 7,5 | 0,31 | 0,22 | 0,32 [25] | 0,25 [28] |

^a Wartości $\Delta E\pi$ i $\Delta E\pi^*$ otrzymano stosując metodę orbitali molekularnych (MO) w bazie HF/STO-3G [8]. ^b Wartości ΔIP i ΔEA otrzymano stosując metodę orbitali molekularnych (MO) w bazie HF/STO-3G w przybliżeniu Koopmansa [8].

Innym spektakularnym przykładem wpływu wzajemnego ułożenia w przestrzeni oddziaływających ze sobą orbitali π są dieny **4** i **14** (rys. 8) [8]. Wskutek niekorzystnej stereochemii w związku **4**, w którym są trzy wiązania σ między wiązaniami π , przeważa oddziaływanie TB. W cząsteczce **14** natomiast, pomimo odseparowania wiązań π czterema wiązaniami σ , dominuje efekt homokoniugacji.



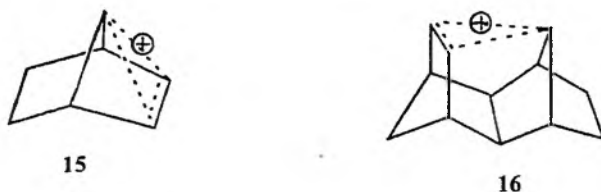
14

Rys. 8. Tetracyklo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7egzo}]dodeka-4,9-dien (**14**)

4. TYPY UKŁADÓW, W KTÓRYCH WYSTĘPUJE ZJAWISKO HOMOKONIUGACJI

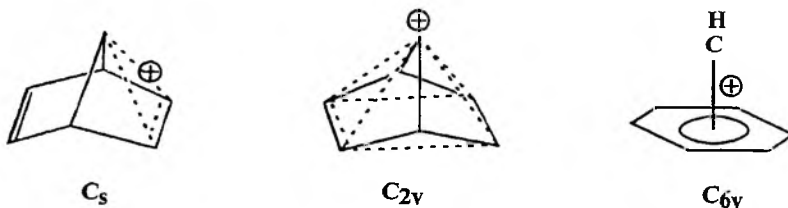
Występowanie zjawiska homokoniugacji stwierdzono w wielu molekułach organicznych obdarzonych ładunkiem – jonach [32] lub rodnikojonach [33], w diamagnetycznych molekułach bez ładunku, jak norbornadien **3** [8], w pewne pochodnych fulerenu C_{60} [34], związkach pierścieniowych zawierających potrójne wiązania [35], w molekułach z heteroatomami [36], a także w rodnikach [37]. Ważniejsze charakterystyczne cechy tych układów zostaną omówione w kolejnych podrozdziałach na wybranych przykładach.

Homokoniugacja w kationach i anionach, w odróżnieniu od stabilizacji jonów typu allilowego, polega zazwyczaj na nakładaniu orbitali w sposób pośredni pomiędzy σ oraz π [6] (rys. 9). Tzw. nieklasyczne kationy karbonywe



Rys. 9. Homokoniugacja w nieklasycznych kationach **15** i **16**

zachowują się w reakcjach jak cykliczny zdelokalizowany 2-elektronowy 3-centrowy układ. Informacje pozwalające wytłumaczyć względną trwałość kationów stabilizowanych przez homokoniugację są dostępne dopiero od kilku lat. Na przykład kation 7-norbornadienowy (bicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-iowy) był jednym z pierwszych karbokationów badanych za pomocą spektroskopii NMR [14, 38]. W widmie protonowym dla tego kationu obserwowano cztery sygnały. Liczba ta wskazywała na strukturę o symetrii C_s , gdyż dla symetrii C_{2v} powinny pojawić się tylko 3 sygnały (rys. 10). Uprzywilejowanie jednej struktury o symetrii C_s tłumaczono na podstawie teorii MO [34]. Potwierdzenie tej hipotezy uzyskano po wykonaniu widma rentgenowskiego dla sześciofluoroantymonowej soli 7-fenyl-2,3-dimetylnorbornadienu, widma, na pod-



Rys. 10. Możliwe struktury dla kationu 7-norbornadienowego

stawie którego stwierdzono skrócenie mostka C(7)⁺ w kierunku podwójnego wiązania C2–C3 [39]. Także obliczenia *ab initio* metodą IGLO [15] potwierdziły taką strukturę.

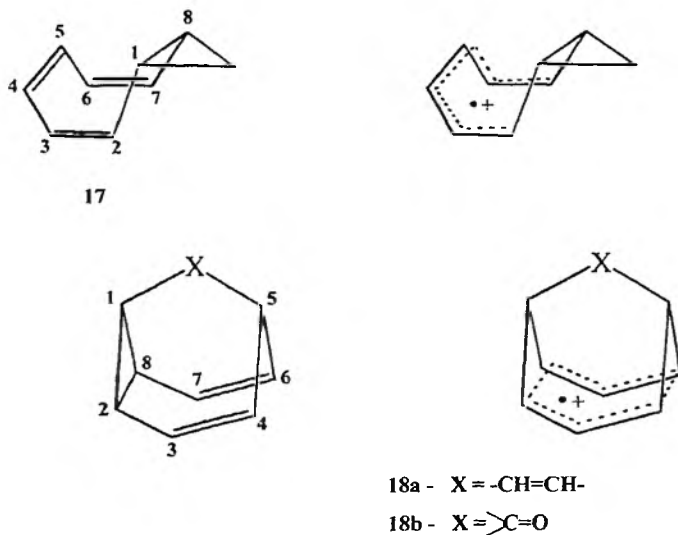
Jako dowód wpływu homokoniugacji na stabilizację karboanionu można przytoczyć przykład reakcji wymiany wodoru na deuter w bicyklo[3.2.1]okta-2,6-dienie w środowisku zasadowym. Związek ten reaguje 30 000 razy szybciej niż bicyklo[3.2.1]okt-2-en [40, 41]. Sygnały protonów 6, 7 i 8 są przesunięte silnie w kierunku wyższego pola w stosunku do sygnałów w cząsteczce obojętnej [42]. Fakt ten świadczy o delokalizacji ładunku ujemnego na obydwa wiązania π (rys. 11). Ze względu na oddziaływania elektrostatyczne, or-



Rys. 11. Homokoniugacja w anionie powstałym po oderwaniu protonu 4 z bicyklo[3.2.1]okta-2,6-dieniu

bitale molekularne w karboanionach rozciągają się na większe odległości niż w karbokationach i w konsekwencji efekt homokoniugacji przenoszony jest na większą odległość [8, 43]. Widmo ETS izomerów *cis* lub *trans* 1,3,5-heksatrienu np. składa się z dwóch szczytów, które odpowiadają pierwszemu i drugiemu wzbudzonemu stanowi anionu. Różnica między widmami tych izomerów polega na położeniu drugiego stanu wzbudzonego i wynosi 0,6 eV na korzyść izomeru *cis*. Wartość tej różnicy pokazuje, że izomer *cis* anionu jest trwalszy niż *trans*. Te wyniki tłumaczy się większą gęstością orbitalu cząsteczkowego SLUMO na atomach C2 i C5 w porównaniu z LUMO oraz mniejszą odległością między tymi atomami w izomerze *cis* niż *trans*. Podobne badania, przeprowadzone dla odpowiedniego kationu za pomocą PES [44], nie wykazały stabilizacji izomeru *cis*. Analogicznie do orbitalu π^* (SLUMO), orbital π (SHOMO) ma większą gęstość na atomach C2 i C5, jednak położenie drugiego stanu wzbudzonego kationu ma prawie taką samą wartość dla izomerów *cis* i *trans*. Interpretacja tych danych eksperymentalnych została potwierdzona obliczeniami *ab initio* [29]. Zatem wyniki te pokazują, że oddziaływania dalekiego zasięgu (*long range*) mają większe znaczenie dla anionu niż dla kationu.

Rodnikokationy otrzymane z substratów zawierających naprężony pierścień i wiązania podwójne mogą być stabilizowane przez cykliczną homokoniugację. Takie oddziaływanie powoduje osłabienie pierścienia cyklopropanowego w rodnikokationach powstałych z benzonorkaradienu [45] lub bicyklo[6.1.0]nona-2,4,6-trieniu (**17**) [46]. Podobnie wygląda to w semibullwalenach (**18a**) [47] lub barbaralenach (**18b**) [48], w których jeden lub dwa cyklopropanowe pierścienie ulegają rozerwaniu, aby uformować rozszerzony system π -elektronowy złożony z $4n+3$ elektronów (rys. 12).



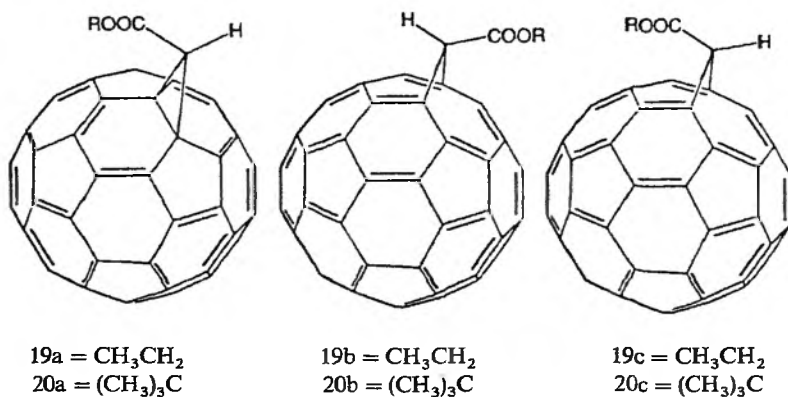
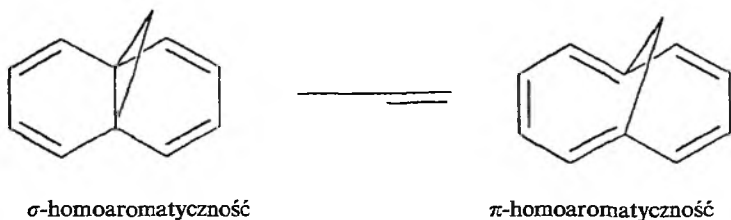
Rys. 12. Homokoniugacja w rodnikokationach powstałych z bicyklo[6.1.0]nona-2,4,6-trienu (17) oraz z tricyklo[3.3.2.0^{2,8}]deka-3,6-dieniu (18)

Najwięcej doniesień literaturowych na temat homokoniugacji dotyczy diamagnetycznych cząsteczek „obojętnych” [34–36, 49]. Do tej klasy związków należą norbornadien i jego pochodne, którym poświęcony jest następny rozdział. Znane są układy, w których nakładanie orbitali π zachodzi między dwoma [9], trzema [50] lub czterema wiązaniami σ [30]. Dyskutowano zagadnienie homokoniugacji zachodzącej między pierścieniami aromatycznymi oddzielonymi dwoma [51], trzema [52] lub czterema wiązaniami σ [49, 53].

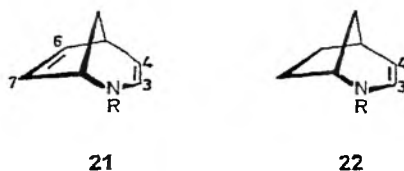
Ostatnio zsyntetyzowano oktametylocyklotetradeka-1,3,6,9,12-pentajn [35], w którym obserwuje się zmniejszenie kątów między pojedynczymi wiązaniami, co zwiększa stabilizację tej molekuly przez homokoniugację.

W latach dziewięćdziesiątych podjęto badania nad homoaromatycznością w pochodnych fulerenu C₆₀ [34] z mostkiem (etoksykarbonylo)metylenowym (19) lub (*tert*-butoksykarbonylo)metylenowym (20) (rys. 13). W zależności od tego, w które wiązanie mostek jest wbudowany, czy między 6- a 5-członowym pierścieniem, czy też między 6- a 6-członowym pierścieniem, postuluje się, analogicznie do mostkowych annulenów (rys. 14), występowanie bądź σ , bądź π homoaromatyczności.

Znane są również przykłady homokoniugacji zachodzącej z udziałem heteroatomów. Porównując widma UV pochodnych 2-azabicyklo[3.2.1]okta-3,6-dieniu (21) i 2-azabicyklo[3.2.1]okta-3-enu (22) zaobserwowano pojawienie się nowego pasma w związkach 21a i 21b, a także różnice w położeniu pasm 233 nm i 225 nm dla 21a i dla 22a oraz 242 nm i 248 nm dla 21b i dla 22b (rys. 15) [54]. Różnice te świadczą o oddziaływaniu homokoniugacyjnym w tym układzie.

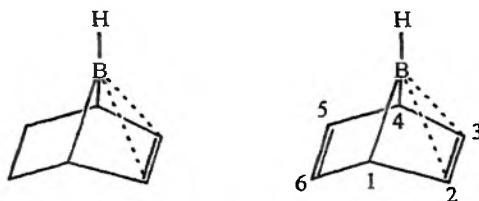
Rys. 13. Pochodne fulereny C_{60} 

Rys. 14. Rodzaje homoaromatyczności w mostkowych annulenach

Rys. 15. 2-azabicyklo[3.2.1]okta-3,6-dien (**21**) i 2-azabicyklo[3.2.1]okta-3-en (**22**). a, R = CN;
b, R = CH_3

Innym przykładem są 7-borabicyklo[2.2.1]hepta-2-en i 7-borabicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien [36] (rys. 16), które mają podobną budowę elektronową do kationów 7-bicyklo[2.2.1]hepta-2-enowego i 7-bicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dienowego, tzn. zawierają trójcentrowy, dwuelektronowy układ atomów B, C2, C3 [36]. Badania rentgenograficzne [55] potwierdziły, że mostek z borem (analogicznie do mostka z C-7 w karbokationie [39]) jest skrzywiony w kierunku wiązania olefinowego C1-C2.

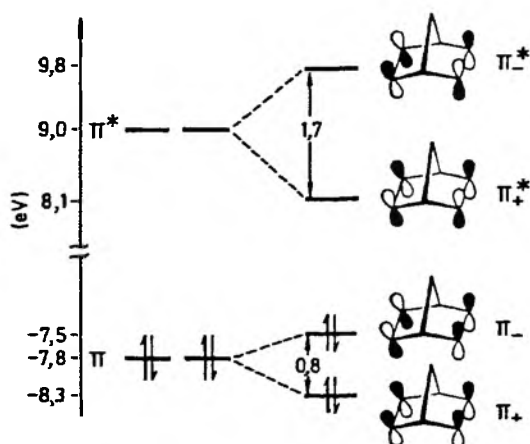
Przykładem występowania efektu homokoniugacji w rodnikach może być bicyklo[2.2.1]hepta-2-en-7-yl [56]. Homokoniugacja dla tego rodnika polega na wewnątrzcząsteczkowym oddziaływaniu typu *charge transfer*. W sprzężeniu uczestniczy elektron z trójwartościowego atomu węgla o geometrii piramidalnej oraz zdelokalizowane elektrony π układu winylowego.



Rys. 16. Homokoniugacja w 7-borabicyklo[2.2.1]hepta-2-enie i 7-borabicyklo[2.2.1]hepta-2,5-denie

5. ODDZIAŁYWANIE MIĘDZY WIĄZANAMI PODWÓJNYMI W NORBORNADIENIE

Bicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien (norbornadien) (NBD) (3) jest modelową molekułą, która była wielokrotnie wykorzystywana w badaniach wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań międzyorbitalnych. Molekuła ta zawiera dwa podwójne wiązania oddzielone od siebie grupami —CH (sp^3) (diagram 1). Ta niewielka odległość, wynosząca dwa wiązania σ , każe liczyć się ze znaczącym udziałem oddziaływań TB. Z kolei obecność mostka H_2C -7 usztywnia molekułę i powoduje, że odległość między wiązaniami π wynosi tylko 2.44–2.47 Å [57–64]. Można więc oczekiwać, że oddziaływanie TS pomiędzy wiązaniami podwójnymi w NBD jest stosunkowo silne. Homokoniugację w norbornadienie opisuje się jako powstawanie czterocentrowych orbitali molekularnych. Z dwucentrowych orbitali π_1 i π_2 tworzą się dwie kombinacje: symetryczna ($\pi_+ = \pi_1 + \pi_2$) o niższej energii i antysymetryczna ($\pi_- = \pi_1 - \pi_2$) o wyższej energii



Rys. 17. Diagram oddziaływań homokoniugacyjnych dla poziomów π i π^* w norbornadienie obliczony metodą orbitali molekularnych (MO) w bazie HF/STO-3G [8]. Układ poziomów z lewej strony przedstawia układ przed oddziaływaniem (dwa izolowane wiązania podwójne)

energii. Orbitale antywiązące π^*1 i π^*2 ulegają mieszanemu, analogicznie dając dwie funkcje: π^*_+ o niższej i π^*_- o wyższej energii. Kombinacje π_+ oraz π^*_+ są symetryczne, a π_- i π^*_- antysymetryczne ze względu na odbicie w płaszczyźnie równoległej do wiązań π (rys. 17).

Do ilościowego opisu oddziaływania podwójnych wiązań w układzie norbornadienu wykorzystywano różne metody, z których omówię teraz najważniejsze.

5.1. ABSORPCYJNE WIDMA NORBORNADIENU W ZAKRESIE UV

Jedną z ważniejszych metod stosowanych w badaniach układów π -elektronowych jest spektroskopia absorpcyjna w nadfiolecie (UV). Dowodu na istnienie homokoniugacji w norbornadienie dostarcza porównanie jego widma z widmem bicyklo[2.2.1]hepta-2-enu (norbornenu, NBN, 2) [9, 65, 66]. Dla tego ostatniego obserwuje się tylko jedno pasmo absorpcji, które leży w zakresie nadfioletu próżniowego przy $\lambda = 195$ nm. Odpowiada ono przejściu elektronu z wiążącego orbitalu π na antywiązący π^* . Gdyby chromofor cząsteczki NBD potraktować jako układ dwóch izolowanych, nie oddziaływających ze sobą orbitali π , widma UV obu związków powinny być bardzo podobne. Tymczasem w widmie NBD w zakresie powyżej 200 nm pojawiają się cztery pasma – 205 nm, 214 nm, 220 nm i 230 nm – o odpowiednich współczynnikach ekstynkcji 2100, 1480, 870, 200 [10, 65].

Podobne położenia maksimów absorpcji odczytano za pośrednictwem spektroskopii dichroizmu kołowego dla norbornadienu-2-D [66]. Ponadto między 180 a 190 nm leży jeszcze jedno pasmo, związane prawdopodobnie z przejściem typu $\pi-\pi^*$ [67]. Pasma takie obserwowano w widmie UV dla próbki w fazie gazowej [68], a także pośrednio, za pomocą EIS (*electron impact spectroscopy*) [69, 70]. Na podstawie schematu można domyślać się, że następuje rozszczepienie norbornenowego pasma 195 nm na dwa pasma odpowiadające dozwolonym przez symetrię przejściom $\pi_+ \rightarrow \pi^*_+$ i $\pi_- \rightarrow \pi^*_-$. Ponadto w widmie pojawia się przesunięte batochromowo pasmo o małym molowym współczynniku ekstynkcji związane z przejściem $\pi_- \rightarrow \pi^*_+$, które ze względu na symetrię jest zabronione. Dokładna interpretacja okazuje się jednak trudna i nie została dotychczas w pełni przeprowadzona i udowodniona. Przypisanie pasm jest niejednoznaczne z powodu możliwej struktury wibracyjnej, dobrze widocznej w widmach próbek w fazie gazowej, a także z powodu prawdopodobnego nakładania się pasma przejścia rydbergowskiego $\pi \rightarrow 3s$ [70]. Nadal mówi się o „tajemniczych pasmach” dla NBD [71] i podejmuje się próby wytłumaczenia ich pochodzenia za pomocą metod *ab initio* [72, 73]. Jest jednak oczywiste, że różnice między widmami NBD a NBN spowodowane są oddziaływaniem orbitali π w NBD. Można więc uważać, że widma elektronowe dostarczyły przynajmniej jakościowych informacji o występowaniu oddziaływań homokoniugacyjnych w omawianej molekułe.

5.2. INFORMACJE OTRZYMANE ZA POMOCĄ TECHNIK PES I ETS

Za pomocą fotoelektronowej spektroskopii (PES) i elektronowej spektroskopii transmisyjnej (ETS) możliwy jest bezpośredni pomiar energii poszczególnych orbitali. Dotyczy to zwłaszcza kilku najwyższych zajętych i najniższych wolnych orbitali molekularnych. Stwarza to z kolei możliwości ilościowego badania zjawiska oddziaływania formalnie izolowanych wiązań π . Za pomocą PES wyznacza się tzw. wertykalne potencjały jonizacji (IP_i), tj. minimalną energię potrzebną do wybicia elektronu z i -tego orbitalu [74]. Na podstawie twierdzenia Koopmansa [75] przyjmuje się, że energia i -tego orbitalu (E_i) równa jest w przybliżeniu ujemnej wartości energii jonizacji (IP_i):

$$E_i = -IP_i \quad (5)$$

Za pomocą spektroskopii rozproszeniowej ETS wyznacza się powinowactwa elektronowe (EA_i), które dostarczają informacji o najniższych wolnych orbitalach. Podobnie jak w wypadku IP_i , na podstawie twierdzenia Koopmansa [75] przyjmuje się, że energia i -tego nie zajętego orbitalu (E_i) (na którym czasowo przebywa elektron) równa jest w przybliżeniu ujemnej wartości podatności elektronowej (EA_i):

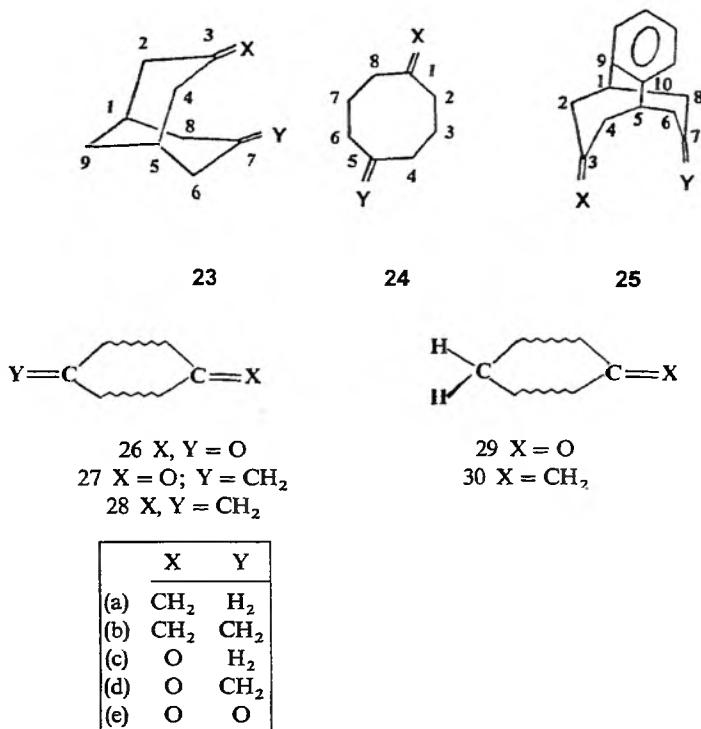
$$E_i^* = -EA_i \quad (6)$$

Bishop i współautorzy (1969) za pomocą fotoelektronowej spektroskopii wyznaczyli po raz pierwszy energie niektórych orbitali w norbornadieniu [76]. Autorzy ci porównali widma PES dla bicyklo[2.2.1]heptanu (norbornanu), norbornenu i norbornadienu. Widma te różniły się liczbą sygnałów (norbornan—8, norbornen—9 i norbornadien—10). Wartości energii wszystkich sygnałów w norbornanie powtórzyły się w norbornenie i norbornadieniu. Pozostałe sygnały w norbornenie (8,97 eV) i norbornadieniu (8,69 eV i 9,55 eV) przypisano potencjałom jonizacji poziomów π i na tej podstawie określono energię tych orbitali. Obecność dwóch potencjałów jonizacji w norbornadieniu (π_+ i π_-) jest dowodem na oddziaływania homokoniugacyjne. Kolejne potwierdzenie tych oddziaływań dla orbitali nie zajętych otrzymano z widma ETS dla NBD [26]. Widmo to składa się z dwóch sygnałów: $-1,04$ eV i $-2,56$ eV (EA_I i EA_{II}). Na tej podstawie przypisano wartości energii poziomów nie obsadzonych $E^*\pi_+$ (1,04 eV) i $E^*\pi_-$ (2,56 eV).

5.3. INFORMACJE OTRZYMANE ZA POMOCĄ TECHNIKI ^{13}C NMR

Jakkolwiek przesunięcia chemicznego ^{13}C nie da się jednoznacznie powiązać z rozkładem gęstości elektronowej w molekułe w stanie podstawowym [77], to jednak w szeregu ściśle analogicznych związków odzwierciedla zmiany otoczenia strukturalnego i elektronowego danego jądra [78–81]. W literaturze

chemicznej są doniesienia na temat wykorzystanie spektroskopii ^{13}C NMR do udokumentowania obecności oddziaływań przez przestrzeń typu homokoniugacji [82–93]. Senda i współautorzy [82] stwierdzili zróżnicowanie wartości przesunięć chemicznych ^{13}C dla węgla sp^2 w analogicznych związkach zawierających jedną i dwie grupy nienasycone, oddzielone od siebie kilkoma wiązaniami σ . Do swoich badań wybrali bicyklo[3.3.1]nonan zawierający w pozycji 3 i ewentualnie 7 (23) egzocykliczną grupę metylenową lub grupę karbonylową (rys. 18). Bishop i inni autorzy przebadali w podobny sposób wiele układów,



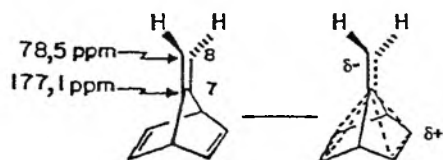
Rys. 18. Metylenoketony i diketony 23–30

takich jak pochodne cyklooktanu (24), 9,10-benzobicyklo[3.3.2]dec-9-enu (25) [83, 84], a także serie cyklicznych i acyklicznych mono- i diketonów (26–30) [71, 85–92] (rys. 18). Zaobserwowano, że sygnały jąder ^{13}C grup karbonylowych w związkach 26 i 27 są przesunięte w górę pola w stosunku do odpowiedniego sygnału monoketonu 29. Czwarto- i drugorzędowe atomy węgla w 27 i 28 dają sygnały ^{13}C NMR przesunięte odpowiednio w górę pola i w dół pola w odniesieniu do odpowiednich sygnałów związku 30. Zmiany te przypisywane są wpływowi homokoniugacji w wymienionych układach.

W 1994 r. Paddon-Row [93] wykonał obliczenia *ab initio* rozkładu gęstości elektronowej dla serii mono- i dipodstawionych ketonów. Obliczenia te

potwierdziły występowanie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych pomiędzy nienasyconymi ugrupowaniami w tych związkach oraz ich wpływ na redystrybucję gęstości elektronowej w grupach karbonylowych i metylenowych. Konsekwencją tych zmian są obserwowane zmiany przesunięć chemicznych jąder ^{13}C .

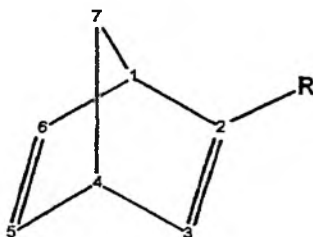
Przesunięcia ^{13}C NMR zostały wykorzystane również w badaniu homokoniugacji występującej w 7-alkilidenonorbornadienach [94]. W związkach tych obserwuje się zaskakująco dużą różnicę przesunięć ($\Delta\delta = 98,6$ ppm) pomiędzy atomami C-7 i C-8. Zjawisko to autorzy tłumaczą, odwołując się do oddziaływań przez przestrzeń (TS) pomiędzy orbitalami π w tym układzie (rys. 19).



Rys. 19. Oddziaływania pomiędzy wiązaniami olefinowymi w 7-alkilidenonorbornadienie

Stwierdzono ponadto, że rozkład gęstości na egzocyklicznym wiązaniu podwójnym, silnie zależny od podstawnika przy węglu C-8, wpływa na przesunięcia chemiczne pozostałych węgli olefinowych. Autorzy zastrzegają jednak, że nie otrzymali bezpośrednich korelacji między teoretycznymi parametrami opisującymi homokoniugację a przesunięciami ^{13}C NMR. Podobne zależności obserwowano dla 7-podstawionych *syn*-seskwinnorbornadienów i -trienów [95].

Interpretacja zmian przesunięć chemicznych jąder ^{13}C w dwunastu 2-podstawionych norbornadienach (rys. 20) jest kolejnym przykładem wykorzystania tej spektroskopii do badania efektu homokoniugacji [96]. Korelacje pomiędzy przesunięciami jąder ^{13}C węgli olefinowych dostarczyły informacji na temat efektywności tego zjawiska. Zbadano ponadto korelacje przesunięć chemicznych jąder ^{13}C węgli olefinowych 2-podstawionych norbornadienów z doświadczalnymi stałymi podstawników σ_F i σ_R , zdefiniowanymi przez Swaina i Lup-



Rys. 20. Norbornadien i jego 2-podstawione pochodne. R = H, OMe, Et, CH_2OH , CH_2OAc , *p*-STol, Cl, Br, I, SiMe_3 , CO_2Me , CHO, C(O)Bu^t

tona, z wartościami całkowitego ładunku elektronowego, z gęstościami π -elektronowymi (obliczonymi metodą PM3) oraz przesunięciami obliczonymi metodą *ab initio* (GIAO CHF) [97]. Korelacje te potwierdziły obecność zjawiska homokoniugacji w badanym układzie i jednocześnie przydatność zastosowanej metody do tego typu badań.

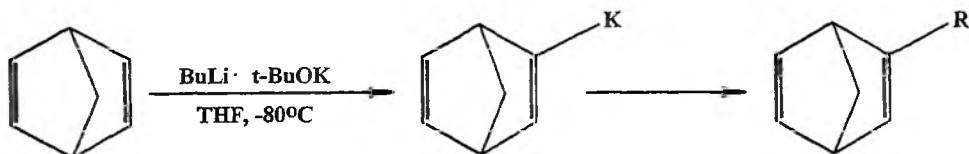
5.4. OBLICZENIA TEORETYCZNE

Wyniki obliczeń teoretycznych ukazały wiele interesujących aspektów oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w NBD. W 1970 r. Dewar i Wasson przedstawili wyniki obliczeń wykonanych za pomocą półempirycznej metody MINDO/2 [98]. Autorzy w obliczeniu celowo pominieli oddziaływania „przez wiązania”, usuwając z macierzy Focka całki opisujące oddziaływania między orbitalami π a orbitalami σ atomów C-1, C-4 i C-7. W obliczeniu tym otrzymali wzrost wartości energii rozszczepienia poziomu π w porównaniu z obliczeniem uwzględniającym wszystkie oddziaływania. Zatem działanie efektu TB ma kierunek przeciwny do homokoniugacji. Oddziaływanie przez wiązania ma tendencję do odwrócenia w norbornadienie sekwencji poziomów π . Taka odwrotna sekwencja, tzn. $E(\pi+) > E(\pi-)$ występuje przypuszczalnie w wypadku 7-silapochodnych NBD [99]. Te wnioski Dewara zostały w pełni potwierdzone 20 lat później za pomocą znacznie bardziej zaawansowanych obliczeń typu *ab initio* (zob. diagram 1). Paddon-Row i współautorzy [8] obliczyli teoretycznie energie poziomów π -elektronowych metodą *ab initio* (SCF MO w bazie STO-3G), uzyskując dobrą zgodność wyników teoretycznych z danymi spektroskopowymi PES i ETS (tab. 1).

Autorzy ci, porównując układ norbornadienu i kompleksu złożonego z dwóch izolowanych etenów (rys. 7), stwierdzili znaczne różnice w energiach rozszczepień orbitali molekularnych π i π^* w norbornadienie ($\Delta E\pi = 0,8$ eV i $\Delta E\pi^* = 1,7$ eV), w porównaniu z kompleksem złożonym z dwóch etenów oddalonych od siebie o taką samą odległość ($\Delta E\pi = 2,9$ eV i $\Delta E\pi^* = 3,1$ eV). Jak widać, różnica w energii rozszczepienia orbitali między tymi dwoma rozpatrywanymi układami jest bardzo duża, tj. 2,1 eV dla π i 1,4 eV dla π^* . Autorzy uznali, że redukcja wartości $\Delta E\pi$ o 2,1 eV jest zbyt duża, aby można ją było przypisać wyłącznie wpływowi oddziaływań TB. Zaproponowali więc, że spowodowana jest ona dielektrycznym przesłanianiem (*dielectric screening*) przez elektrony wiązań σ C1–C2, C3–C4, C4–C5, C1–C6, które redukuje oddziaływania kulombowskie między zlokalizowanymi orbitalami π . Przy ocenie wpływu oddziaływań TB w norbornadienie autorzy oparli się na obliczeniach wykonanych przez Heilbronnera i Schmelzera [17], a także Dewara i Wassona [98]. Wielkości oddziaływań TB i TS w norbornadienie zostały ponownie obliczone przez Paddona-Rową, Wonga i Jordana [99] w 1990 r. i wynoszą $\Delta E\pi = 0,87$ eV i $\Delta E\pi^* = 1,69$ eV. Wyniki te potwierdziły częściowo tezę o dielektrycznym przesłanianiu.

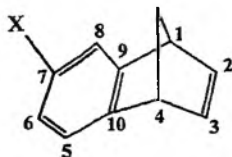
5.5. CHEMICZNE KONSEKWENCJE HOMOKONIUGACJI

Wiele wyników badań świadczy o tym, że homokoniugacja wpływa na przebieg i szybkość reakcji chemicznych norbornadienu i jego pochodnych. Stwierdzono m.in., że w reakcjach metalacji norbornadien reaguje 30 razy szybciej [100, 101] niż norbornen [102], dając produkt podstawienia w pozycji 2 (rys. 21).



Rys. 21. Reakcja metalacji norbornadienu [101]. R = $-\text{CH}_3$, $-\text{SiMe}_3$, $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $-\text{I}$, $-\text{CH}=\text{O}$

Zwiększoną kwasowość protonów olefinowych w norbornadienie przypisuje się wzajemnym oddziaływaniom orbitali π [7, 102]. Jako odczynniki metalujące stosowano mieszaniny butylolitu i *tert*-butoksyłanu sodu [100] lub potasu [102] w tetrahydrofuranie. Reakcja ta ma znaczenie w syntezie 2-podstawionych pochodnych NBD.



Rys. 22. 7-podstawiony benzenorbornadien. X = OCH_3 , Cl

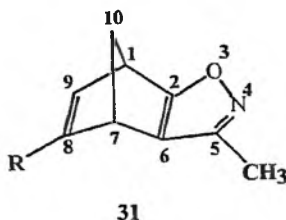
W układzie benzenorbornadienu (1,4-dihydro-1,4-metanonaftalen) [103] podstawionym w pozycji 7 różnymi podstawnikami, homokoniugacja uczestniczy w przenoszeniu wpływu podstawnika na kierunek reakcji chemicznej (rys. 22). Podstawnik (w pozycji 7) elektronodonorowy powoduje zwiększenie gęstości elektronowej na węglu 10 w porównaniu z węglem 9, co z kolei wywołuje polaryzację wiązania olefinowego 2,3. Na atomie 2 następuje zwiększenie ładunku ujemnego. Sprzyja to atakowi elektrofilowemu na tę pozycję. W reakcji przyłączenia tryfenyloglinu do 7-metoksybenzenorbornadienu otrzymuje się w przewodzie (8:2) produkt przyłączenia grupy AlPh_2 do węgla 2 w stosunku do produktu przyłączenia do węgla 3. Podobnie jest w reakcji przyłączenia octanu talu do 7-metoksybenzenorbornadienu (9:1 na korzyść produktu przyłączenia grupy $\text{Tl}(\text{OAc})$ w pozycji 2).

Reakcja zachodzi odmiennie, gdy w pozycji 7 znajdzie się chlorowec. Wtedy węgiel 3 jest preferowany jako centrum przyłączenia elektrofila. Dla

7-fluorobenzonorbornadienu, w podobnej reakcji, grupa AlPh_2 przyłącza się w przewodzie (7:3) do węgla 3 [104, 105], a w reakcji 7-chloronorbornadienu z $\text{Tl}(\text{OAc})$ ten stosunek wynosi 8:2.

Omówione wyniki dotyczące wpływu podstawników w benzonorbornadienie są zgodne z obliczeniami polaryzacji wiązań π w 2-nitronorbornadienie wykonanymi metodą półempiryczną CNDO/2MO i metodą *ab initio* (STO-3G) MO [106]. Polaryzacja wiązania między węglami C-5 i C-6 następuje dzięki homokoniugacji. Wykonane obliczenia pozwoliły również stwierdzić, że podstawnik działa od dziesięciu do stu razy silniej na wiązania olefinowe bezpośrednio z nim związane niż na wiązanie C-2, C-3. Dla podstawników silnie elektronodonorowych przeniesienie wpływu podstawnika jest większe niż dla podstawników słabo elektronodonorowych.

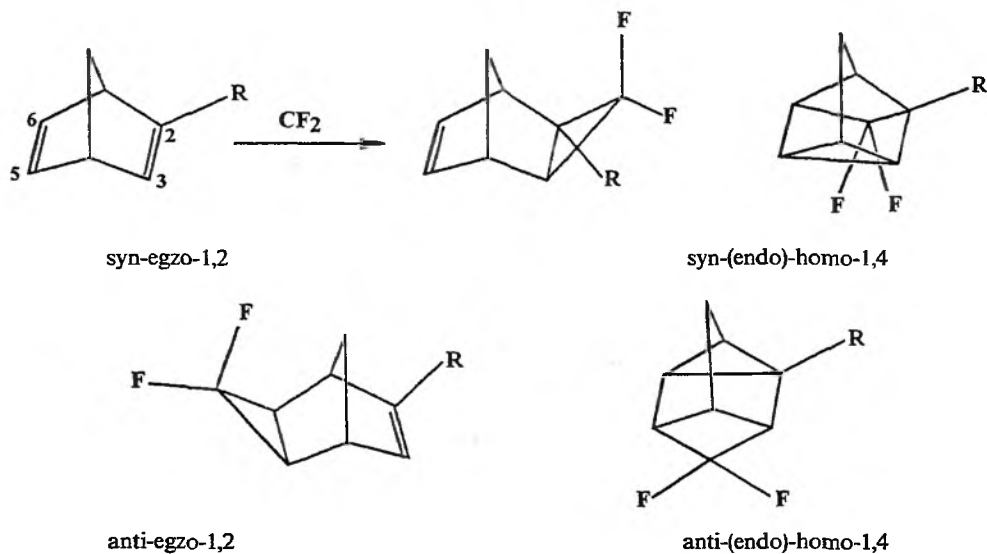
Kolejna praca dotyczy wpływu zjawiska homokoniugacji na przebieg reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej tlenku acetonitrylu do pochodnych norbornadienu [97]. Ustalono, że w reakcji addycji do norbornadienu, 2-piwaloilonorbornadienu i 2-metoksynorbornadienu zawsze w przewodzie powstaje produkt *egzo*-addycji. W wypadku dwóch ostatnich związków zawsze w przewodzie powstaje produkt typu 31 (rys. 23). Ten fakt doświadczalny wyjaśniany jest na podstawie teorii orbitali granicznych. Jest on przejawem wpływu zjawiska homokoniugacji na kierunek reakcji chemicznej.



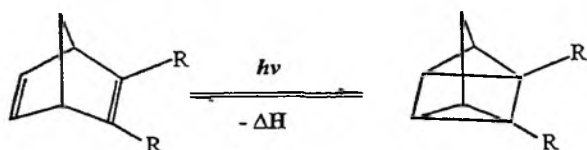
Rys. 23. Produkty typu 31. $\text{R}=\text{OCH}_3$, $\text{C}(\text{O})\text{Bu}^t$

Wyniki pracy [107] poświęconej reakcji addycji difluorokarbenu do podstawionych w pozycji 2 norbornadienów wskazują również na wpływ homokoniugacji na kierunek reakcji. Powstają tu oprócz produktów addycji 1,2 produkty addycji homo-1,4, których wzajemne ilości są zależne od rodzaju podstawnika (rys. 24). W pracy tej autorzy nie poświęcają jednak większej uwagi zjawisku homokoniugacji i interesują się głównie stereochemicznym przebiegiem badanej reakcji.

Przegrupowanie norbornadienu do tetracyklo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanu (kwadricyklanu), zachodzące pod wpływem światła [108, 109], jest również spowodowane wzajemnym oddziaływaniem wiązań olefinowych [7]. Reakcję tę można termicznie przeprowadzić w odwrotnym kierunku. Wsunęto więc przypuszczenie, że może ona znaleźć zastosowanie przy produkcji baterii słonecznych (rys. 25) [110]. Dzięki odwracalności reakcja ta ma zastosowanie w syntezie organicznej [111–113].



Rys. 24. Możliwe produkty reakcji cykloaddycji difluorokarbenu do 2-podstawionych norbornadienów



Rys. 25. Reakcja przegrupowania norbornadienu do tetracyklo[3.2.0.0.^{2,7}.0^{4,6}] heptanu (kwadricyklanu). (a), R=H; (b), R=CO₂CH₃

6. PODSUMOWANIE

Przedstawiana praca nie omawia wszystkich doniesień literaturowych dotyczących homokoniugacji. Starłam się w niej natomiast zwrócić uwagę na układy, w których występuje to zjawisko, na czynniki, od których ono zależy, oraz na metody jego badania. Na podstawie przedstawionych doniesień można stwierdzić, że dla wszystkich układów, dla których orbitale π znajdują się w odpowiedniej odległości od siebie, należy brać pod uwagę oddziaływanie typu homokoniugacji, które może przejawiać się we własnościach fizykochemicznych takich molekuł, a także mieć wpływ na ich reaktywność.

Podziękowanie

Składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Adamowi Gryff-Kellerowi za pomoc w przygotowaniu tego artykułu.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] *Glosariusz terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej*, PTCH, Ossolineum, 1983.
- [2] S. Winstein, E. Grunwald, L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 82.
- [3] E. Grunwald, *ibid.*, 1951, **73**, 55458.
- [4] S. Winstein, M. Shatavsky, *ibid.*, 1956, **78**, 592.
- [5] S. Winstein, *ibid.*, 1959, **81**, 6524.
- [6] S. Winstein, *Carbonium Ions*, G. A. Olah, P. von Schleyer (red.), V. 3, 965, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [7] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 1.
- [8] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan, *Modern Models of Bonding and Delocalization*, J. F. Liebmann, A. Greenberg (red.), 1988, 115.
- [9] C. F. Wilcox, Jr., S. Winstein, W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5450.
- [10] S. Winstein, R. Adams, *ibid.* 1948, **70**, 838.
- [11] S. Winstein, H. M. Walborsky, K. C. Schreiber, *ibid.*, 1950, **72**, 5795.
- [12] S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber, *ibid.*, 1952, **74**, 1140.
- [13] S. Winstein, *ibid.*, 1959, **81**, 6524.
- [14] R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, *ibid.*, 1967, **89**, 6350.
- [15] M. Bremer, K. Schötz, P. van Rague Schleyer, V. Fleischer, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1063.
- [16] S. Winstein, C. G. Kreiter, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2047.
- [17] E. Heilbronner, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta*, 1975, **58**, 936.
- [18] R. Gleiter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1974, **13**, 696.
- [19] M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, 1982, **15**, 245.
- [20] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1499.
- [21] E. Heilbronner, H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55**, 1490.
- [22] F. Brogli, W. Eberbach, E. Halsebach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56**, 1933.
- [23] M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. S. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5575.
- [24] M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, J. B. Peel, G. D. Willett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 564.
- [25] F. S. J. Örgensen, M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, *ibid.*, 1983, 573.
- [26] M. N. Jordan, J. A. Michejde, P. D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.* 1976, **42**, 227.
- [27] V. Baleji, K. D. Jordan, P. D. Burrow, M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6849.
- [28] V. Balaji, L. Ng, K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, *ibid.*, 1987, **109**, 6957.
- [29] K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 395.
- [30] H. D. Martin, R. Schwesinger, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 3143.
- [31] M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, H. K. Patney, *Tetrahedron*, 1986, **42**, 1779.
- [32] P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [33] H. Weng, X.-M. Du, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 135.
- [34] L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 1993, **76**, 1231.
- [35] L. T. Scott, M. J. Cooney, C. Otte, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10275.
- [36] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. van Rauge Schleyer, *ibid.*, 1992, **114**, 7897.
- [37] T. Kawamura, Y. Sugiyama, T. Yonezawa, *ibid.*, 1975, **97**, 1627.
- [38] P. R. Story, M. Saunders, *ibid.*, 1962, **84**, 4876.
- [39] T. Laube, *ibid.*, 1989, **111**, 9224.
- [40] J. M. Brown, J. L. Occdowitz, *Chem. Commun.*, 1965, 376.
- [41] J. M. Brown, J. L. Occdowitz, *J. Chem. Soc.* 1968, **B**, 411.

- [42] J. M. Brown, S. Winstein, M. Ogliaruso, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3656.
- [43] P. D. Burrow, K. D. Jordan, *ibid.*, 1982, **104**, 5247.
- [44] M. Beez, G. Bieri, H. Bock, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56**, 1028.
- [45] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 1027.
- [46] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, C. J. Abelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 5130.
- [47] C. J. Rhodes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 592.
- [48] H. D. Roth, C. J. Abelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2013.
- [49] H. D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.*, 1983, **95**, 281.
- [50] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, H. D. Martin, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 28.
- [51] E. Haselbach, L. Neuhaus, R. P. Johnson, M. N. Paddon-Row, *Helv. Chim. Acta*, 1982, **65**, 1743.
- [52] F. Vögtle, P. Neumann, *Top. Curr. Chem.*, 1974, **48**, 67.
- [53] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.*, 1978, **90**, 297.
- [54] A. G. Anastassiou, H. Kasmai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, 201.
- [55] J. P. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1979.
- [56] T. Kawamura, Y. Sugiyama, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**, 2919.
- [57] G. G. Dallinga, L. H. Toneman, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas*, 1968, **87**, 805.
- [58] A. Yokozeki, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 2356.
- [59] Y. Morino, K. Kuchitsu, A. Yokozeki, *ibid.*, 1967, **40**, 1552.
- [60] T. W. Muecke, M. I. Davis, *Trans. Amer. Crystallogr. Assoc.*, 1966, **2**, 173.
- [61] K. C. Cole, D. F. R. Gilson, *J. Mol. Struct.*, 1982, **82**, 71.
- [62] E. E. Burnell, P. Diehl, *Canad. J. Chem.*, 1972, **50**, 3566.
- [63] C. R. Castro, R. Dutler, A. Rauk, H. Wieser, *J. Mol. Struct.*, 1987, **152**, 241.
- [64] B. Vogelsanger, A. Bauder, *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, **130**, 249.
- [65] M. Yamakawa, T. Kubota, Shionogi Kenkyusho Nempo, 1965, **15**, 109; *Chem. Abstr.*, 1966, **64**, 12053b.
- [66] D. A. Lightner, J. Gawroński, T. D. Bouman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5749.
- [67] C. N. R. Rao, *Spektroskopia elektronowa związków organicznych*, PWN, Warszawa 1982.
- [68] M. R. Robin, N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 2664.
- [69] R. B. Hermann, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 441.
- [70] R. P. Freuholz, W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 1986.
- [71] T. A. Robbins, V. V. Toan, J. W. Givens III, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10799.
- [72] A. E. Hansen, T. D. Bouman, *J. Math. Chem.*, 1992, **10**, 221.
- [73] M. Z. Zgierski, F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 14.
- [74] J. Sadlej, *Obliczeniowe metody chemii kwantowej CNDO, INDO, NDDO, ab initio*, PWN, Warszawa 1988.
- [75] T. Koopmans, *Physica*, 1934, **1**, 104.
- [76] J. P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta*, 1969, **52**, 1745.
- [77] D. J. Craik, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 1983, **15**, 1.
- [78] D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, 1979, **12**, 499.
- [79] M. Holik, *Magn. Reson. Chem.*, 1992, **30**, 189.
- [80] M. Holik, *Chemomet. Intell. Lab. Sys.*, 1993, **19**, 225.
- [81] J. Szewczyk, A. Gryff-Keller, K. Starowieyski, *J. Chem. Research (S)*, 1992, 26.
- [82] Y. Senda, J. Ishiyama, S. Imaizumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1981, **2**, 90.
- [83] R. Bishop, *Aust. J. Chem.*, 1984, **37**, 319.
- [84] R. Bishop, G.-H. Lee, *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 249.
- [85] T. Doerner, R. Gleiter, T. A. Robbins, P. Chayangkoon, D. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3235.

- [86] Z. Majerski, V. Vinkovic, Z. Meic, *Org. Magn. Reson.*, 1981, **17**, 169.
- [87] J. Gurst, E. M. Schubert, S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 9191.
- [88] T. J. Chow, T. K. Wu, H. J. Shih, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 490.
- [89] J. G. Batchelor, J. M. Prestergard, R. J. Cushley, S. R. Lipsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6358.
- [90] F. D. Gunstone, M. R. Pollard, C. H. Scrimgeour, H. S. Vedanayagam, *Chem. Phys. Lipids.*, 1977, **18**, 115.
- [91] G. Bianchi, O. W. Howarth, C. J. Samuel, G. Vlahov, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1994, 627.
- [92] H. Dudeck, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 1365.
- [93] M. N. Paddon-Row, *ibid.*, 1994, **50**, 10813.
- [94] H.-D. Martin, B. Mayer, R. W. Hoffmann, A. Riemann, P. Rademacher, *Chem. Ber.*, 1985, **118**, 2514.
- [95] L. A. Paquette, L. Waykole, C.-C. Shen, U. S. Racherla, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 4213.
- [96] H. Szatyłowicz, A. Gryff-Keller, *Magn. Reson. Chem.*, 1995, **33**, 349.
- [97] H. Krawczyk, rozprawa doktorska *Badanie homokoniugacji w pochodnych norbornadienu. Interpretacja widm NMR i reaktywności chemicznej*, Politechnika Warszawska 1997.
- [98] M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3506.
- [99] M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, K. D. Jordan, *ibid.*, 1990, **112**, 1710.
- [100] M. Stähle, R. Lehmann, J. Kramar, M. Schlosser, *Chimia*, 1985, **39**, 229.
- [101] H. D. Verkrujjsse, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1986, **105**, 66.
- [102] A. Streitwieser, R. A. Caldwell, *J. Org. Chem.*, 1960, **27**, 3360.
- [103] H. Tonida, H. Ishitobi, T. Irie, T. Tsushima, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4512.
- [104] S. Uemura, H. Miyoshi, M. Okano, I. Morishima, T. Inubushi, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **165**, 9.
- [105] J. J. Eisch, N. E. Burlinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 753.
- [106] H. Fujimoto, S. Uemura, H. Miyoshi, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 55.
- [107] K. N. Houk, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, C. W. Jefford, P. T. Huy, P. D. Burrow, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5563.
- [108] D. P. Schwendiman, C. Kutal, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 719.
- [109] R. B. King, E. M. Sweet, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 385.
- [110] H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leisemann, I. Reessler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 1979, **91**, 696.
- [111] P. de Mayo, J. A. Berson, *Molecular Rearrangements*, New York 1963.
- [112] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co. Menlo Park 1978.
- [113] O. Baumgärtel, G. Scheimies, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 2180.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 stycznia 1998

ALICJA PO DRUGIEJ STRONIE LUSTRA
ALICE ON THE OTHER SIDE OF A MIRROR

Piotr Wojciechowski¹, Roman Gancarz²

¹ *Instytut Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej,
ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław*

² *Instytut Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

Upadek parzystości

Symetria i chiralność

Zachowanie parzystości

Dyssymetria życia

Pies zjada psa

Alicja po drugiej stronie lustra

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

It is well known that living organisms show strong enantiomeric selectivity on their molecular level. The enantiomorphic discrimination is sometimes manifested in the shape of an animal or plant. It was Pasteur who in 1857 discovered that the chemistry of life had a preferred handedness. "Life is manifested to us as a function of the dyssymmetry of the universe" he wrote. Pasteur's work was carried out before the recognition of the quadrivalence of the carbon by Kekulé and Couper (1858). He did far more than simply discover the underlying theory of molecular asymmetry, he foresaw most of the consequences of that theory, he understood the principle of a transference of the asymmetric property from one set of molecules to another. Finally he clearly understood the biological implications of the discovery of asymmetry. The theory of organic stereochemistry has been established independently by Van't Hoff and Le Bell in 1874.

Now, very frequently we have the question why there is no "mirror life". Would not biochemistry like ours with every configuration inverted be just as good? Was our way better or lucky? In 1957 it was found that mirror symmetry is broken on the subatomic level. Some elementary particles, like neutrino, exist **only** as left-handed objects. Thus, in fact, there are no **exact** enantiomers in our world. They are rather diastereoisomers of different energy. Thus, our mirror images friends living on the other side of the looking glass, with all the biological molecules with opposite configurations would not be as perfect as we are.

UPADEK PARZYSTOŚCI

Stając codziennie przed lustrem, z pewnością choć raz zadaliśmy sobie pytanie, czy mógłby istnieć świat będący lustrzanym odbiciem naszego świata? Przypuśćmy, że podnosimy prawą rękę w geście pozdrowienia. Nasze lustrzane odbicie odpowie nam pozdrowieniem lewą ręką. Naukowo zachowanie symetrii zwierciadlanej nazywamy zachowaniem parzystości. Do stycznia 1957 r. nie znano żadnych zjawisk fizycznych łamiących regułę symetrii zwierciadlanej. Innymi słowy, uważano, że świat, w którym zamienione byłyby wszystkie rzeczy *lewe* na *prawe*, mógłby istnieć równie prawdopodobnie jak nasz [1].

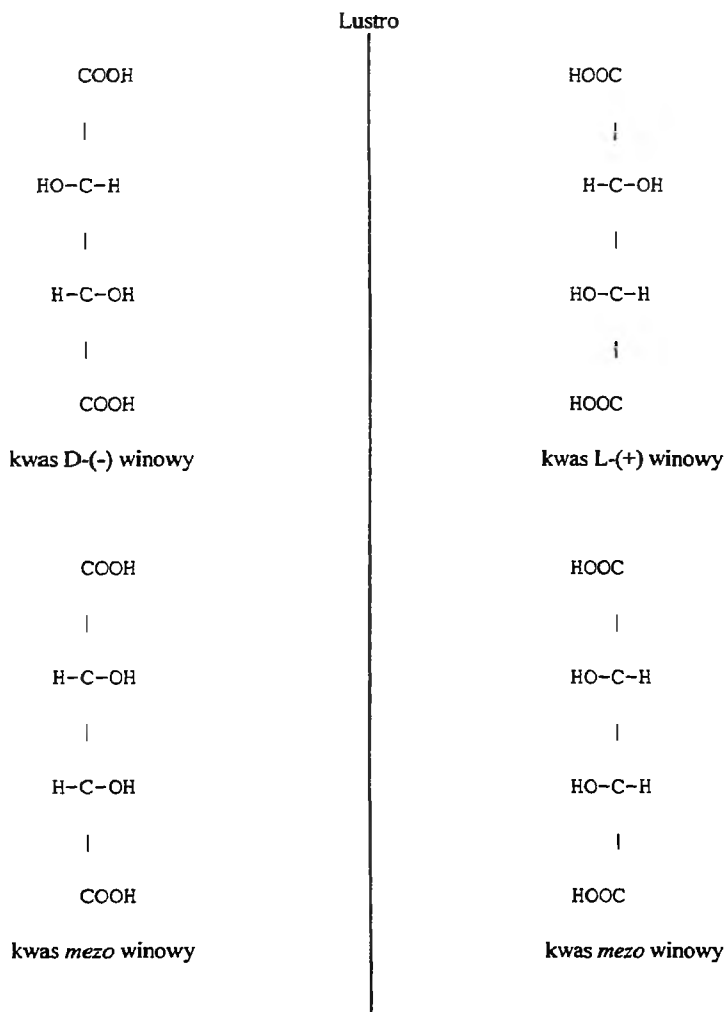
Gdyby któregoś dnia nasze odbicie w lustrze odpowiedziało nam pozdrowieniem prawą ręką, przeżylibyśmy szok. Jest mało prawdopodobne, aby komukolwiek to się przydarzyło, ale podobne zjawisko zaobserwowano w wypadku cząstki elementarnej zwanej mionem. Upadek parzystości, bo tak później określano te wydarzenia, nastąpił w styczniu 1957 r. Stwierdzono, że **nie istnieje** lustrzane odbicie mionu, tzn. że zarówno w naszym eksperymencie, jak i w tym przeprowadzonym po drugiej stronie lustra, zaobserwujemy mion lewoskrętny.

SYMETRIA I CHIRALNOŚĆ

Z pojęciem symetrii nierozzerwalnie związane jest pojęcie chiralności¹. Wszystkie otaczające nas przedmioty możemy zakwalifikować jako chiralne bądź achiralne. Przykładem tych pierwszych może być rękawiczka. Prawa pasuje do prawej dłoni, a jej lustrzane odbicie (lewa rękawiczka) do odbicia prawej dłoni (czyli lewej ręki). W przeciwieństwie do rękawiczki, skarpetka zalicza się do przedmiotów achiralnych, więc równie dobrze będzie ona pasować na prawą, jak i na lewą nogę. Podobnie związki chemiczne mogą być chiralne lub achiralne. Do takiego wniosku doszedł w swoich pierwszych pracach Louis Pasteur, badając kryształy kwasu winowego. Stwierdził, iż występuje on w kilku odmianach. Jedna z nich skręca płaszczyznę polaryzacji światła w lewo, druga w prawo, a trzecia odmiana jest optycznie nieczynna (kwas *mezo* winowy). Późniejsze wyjaśnienie tego zjawiska (prace Fischera i Bijvoeta, Le Bella i Van't Hoffa [3]) dały podstawy stereochemii.

Istnienie chiralności ma wiele konsekwencji wynikających ze wzajemnego oddziaływania przedmiotów (związków) chiralnych, które w skrócie można przedstawić jako oddziaływania typu: „pasuje” lub „nie pasuje”. Proces ten

¹ W języku angielskim synonimem chiralności jest słowo *handedness*, pochodzące od słowa *hand* – ręka. W roku 1904 Karol Kelwin [2] podał następującą definicję chiralności: „I call any geometry figure or group of points *chiral* and say it has *chirality* if its image in a plane mirror, ideally realised, cannot be brought to coincide with itself”, a więc obiekt lub grupa punktów jest chiralna, jeśli są one nienakładalne ze swoimi odbiciami lustrzanymi.



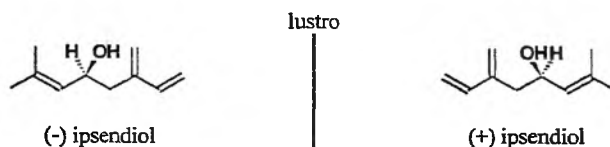
Rys. 1. Lustrzane odbicie kwasu D-(-) winowego jest kwasem L-(+) winowym w przeciwną stronę skręcającym płaszczyznę polaryzacji światła. Dokonując prostych operacji symetrii, jak obrót czy przesunięcie nie jesteśmy w stanie nałożyć na siebie obrazów tych cząsteczek, w przeciwieństwie do kwasu *mezo* winowego, który jest tożsamy ze swoim lustrzanym odbiciem i który jest nieczynny optycznie

możemy prześledzić na wspomnianym przykładzie rękawiczki: lewa rękawiczka pasuje do lewej dłoni, z ubraniem jej na prawą na ogół są kłopoty. To samo zjawisko bardzo często obserwuje się w chemii, tak działają również niektóre enzymy i większość receptorów.

Odkrycie tych zjawisk również przypisywane jest L. Pasteurowi. W 1857 r., badając proces fermentacji cukru winogronowego², zauważył, że w naczyniu

² Enancjomerami (antypodami optycznymi) nazywamy postacie związków optycznie czynnych mające przeciwne konfiguracje.

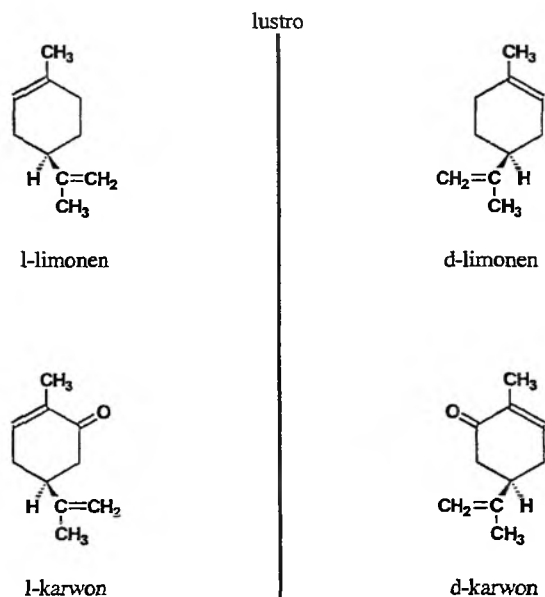
zawierającym optycznie nieczynny roztwór pojawiła się pleśń. Okazało się, że „zakażony” roztwór stał się optycznie czynny, a więc mikroorganizmy przetworzyły optycznie nieczynną mieszaninę w roztwór optycznie aktywny. Ciekawe przykłady różnej aktywności dla form „lewych” i „prawych” można znaleźć wśród feromonów – substancji chemicznych odpowiedzialnych za łączność pomiędzy zwierzętami. Północnoamerykańskie chrząszcze *Ips pini* ze stanu Idaho wydzielają (-)ipsendiol, a chrząszcze tego samego gatunku ze stanu Nowy Jork mieszaninę (+) i (-)ipsendiolu.



Rys. 2. Izomery ipsendiolu

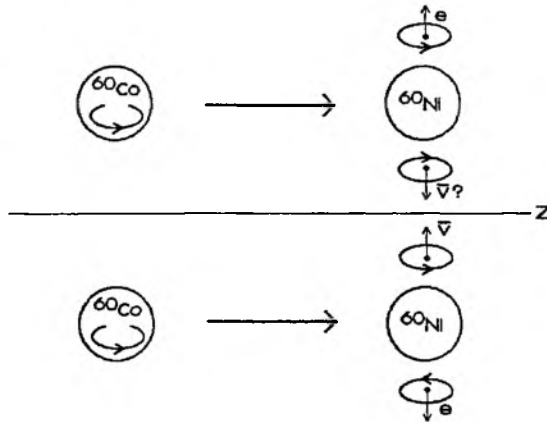
Okazuje się, że chrząszcze z Idaho „nie rozumieją” swoich krewniaków ze stanu Nowy Jork. Także ludzki zmysł węchu rozróżnia formy enancjomeryczne, np.: „lewy” (L) limonen ma zapach cytryny, „prawy” (D) limonen zapach pomarańczy. „Lewy” izomer karwonu ma zapach mięty, „prawy” natomiast kojarzy się z zapachem kminku lub kopru.

Przykładem diametralnie różnego oddziaływania enancjomerów danego związku może być talidomid. Badania kliniczne przeprowadzone tylko na jed-



Rys. 3. Izomery karwonu i limonenu

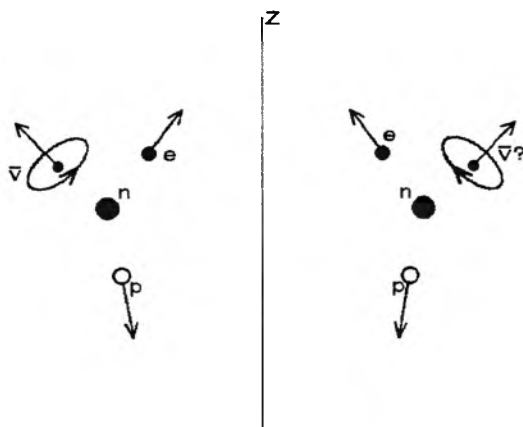
Do połowy naszego wieku uważano zgodnie z intuicją, iż symetria zwierciadlana zachowana jest dla wszystkich układów fizycznych. Prawdziwy przełom nastąpił w latach pięćdziesiątych, kiedy to zaproponowano, a następnie wykonano pierwsze doświadczenie wykazujące możliwość łamania symetrii zwierciadlanej w przyrodzie [6]. Doświadczenie to przeprowadziła w 1957 r. pani C. S. Wu, w tym samym roku dostali Nagrodę Nobla fizycy N. C. Yang i T. D. Lee – autorzy hipotezy o naruszeniu symetrii zwierciadlanej przez oddziaływania słabe³. Doświadczenie to polegało na obserwowaniu w bardzo niskiej temperaturze i w silnym polu magnetycznym rozpadu β izotopu 60 jąder kobaltu: ${}^{60}\text{Co} \rightarrow {}^{60}\text{Ni} + e^- + \bar{\nu}$. W warunkach eksperymentu praktycznie wszystkie jądra ${}^{60}\text{Co}$ zaczynały wirować w tę samą stronę, w płaszczyznach wzajemnie do siebie równoległych. W razie nienaruszenia symetrii zwierciadlanej w opisywanym przypadku, możliwość uniesienia elektronu powstającego podczas rozpadu β^- w „dół” i w „górę” powinna być taka sama. Doświadczenie pokazało jednak, iż, zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej, elektrony preferują ucieczkę w „dół”, a więc symetria zwierciadlana jest łamana. Na rys. 6 pokazano dozwoloną konfigurację po rozpadzie jąder ${}^{60}\text{Co}$ oraz jej obraz w zwierciadle poziomym, niezgodny z prawami zachowania oraz ustaloną skręcalnością antyneutrino.



Rys. 6. Rozpad β -jąder kobaltu ${}^{60}\text{Co}$. Strzałka na jądrze kobaltu symbolizuje różnicę między spinami jąder ${}^{60}\text{Co}$ oraz ${}^{60}\text{Ni}$. Dolna część rysunku przedstawia rzeczywisty proces rozpadu jąder kobaltu zgodny z zasadą zachowania pędu, obserwowany w doświadczeniu pani C. S. Wu. Górna część rysunku przedstawia obraz obserwowanego procesu w zwierciadle poziomym. Lecące w dół antyneutrino, aby unieść moment pędu, powinno wirować tak jak na rysunku, co jest jednak niemożliwe, gdyż antyneutrino nie może unieść spinu $+\frac{1}{2}h$, lecz wyłącznie $-\frac{1}{2}h$. Literą Z oznaczono powierzchnię lustra

³ Oddziaływania słabe są odpowiedzialne m.in. za promieniotwórczy rozpad niektórych jąder. Wraz z oddziaływaniami elektrosłabymi, grawitacyjnymi i silnymi wchodzi w skład czterech fundamentalnych sił Natury.

Obecnie znamy wiele procesów naruszających symetrię zwierciadlaną⁴. Współczesna mechanika kwantowa zakłada istnienie tylko neutron o spinie $-\frac{1}{2}h$ („wirujących w lewo”) oraz antyneutrino o spinie $+\frac{1}{2}h$ („wirujących w prawo”). Neutrino i antyneutrino o przeciwnych spinach po prostu nie ma w naszym świecie! Stwierdzenie to pociąga za sobą bardzo poważne konsekwencje. W wypadku wspomnianego rozpadu β neutron rozpada się na elektron, proton i antyneutrino. Gdybyśmy oglądali ten proces w zwierciadle, zaobserwowalibyśmy antyneutrino wirujące w lewo; w rzeczywistości jednak proces ten nigdy nie może nastąpić.



Rys. 7. Rozpad β neutronu i jego obraz w zwierciadle Z. Po lewej stronie jest przedstawiony rzeczywisty rozpad neutronu, w zwierciadle widzimy antyneutrino wirujące w lewo. W rzeczywistości takie antyneutrino nie istnieje, a więc proces ten nie zachodzi!

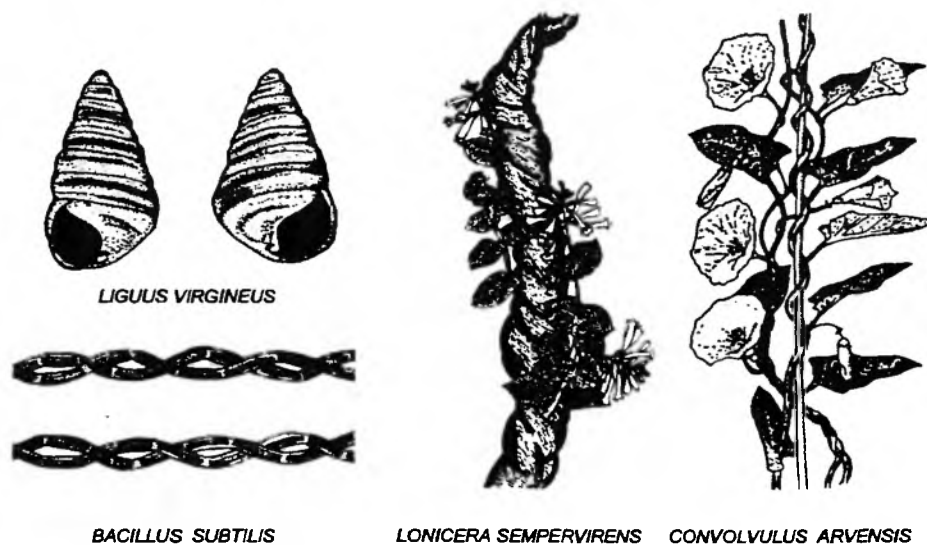
W tym miejscu musimy powiedzieć, że nie istnieje atomowy świat lustrzany! Mówiąc inaczej, świat odbity w lustrze nie będzie się rządził tymi samymi prawami co nasz, nie jest bowiem dokładnie symetrycznym odwzorowaniem naszego świata.

W 1984 r. zostało eksperymentalnie potwierdzone [7], że jeżeli zanurzamy elektron w powłoce elektronowej, na odległość około 10^{-18} m od jądra, to jego orbita zostanie zdeterminowana jako prawoskrętna (nie należy mylić tego pojęcia ze spinem elektronu). Co więcej, wszystkie orbity elektronów krążących wokół jąder atomowych są prawoskrętne! A więc oddziaływania obserwowane na poziomie subjądrowym pociągają za sobą dyssymetrię na poziomie atomowym. Atomy są chiralne i co więcej w naszym świecie nie mają swoich odpowiednich form enancjomorficznych.

⁴ Istnieje teoria wysunięta przez Gerarda Hofta przepowiadająca istnienie nie znanych dotąd oddziaływań elektroślabyh pomiędzy elektronami atomu a protonami i neutronami w jego jądrze propagowanych przez bozony W^+ , W^- i Z^0 . Siła ta powinna być odpowiedzialna za rozróżnianie form lewych i prawych, a więc za łamanie symetrii na poziomie cząsteczek elementarnych.

DYSSYMETRIA ŻYCIA

Organizmy żywe zbudowane są z wielu cząsteczek. Cząsteczki, jak już wspomniano, podobnie jak rękawiczka, mogą być „lewe” (–) albo „prawe” (+). Formy „prawe” (*dextrorotary*) skręcają płaszczyznę polaryzacji światła zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, formy „lewe” *levorotary* skręcają światło w przeciwnym kierunku. Szukając analogii w świecie roślin, możemy zauważyć, że niektóre rośliny pnące owijają się wokół podpór zawsze w jedną stronę. W wypadku *Lonicera sempervirens* np. odpowiada to helisie prawoskrętnej, a *Convolvulus arvensis* lewoskrętnej [8]. Podobnie w świecie zwierząt możemy zaobserwować ślimaki gatunku *Liguus virgineus* o muszlach prawoskrętnych oraz formy zmutowane o muszlach lewoskrętnych. Ciekawe, że bakterie *Bacillus subtilis* normalnie tworzą kolonie w formie helisy prawoskrętnej, w podwyższonej temperaturze natomiast lewoskrętnej.



Rys. 8. Przykłady chiralności w świecie ożywionym

W chemii cząsteczki D i L nazywamy enancjomerami danego związku. Dziś wiemy, że DNA, które zawiera kod genetyczny wszystkich organizmów, ma strukturę helisy prawoskrętnej⁵. Kwasy nukleinowe, z których DNA jest zbudowane, składają się wyłącznie z D-deoksycukrów. Skrobia i celuloza zbudowane są natomiast z cząsteczek D-glukozy. Gdy komórka umiera, to zgod-

⁵ Kwas deoksyrybonukleinowy, oprócz powszechnie występujących w przyrodzie form prawoskrętnych A-DNA i B-DNA, sporadycznie może występować w postaci zygakowatej helisy lewoskrętnej, zwanej Z-DNA.

nie z zasadami termodynamiki, cząsteczki, z których jest zbudowana, ulegają racemizacji. Dzięki temu, badając stopień racemizacji DNA, jesteśmy w stanie określić wiek komórek sprzed 40 000 lat i to znacznie dokładniej niż tradycyjną metodą opartą na oznaczaniu zawartości węgla ^{14}C . Według Pasteura przewaga jednej formy oznacza życie, racemizacja – śmierć!

Dlaczego Natura, mając do wyboru cząsteczki „lewe” i „prawe”, wykorzystuje tylko jedne enancjomery związków, a prawie nigdy obydwie? Być może wynika to z oszczędności. Gdybyśmy zsyntezowali peptyd o określonej sekwencji, złożony tylko z dziesięciu reszt aminokwasowych, wykorzystując enancjomery zarówno D, jak i L, moglibyśmy otrzymać aż 2^{10} różnych peptydów, a wiele z nich mogłoby mieć różne działanie fizjologiczne. Wybierając natomiast do syntezy wyłącznie L-aminokwasy, otrzymamy jeden peptyd o określonej konfiguracji i właściwościach.

Czy są jednak jakieś przesłanki, by sądzić, iż Natura zdecydowała się wykorzystywać np. do syntezy białek głównie L-aminokwasy, a nie ich enancjomery? Z poprzednich rozważań wynika, że świat odbity w lustrze nie jest izoenergetyczny z naszym, tzn. nie jest równie prawdopodobny. Czyżby zatem Natura wybrała trwalszą wersję naszej rzeczywistości? Od niedawna wiemy, iż łańcuchy zbudowane z L-aminokwasów są trwalsze od ich analogów zbudowanych z D-aminokwasów. Z obliczeń *ab initio* dla struktury α i β dwóch regularnych konformacji peptydów wynika, iż różnica ta jest niewielka i wynosi 10^{-14} J/mol, czyli w warunkach równowagi enancjomer L stanowi 0,0000000000000001% ogólnej mieszaniny. Czy tak minimalna różnica energii mogła jednak zdecydować o tym, że jesteśmy zbudowani z białek zawierających wyłącznie L-aminokwasy?

PIES ZJADA PSA

Aby odpowiedzieć sobie na pytanie postawione na końcu poprzedniego rozdziału, musimy odpowiedzieć sobie na pytanie, jak mogło wyglądać życie u jego zarania. Najprostsze koncepcje zakładają, że pierwotny organizm powinien metabolizować cząsteczki chemiczne, reprodukuować się oraz powinien być zdolny do mutacji [9]. Jako integralny układ powinien on wymieniać ze środowiskiem pewne składniki budowlane i energetyczne. Niezależnie od budowy chemicznej pierwotnego organizmu zakłada się, iż początkowo mógł być zbudowany z obydwu enancjomerów, później jednak na drodze ewolucji nastąpił wybór określonego „prawego” lub „lewego” enancjomeru. W efekcie wszystkie żyjące współcześnie organizmy są zbudowane z tego samego zestawu dwudziestu aminokwasów. Wybór określonego enancjomeru mógł nastąpić na skutek losowej fluktuacji lub pod wpływem czynników fizycznych preferujących określoną strukturę. Losową fluktuacją mógł być zwykły zbieg okoliczności, który zdecydował o chwilowej przewadze jednego enancjomeru. Takiej fluktuacji,

niestety, nie jesteśmy w stanie przewidzieć, potrafimy jedynie określić prawdopodobieństwo jej zajścia. Sceptycy tej teorii obrazują ją tak: gdy Bóg tworzył świat, grał z Szatanem w kości. Gdy wygrywał Szatan, Bóg tworzył „lewe” enancjomery, kiedy wygrywał Bóg – powstawały „prawe”.

Znacznie ciekawsze z naukowego punktu widzenia są koncepcje zakładające, że istnieje jakiś czynnik fizyczny preferujący określone formy enancjomeryczne. Obecnie lansowanych jest kilka teorii:

– indukcji (autokatalizy): jeżeli do środowiska wprowadzimy nadmiar chociaż jednej substancji chiralnej, to całe środowisko stanie się chiralne. Przykładowo, jeżeli do nasyconego roztworu danej substancji mogącej krystalizować w formie „lewej” lub „prawej” wprowadzimy zarodki „lewych” kryształów, to naruszamy tym samym równowagę w roztworze i w efekcie większość powstałych kryształów będzie „lewych”. Jeżeli będzie to możliwe, zaczną one oddziaływać z innymi substancjami, narzucając określoną ich chiralność. Kryształem takim mógł być kwarc, niektóre publikacje bowiem sugerują nadmiar od około 0,5% do 1,4% form enancjomerycznych kwarcu o prawoskrętnej helisie krzemotlenkowej [10]. Otwartym zagadnieniem pozostaje, czy powstanie chiralnego środowiska było koniecznym prerekwizytem powstania życia, czy jego konsekwencją. Odpowiedzi (przynajmniej pośredniej) na to pytanie możemy spodziewać się już na początku przyszłego wieku, w zależności od tego, czy zostanie potwierdzone istnienie przewagi określonych form chiralnych poza naszą planetą [11, 12];

– przewagi określonego enancjomery w określonych warunkach fizycznych: przykładem tutaj może być synteza DOPA w warunkach homogennej katalizy Wilkinsona [13]. Czynnikiem takim mogło być również spolaryzowane światło katalizujące w niektórych reakcjach powstawanie określonego enancjomery [14];

– model Franka, ogłoszony w 1953 r. przez Sir Frederica Charlesa Franka z Uniwersytetu w Bristolu. Oparty był on na założeniu konkurencji między formami, pomiędzy którymi równowaga jest niestabilna. Jeżeli zaistnieje jakiś czynnik (jak choćby fluktuacja losowa) zaburzający symetrię, to układ spontanicznie przejdzie w stan asymetryczny, w którym może dojść do całkowitej dominacji jednej formy;

– *dog eats dog*, bez wątpienia jedna z najbardziej modnych teorii ewolucji, zakładająca, że jeden organizm zjadał drugi. Istnieje wiele różnych odmian tej teorii. My dla potrzeb tego artykułu zmodyfikujmy ją nieco i założmy, że: 1) jeżeli organizm „lewy” zetknie się z „prawym”, stają się one achiralne, czyli „obojętne”, 2) jeżeli organizm „obojętny” zetknie się z „lewym” lub „prawym”, to staje się on odpowiednio „lewy” lub „prawy”. Prowadząc symulację komputerową dla tak zdefiniowanego układu możemy powiedzieć, iż jeżeli na początku chociaż w minimalnym stopniu przeważała jedna forma, to po odpowiednio długim czasie symulacji wszystkie osobniki będą jednego „gatunku”. Różnica ta może być nawet rzędu 0,0000000000001% dla odpowiednio licznej populacji!

Czy któryś z tych czynników zdecydował o preferencji przez Naturę określonych enancjomerów? Tego jeszcze nie wiemy, możemy natomiast przypuszczać, co legło u podstaw powstania chiralnego życia.

ALICJA PO DRUGIEJ STRONIE LUSTRA

Wróćmy do pytania postawionego na początku artykułu. Jaki byłby świat Alicji, która przeszła na drugą stronę lustra, tzn. gdyby wszystko co „prawe” zamienić na „lewe”?

Gdybyśmy sporządzili roztwór cukru w wodzie i zmierzili zmianę kąta płaszczyzny polaryzacji światła i gdyby Alicja w swoim świecie przygotowała taki sam roztwór „swojego” cukru i zmierzyła jego skręcalność, otrzymałaby wynik (co do wartości bezwzględnej) o około 10^{-5} stopnia inny od naszego. Oznacza to, że odbicie lustrzane nie daje nam enancjomeru o takiej samej energii, jak zwykle się powszechnie sądzić.

Za tę różnicę odpowiedzialne są m.in. oddziaływania słabe, łamiące symetrię zwierciadlaną. Według współczesnej fizyki kwantowej bowiem neutrino i antyneutrino, chociaż chiralne, nie mają swych „lustrzanych” odpowiedników. Także elektrony poruszające się po orbitach atomowych nie mogą zmienić swoich obrotów na kierunek zabroniony! Zjawisko to, jak wcześniej wspomniano, znane jest w nauce pod nazwą łamania symetrii zwierciadlanej lub niezachowania parzystości.

Cóż, świat tytułowej bohaterki książki *Alicja po drugiej stronie lustra* [15] nawet gdyby mógł istnieć, w zwykłym lustrze nie byłby „idealnym” odbiciem naszego świata, zbudowany byłby bowiem z takich samych neutrin i antyneutrin. Elektrony krążyłyby w tę samą stronę. Zatem prawa w naszym świecie i w lustrze nie byłyby takie same.

Słynne twierdzenie *CPT* wyrażające głęboką symetrię. Natury mówi, że mimo iż poszczególne symetrie (sprzężenia ładunkowego C^6 , zwierciadlana – parzystości P , odwrócenia czasu T^7) mogą być pojedynczo łamane, to ich złożenie *CPT* jest zawsze symetrią ścisłą!

W celu stworzenia świata będącego idealnym „odbiciem” naszego świata, musielibyśmy zatem połączyć nasze zwierciadło z wehikułem czasu i pozmienić wszystkie ładunki na przeciwne.

⁶ Symetria sprzężonego ładunku wymaga niezmienności praw fizyki względem operacji C , a więc jeżeli zmienimy ładunki wszystkich cząstek na przeciwne, to procesy powinny przebiegać tak samo jak w wyjściowym układzie.

⁷ Symetria odwrócenia czasu wymaga niezmienności praw fizyki względem operacji odwrócenia czasu. Zrozumienie symetrii czasu ma nie tylko głęboki sens fizyczny, ale także filozoficzny. Jeżeli przykładowo w jakimś układzie potrafilibyśmy cofnąć czas, a następnie określić, czy powróci on do stanu poprzedniego, wiedzielibyśmy, czy nasze życie jest zdeterminowane, a tym samym czy można przepowiedzieć przyszłość.

Czymże zatem jest naprawdę enancjomer? W naszym świecie atomy są chiralne, bo zbudowane są z chiralnych fragmentów. Co więcej, ich formy enancjomorficzne nie istnieją. Zatem wszystkie cząsteczki chemiczne zbudowane są z jednych tylko enancjomorficznych struktur atomowych. Po odbiciu w lustrze zmieni się układ atomów na enancjomorficzny, ale poszczególne chiralne elementy struktury pozostaną te same. To tak, jakbyśmy z lewych rękawiczek ułożyli lewą i prawą spiralę. Układ obiektów jest w tym wypadku odbiciem lustrzanym, ale same obiekty nie. Tak naprawdę więc są to struktury diastereomorficzne, a więc o różnej trwałości. L-aminokwasy i D-cukry, cząsteczki, z których jesteśmy zbudowani, są trwalsze niż odpowiadające im D-aminokwasy i L-cukry. Możemy więc powiedzieć, że na Alicję po drugiej stronie lustra będą czekać nie tylko niespodzianki wynikłe z zamiany przedmiotów „lewych” i „prawych”.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Lederman, D. Teresi, *Boska Cząstka. Jeśli Wszechświat jest odpowiedzią, jakie jest pytanie?*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1996.
- [2] K. Kelvin, *Baltimore Lectures*, London 1883 i 1884, C. J. Clay and Sons 1904.
- [3] Zob. prace w numerze specjalnym „Tetrahedron” 1974, 30, poświęconym odkryciu chiralności w chemii.
- [4] R. Gancarz, *Dyssymetria cząsteczki i co z tego wynika*, Wyd. „Leopoldinum” Fundacja dla Uniwersytetu Wrocławskiego 1993, 93.
- [5] Q. Ho-Kim, N. Kumar, C.-S. Lam, *Wstęp do fizyki współczesnej*, Stowarzyszenie Symetria i Właściwości Strukturalne, Poznań 1995.
- [6] A. Szymacha, *Encyklopedia fizyki współczesnej – oddziaływania słabe*, PWN, Warszawa 1983, 158.
- [7] M. A. Bouchiat, L. Pottier, *Scientific American*, June 1984.
- [8] D. K. Kondepudi, *ibid.*, January 1990, 108
- [9] P. Kafarski, B. Lejczak, *Chemia bioorganiczna*, PWN, Warszawa 1994.
- [10] C. Palache, C. Hurlbut, *Dana's System of Mineralogy*, 3, Wiley, N. Y. 1962.
- [11] M. H. Engel, S. A. Macko, *Nature* 1997, 386, 265.
- [12] A. J. MacDermott, G. E. Tranter, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 1, 163.
- [13] D. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 10.
- [14] J. H. Brewster, *J. Chem. Educ.*, Aug. 1980, 63, 667.
- [15] L. Carroll, *Through the looking-glass and what Alice found there*, 1862.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 listopada 1997

**JAKIE WŁASNOŚCI
CZĄSTECZEK DWUATOMOWYCH
MOŻNA WYZNACZYĆ Z WIDM
WIBRACYJNO-ROTACYJNYCH?**

**WHICH PROPERTIES
OF DIATOMIC MOLECULES
CAN BE DETERMINED
FROM VIBRATION-ROTATIONAL SPECTRA?**

Marcin Molski

*Zakład Chemii Teoretycznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

Wstęp

Teoretyczny opis widm niskorozdzielonych

Teoretyczny opis widm wysokorozdzielonych

Własności elektromagnetyczne cząsteczek

Podatność deformacyjna cząsteczek

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

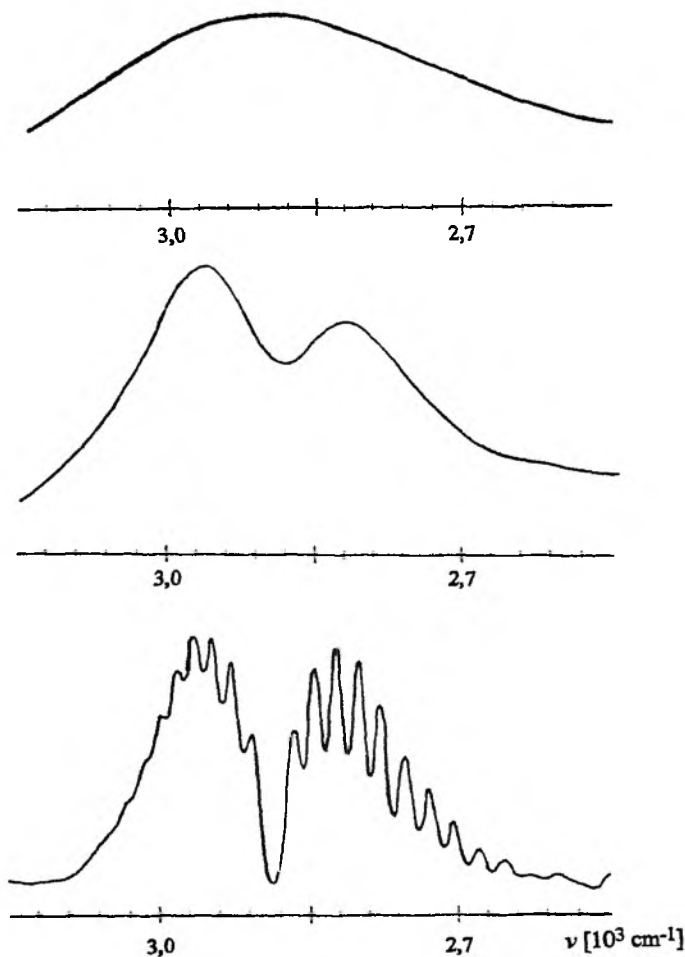
ABSTRACT

Highly resolved vibration-rotational spectra of diatomic molecules are a source of important information about their internal structure and physical properties including mechanical, extra-mechanical and electromagnetic properties. The mechanical effects are considered in terms of Born–Oppenheimer internuclear potential whereas extra mechanical properties constitute adiabatic and nonadiabatic effects. Electromagnetic properties of a molecule include dipole moment, electric polarity and rotational g -factor connected with molecular magnetisability. In this review we discuss a possibility to determine from the spectra not only the aforementioned properties but also a molecular susceptibility to rotational deformation caused by the centrifugal force. The theoretical considerations are illustrated by the analysis of highly resolved spectrum of the seven isotopomers of GeS including $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$, $^{74}\text{Ge}^{33}\text{S}$ and $^{74}\text{Ge}^{34}\text{S}$, allowing us to determine the dipole moment, electric polarity and the rotational g -factor of this molecule.

WSTĘP

Promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni, oddziaływając z cząsteczką, uaktywnia rotacyjne i wibracyjne stopnie swobody. Ponieważ energia rotacyjno-wibracyjna (rowibracyjna) jest skwantowana, przejścia pomiędzy dozwolonymi stanami energetycznymi $E_{v,J}^n$ związane są z absorpcją lub emisją promieniowania o dyskretnych wartościach długości fali λ i częstotliwości ν . W wypadku cząsteczek dwuatomowych efekt ten opisany jest ilościowo relacją

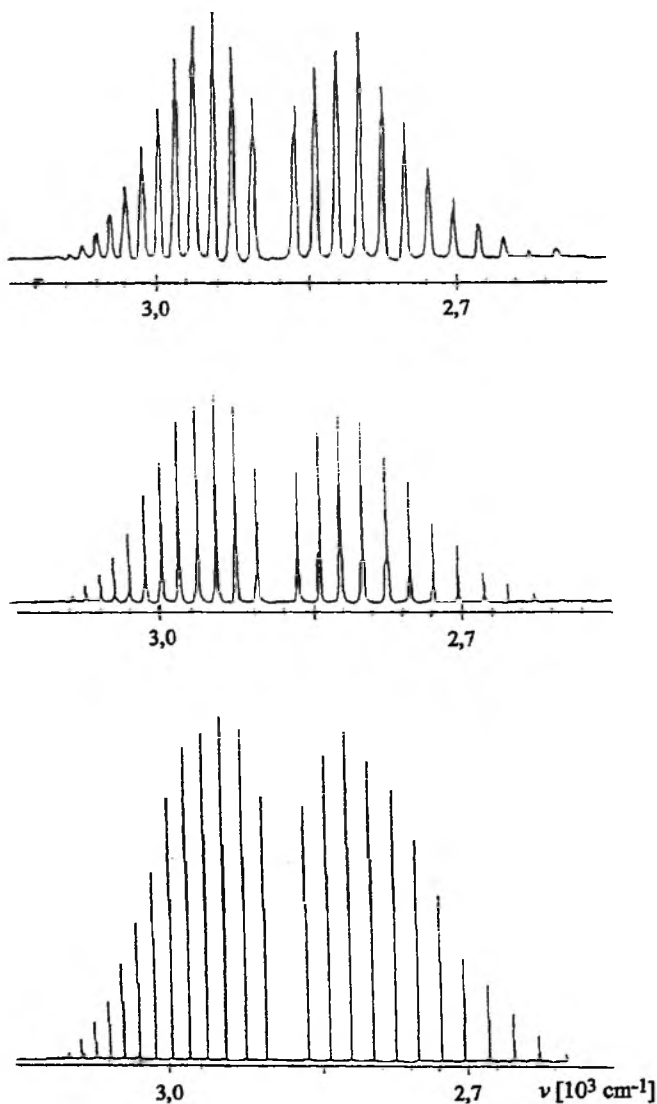
$$E_{v',J'}^n - E_{v'',J''}^n = h\nu = hc/\lambda, \quad (1)$$



Rys. 1 Struktura rotacyjna przejścia podstawowego $\nu = 0 \rightarrow 1$ HCl (mieszanina $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$) mierzona przy zdolności rozdzielczej spektrometru 256, 64 i 16 cm^{-1} [32]. Widma mierzono w temperaturze 296 K pod ciśnieniem $1,6 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

w której c jest prędkością światła; v, J, v', J' określają liczby kwantowe wibracji rotacji odpowiednio w stanie podstawowym i wzbudzonym, indeks n natomiast charakteryzuje stan elektronowy, w którym nastąpiło wzbudzenie rowibracyjne.

W zależności od zdolności rozdzielczej stosowanych spektrometrów, zaabsorbowane (wyemitowane) przez substancję światło tworzy układ pasm (widmo niskorozdzielone) lub prążków (widmo wysokorozdzielone) o zmiennej intensywności, nazywany widmem absorpcyjnym (emisyjnym) cząsteczki. Na



Rys. 2. Struktura rotacyjna przejścia podstawowego $v = 0 \rightarrow 1$ HCl mierzona przy rozdzielczej spektrometru 4, 1 i $0,0625 \text{ cm}^{-1}$ [32]. Widma mierzone w temperaturze 296 K pod ciśnieniem $1,6 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, i $1,6 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (widmo trzecie)

rys. 1 i 2 przedstawiono fragment widma rowibracyjnego HCl mierzonego przy wzrastającej zdolności rozdzielczej spektrometru.

O ile na początku lat 70. spektrometry rejestrujące widmo w podczerwieni miały zdolność rozdzielczą rzędu kilku cm^{-1} i pozwalały na pomiar widma w obszarze $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, o tyle wprowadzone w końcu lat 70. spektrometry interferencyjne z fourierowskim rozkładem widma oraz spektrometry bazujące na diodach laserowych pozwalają na pomiar widma w obszarze $10\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością rzędu $10^{-3}\text{--}10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ [1]. Widma rowibracyjne otrzymane z tak dużą precyzją stały się źródłem ważnych informacji dotyczących stanów wewnętrznych cząsteczek i tym samym spowodowały istotną rewizję poglądów dotyczących ich wewnętrznej struktury [1–8].

Głównym celem niniejszej pracy jest:

- 1) przedstawienie najważniejszych modeli teoretycznych stosowanych do opisu stanów rowibracyjnych układów dwuatomowych,
- 2) omówienie ich związków z rozdzielczością badanych widm,
- 3) omówienie własności cząsteczek dwuatomowych, które można wyznaczyć z widm rowibracyjnych,
- 4) zaprezentowanie metody określania dynamicznej konfiguracji równowagowej rowibracyjnych układów dwuatomowych.

TEORETYCZNY OPIS WIDM NISKOROZDZIELONYCH

Teoretyczna analiza ilościowa widm rowibracyjnych cząsteczek dwuatomowych opiera się na relacji (1), w której $E_{v,J}^n$ określa wartości własne kwantowomechanicznego równania Schrödingera [9]

$$\hat{H}\Psi_{v,J}^n = E_{v,J}^n \Psi_{v,J}^n, \quad (2)$$

w którym $\Psi_{v,J}^n$ jest funkcją falową stanu o energii $E_{v,J}^n$, \hat{H} natomiast jest operatorem Hamiltona cząsteczki składającej się z jąder o masach m_1 i m_2 oraz N elektronów o masie m_e

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{s=N+1}^{N+2} \frac{1}{m_s} \nabla_s^2 \right) + V(\vec{R}_s, \vec{r}_i), \quad (3)$$

$$V(\vec{R}_s, \vec{r}_i) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^N \frac{Z_s e^2}{|\vec{R}_s - \vec{r}_i|}. \quad (4)$$

W tych równaniach $V(\vec{R}_s, \vec{r}_i)$ oznacza energię potencjalną oddziaływań odpychających i przyciągających jąder i elektronów, natomiast ∇_i i ∇_s są operatorami różniczkowymi zapisanymi w elektronowych i jądrowych współrzędnych kartezjańskich.

W celu rozwiązania równania (2) przedstawiamy funkcję falową $\Psi(\vec{R}_s, \vec{r}_i)$ jako iloczyn funkcji elektronowej $\phi(\vec{R}_s, \vec{r}_i)$ oraz jądrowej $\psi(\vec{R}_s)$

$$\Psi(\vec{R}_s, \vec{r}_i) = \phi(\vec{R}_s, \vec{r}_i)\psi(\vec{R}_s). \quad (5)$$

Podstawienie funkcji (5) do równania (2) z hamiltonianem (3) oraz zaniedbanie członów

$$\psi(\vec{R}_s) \sum_{s=N+1}^{N+2} \frac{\hbar^2}{2m_s} \nabla_s^2 \phi(\vec{R}_s, \vec{r}_i), \quad (6)$$

$$\sum_{s=N+1}^{N+2} \frac{\hbar^2}{2m_s} \nabla_s \psi(\vec{R}_s) \nabla_s \phi(\vec{R}_s, \vec{r}_i), \quad (7)$$

sprzęgających stany elektronowe z jądrowymi, prowadzi do separacji Borna-Oppenheimera (BO) [9]. Otrzymujemy wówczas układ dwóch równań falowych

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\vec{R}_s, \vec{r}_i) - E^n(\vec{R}_s) \right] \phi(\vec{R}_s, \vec{r}_i) = 0, \quad (8)$$

$$\left[-\sum_{k=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_s} \nabla_s^2 + E^n(\vec{R}_s) - E_{vJ}^n \right] \psi(\vec{R}_s) = 0, \quad (9)$$

z których pierwsze określa energię elektronową cząsteczki dla wybranego położenia jąder opisanego wektorami R_s , drugie natomiast energię rowibracyjną cząsteczki w n -tym stanie elektronowym. Wartość własna $E^n(\vec{R}_s)$ równania elektronowego obliczona dla danego położenia jąder \vec{R}_s w n -tym stanie elektronowym określa energię potencjalną BO $V(\vec{R}_s)$ dla równania jądrowego (9). Można ją obliczyć, rozwiązując równanie elektronowe (8) metodami przybliżonymi lub rozwijając $E^n(\vec{R}_s)$ w szereg potęgowy

$$E^n(x) = E^n(x=0) + \left(\frac{dE^n(x)}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E^n(x)}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots \quad (10)$$

dla zmiennej jądrowej względnej

$$x = \begin{cases} (R - R_0)/R_0 & \text{a)} \\ (R - R_0)/R & \text{b)} \\ 2(R - R_0)/(R + R_0) & \text{c)} \end{cases} \quad (11)$$

a następnie dopasowując stałe parametry rozwinięcia z widma rowibracyjnego. W tych równaniach $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$, a R_0 oznacza odległość (konfigurację) równowagową jąder. Rozwinięcie (10) przedstawia się zwykle w formie [16]

$$V(R) = c_0 x^2 \left(1 + \sum_{i=1}^N c_i x^i \right), \quad (12)$$

która, w zależności od zastosowanej zmiennej x , nosi nazwę rozwinięcia a) Dunhama [10], b) Simonsa-Parra-Finlana [11] lub c) Ogilviego [12].

Równanie (9), wyrażone we współrzędnych sferycznych R, θ, ϕ i całkowane po funkcjach sferycznych zależnych od θ, ϕ , transformuje się do równania radialnego [9]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dR^2} + \hbar^2 \frac{J(J+1)}{2mR^2} + V(R) - E_{vJ}^n \right] \psi_{vJ}(R) = 0, \quad (13)$$

gdzie $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ jest masą zredukowaną jąder.

Wartości własne równania (13), określające energię rowibracyjną cząsteczki dwuatomowej, oblicza się, rozwijając potencjał efektywny

$$V_J(R) = \hbar^2 \frac{J(J+1)}{2mR^2} + V(R) \quad (14)$$

w szereg względem zmiennej Dunhama $x = (R - R_0)/R_0$, a następnie stosując metodę wariacyjną [13], perturbacyjną [14], teoremat hiperwiralny [15] lub semiklasyczną metodę Dunhama [10]. W ostatnich dwóch przypadkach otrzymuje się energię rowibracyjną cząsteczki

$$E_{vJ} = \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N Y_{kl} (v+1/2)^k J^l (J+1)^l, \quad (15)$$

w której parametry $Y_{kl}(R_0, c_i)$ zależą od R_0 oraz od współczynników c_i rozwinięcia potencjalnego (12). Ponieważ parametry Y_{kl} zależą również od masy zredukowanej jąder, równania (15) nie można stosować do jednoczesnej reprodukcji widm kilku izotopomerów danej cząsteczki. W takim wypadku wykorzystujemy równanie [16]:

$$E_{vJ} = \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N m^{-(k+2l)/2} U_{kl} (v+1/2)^k J^l (J+1)^l, \quad (16)$$

w którym parametry U_{kl} nie zależą od masy jąder.

Równania (1) oraz (16) stanowią podstawę teoretycznej analizy widm niekorozdzielonych [16], która polega na dopasowaniu z widma parametrów U_{kl} , a następnie obliczeniu z nich R_0 i c_i , lub na bezpośrednim dopasowaniu parametrów R_0 i c_i . Obliczenia pokazują, że drugie podejście jest bardziej efektywne, umożliwia bowiem reprodukcję widm rowibracyjnych przy zastosowaniu mniejszej liczby parametrów potencjalnych [17].

Opisana procedura umożliwia określenie z widm rowibracyjnych konfiguracji równowagowej cząsteczki R_0 oraz parametrów potencjalnych c_i decydujących o dynamice wibracyjnej jąder. Ponieważ wielkości te otrzymano z równania na energię (16), wyprowadzonego przy zaniedbaniu sprzężenia ruchu elektronów i jąder, określa się je mianem konfiguracji równowagowej BO oraz parametrów potencjalnych BO.

TEORETYCZNY OPIS WIDM WYSOKOROZDZIELONYCH

Próby zastosowania równania (16) do ilościowej analizy widm wysokorozdzielonych nie powiodły się [17–19]; widm takich cząsteczek, jak GeS, LiH, GaH, InCl, TlCl, AgCl, NaH nie można było zreprodukować z dokładnością do błędu eksperymentalnego. W wypadku reprodukcji widma jednego izotopomeru otrzymywano różne wartości parametrów potencjalnych i odległości równowagowej, świadczących o łamaniu przybliżenia BO [20]. Tab. 1 przedstawia przykładowe wyniki obliczeń dla pięciu izotopomerów GeS przy za-

Tabela 1. Parametry Borna–Oppenheimera dla izotopomerów GeS

| | $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$ | $^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$ | $^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$ | $^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$ | $^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$ |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| R_0 | 2,012085672(79) | 2,01208617(12) | 2,01208527(15) | 2,01208443(12) | 2,01208580(12) |
| c_0 | 441915,27(27) | 441916,37(38) | 441915,90(50) | 441916,23(61) | 441916,37(37) |
| c_1 | -2,059953(40) | -2,059965(71) | -2,06005(50) | -2,06037(17) | -2,060031(70) |
| c_2 | 1,93755(23) | 1,93739(31) | 1,93721(59) | 1,93894(82) | 1,93738(29) |
| c_3 | -1,0343(54) | -1,043(13) | -1,020(22) | -0,967(25) | -1,023(11) |
| c_4 | -0,178(33) | 0,114(70) | -0,20(14) | -0,57(15) | -0,209(61) |
| δ | 0,8236 | 0,8975 | 1,0120 | 1,0810 | 0,9023 |
| N | 163 | 134 | 107 | 103 | 147 |

W tabeli R_0 jest wyrażone w \AA , c_0 w cm^{-1} , pozostałe parametry są bezwymiarowe. N oznacza liczbę analizowanych linii spektralnych, δ natomiast znormalizowane odchylenie standardowe [33]. W nawiasach podano błąd ostatnich cyfr znaczących.

stosowaniu rozwinięcia potencjału ze zmienną Ogilviego. Widma wysokorozdzielone wymagają zatem uwzględnienia w opisie efektu sprzęgania ruchów elektronowych i jądrowych reprezentowanego przez człony (6) oraz (7), w formie tzw. poprawek adiabatycznych i nieadiabatycznych.

Radialne równanie falowe uwzględniające takie poprawki wyprowadzili Herman i Asgharian w 1966 r.; ma ono następującą postać [21]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dR} [1 + \beta(R)] \frac{d}{dR} + U_J(R) - E_{vJ}^n \right\} \psi_{vJ}(R) = 0, \quad (17)$$

$$U_J(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)[1 + \alpha(R)]}{2mR^2} + V(R) + V'(R). \quad (18)$$

W tym równaniu $V'(R)$ określa poprawkę adiabatyczną, $\alpha(R)$ i $\beta(R)$ natomiast są poprawkami nieadiabatycznymi wynikającymi ze sprzęgania orbitalnego ruchu elektronów z ruchem rotacyjnym i wibracyjnym jąder.

Poprawki adiabatyczne i nieadiabatyczne dla ustalonego położenia jąder można obliczyć z równań (6) i (7) metodami numerycznymi, znając postać elektronowej funkcji falowej w przybliżeniu BO. Drugą możliwością to rozwinięcie funkcji $V'(R)$, $\alpha(R)$ i $\beta(R)$ w szereg względem jądrowej zmiennej x

danej równaniem (11):

$$V'(R) = m_e \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^2 u_i^k m_k^{-1} x^i, \quad (19)$$

$$\alpha(R) = m_e \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^2 t_i^k m_k^{-1} x^i, \quad (20)$$

$$\beta(R) = m_e \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^2 s_i^k m_k^{-1} x^i, \quad (21)$$

a następnie rozwiązanie równania (17) metodami przybliżonymi. W wypadku metody opartej na teoremacie hiperwiralnym wartości własne przyjmują postać [22]:

$$E_{v,J}^n = \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \sum_{s=1}^2 (Y_{kl} + Z_{kl}^{r,s} + Z_{kl}^{v,s}) (v + 1/2)^k [J(J+1)]^l. \quad (22)$$

W tym równaniu Y_{kl} oznaczają współczynniki Dunhama otrzymane w przybliżeniu BO – zależą one tylko od R_0 oraz c_i – natomiast $Z_{kl}^{r,s(1)(2)}$ i $Z_{kl}^{v,s(1)(2)}$ przedstawiają adiabatyczne i nieadiabatyczne rotacyjne i wibracyjne poprawki do energii BO. Zależą one od parametrów u_i , t_i , s_i .

Wartości własne (22) oraz równanie (1) tworzą bazę dla teoretycznej analizy widm wysokorozdzielonych. Umożliwia ona wyznaczenie z widm rowibracyjnych nie tylko parametrów R_0 , c_i , ale również parametrów u_i , t_i , s_i określających poprawki adiabatyczne i nieadiabatyczne w formie rozwinięć (19)–(21). Tab. 2 prezentuje wyniki obliczeń dla GeS przy zastosowaniu rozwinięcia funk-

Tabela 2. Masowo niezależne parametry radialne GeS $X^1\Sigma^+$ wyznaczone z 727 linii widmowych siedmiu izotopomerów

| i | c_i | t_i^{Ge} | t_i^{S} |
|-------|---------------|-------------------|------------------|
| 0 | 441897,12(82) | -1,42(13) | -1,848(80) |
| 1 | -2,059934(30) | | |
| 2 | 1,93738(14) | | |
| 3 | -1,0241(45) | | |
| 4 | -0,237(27) | | |
| R_0 | 2,0120431(18) | | |

Znormalizowane odchylenie standardowe dopasowania wyniosło $\delta = 0,9431$, odchylenie standardowe $\sigma = 0,000136 \text{ cm}^{-1}$.

cji radialnych w szereg względem zmiennej Ogilviego $x = 2(R - R_0)/(R + R_0)$. Analizowano 727 linii widmowych siedmiu izotopomerów GeS, obejmujących 654 linie pięciu izotopomerów z tab. 1 oraz dodatkowo 73 linie dwóch izotopo-

merów $^{74}\text{Ge}^{33}\text{S}$ i $^{74}\text{Ge}^{34}\text{S}$; widmo w podczerwieni wyznaczono z dokładnością eksperymentalną $0,0006 \text{ cm}^{-1}$ [23–28]. Przejścia rowibracyjne obejmowały zmiany liczby kwantowej wibracji $0 \leq v \leq 7$ i rotacji $0 \leq J \leq 111$.

WŁASNOŚCI ELEKTROMAGNETYCZNE CZĄSTECZEK

Własności elektryczne i magnetyczne cząsteczek reprezentowane są przez:

1) moment dipolowy μ oraz polaryzację elektryczną cząsteczki $^+\text{AB}^-$; są one konsekwencją niesymetrycznego rozkładu ładunków elektrycznych elektronów i jąder;

2) moment magnetyczny, generowany orbitalnym ruchem elektronów oraz rotacją cząsteczki (elektronów i jąder) jako całości.

Moment magnetyczny jest wprost proporcjonalny do momentu pędu cząsteczki; stała proporcjonalności wyrażona w jednostkach magnetonu jądrowego nosi nazwę czynnika Landego g_J .

Zarówno moment dipolowy $\mu(R)$, jak i czynnik Landego $g_J(R)$ zależą od nieadiabatycznych parametrów rotacyjnych $t_i^{1(2)}$ oraz od chwilowego położenia jąder R . W wypadku spolaryzowanych cząsteczek heterojądrowych $^+\text{AB}^-$ dane są one wzorami

$$\mu(R) = (eR/2) \sum_{i=0}^N (t_i^1 - t_i^2) x^i, \quad (23)$$

$$g_J(R) = m_p \sum_{i=0}^N \sum_{s=1}^2 t_i^s m_s^{-1} x^i, \quad (24)$$

w których m_p oznacza masę protonu, natomiast e jest ładunkiem elementarnym. Gdy cząsteczka ma stały moment dipolowy μ_0 oraz czynnik Landego g_0 , wzory te redukują się do prostszej postaci

$$\mu_0 = eR_0(t_0^1 - t_0^2)/2, \quad (25)$$

$$g_0 = m_p(t_0^1/m^1 + t_0^2/m^2), \quad (26)$$

natomiast polarność cząsteczki zdeterminowana jest wartością parametrów $t_0^{1(2)}$

$$t_0^1 > t_0^2 \Rightarrow ^+\text{A}^-\text{B}, \quad (27)$$

$$t_0^1 < t_0^2 \Rightarrow ^-\text{A}^+\text{B}. \quad (28)$$

Równania (23)–(26) stanowią podstawę procedury wyznaczania z widma rowibracyjnego momentu dipolowego, polarności cząsteczki oraz czynnika Landego. Jest interesujące, że powyższe wielkości można wyznaczyć bez stosowania zewnętrznych pól elektromagnetycznych oraz efektów Starka i Zeemana [29]. Wyniki obliczeń teoretycznych momentu dipolowego i czynnika Landego dla GeS oraz wartości uzyskane eksperymentalnie pokazuje tab. 3. Ponieważ $t_0^{6e} > t_0^8$, polaryzacja ładunku cząsteczki jest następująca: $^+\text{Ge}^-\text{S}$.

Tabela 3. Moment dipolowy μ_0 i czynnik Landego g_0 dla $^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$

| Wartość | μ_0 | g_0 |
|-----------------|------------------------------|--------------|
| Teoretyczna | $6,94(77) \cdot 10^{-30}$ Cm | -0,0781(43) |
| Eksperymentalna | $6,67(20) \cdot 10^{-30}$ Cm | -0,06828(11) |

Wartości eksperymentalne μ_0 i g_0 pochodzą z prac [24] i [34].

PODATNOŚĆ DEFORMACYJNA CZĄSTECZEK

Jak już wspomniano, wartości własne równań (13) oraz (17), określające energię rowibracyjną cząsteczki dwuatomowej, oblicza się rozwijając w szereg względem zmiennej Dunhama $x = (R - R_0)/R_0$ potencjał efektywny (14) lub jego odpowiednik pojawiający się w równaniu (17), a następnie stosuje się jedną z metod przybliżonych. Procedura ta wydaje się poprawna tylko w opisie układów, dla których wibracyjne przemieszczenia jąder mają miejsce w otoczeniu konfiguracji równowagowej BO R_0 [30]. W wypadku gdy cząsteczka dodatkowo rotuje, pojawia się deformacyjny efekt siły odśrodkowej generujący zmianę konfiguracji równowagowej $R_0 \rightarrow R_J$. Wielkość przemieszczenia deformacyjnego określa dynamiczna równowaga siły odśrodkowej (zależnej od momentu pędu, a więc od kwantowej liczby rotacji J) i kompensującej siły potencjalnej. W konsekwencji w układach rowibracyjnych przemieszczenia jąder następują w otoczeniu dynamicznej konfiguracji równowagowej R_J , sugerując możliwość wprowadzenia zmodyfikowanej procedury rozwiązania rowibracyjnego równania Schrödingera [29]. Polega ona na rozwinięciu potencjału efektywnego (18) w szereg względem zmiennej

$$\eta = (R - R_J)/R_J, \quad (29)$$

w której R_J jest określone z warunku minimum (równowaga sił) dla potencjału $U_J(R)$

$$\left(\frac{dU_J(R)}{dR} \right)_{R=R_J} = 0, \quad (30)$$

a następnie zastosowanie jednej z przybliżonych procedur rozwiązywania równania falowego (17). Stosując metodę Dunhama [10], otrzymujemy wartości własne w formie [29]

$$E_{vJ} = b_0^J + \sum_{k=0}^N \mathcal{Y}_{k0} (v + 1/2)^k. \quad (31)$$

W równaniu tym, \mathcal{Y}_{k_0} oznaczają wibracyjne współczynniki Dunhama, w których $\{R_0, c_i\}$ zastąpiono wielkościami $\{R_J, c_i^J\}$, natomiast

$$b_0^J = U_J(R = R_J), \quad (32)$$

$$c_0^J = \left[\frac{d^2 U_J(R)}{dR^2} \right]_{R=R_J}, \quad (33)$$

$$c_{i>0}^J = \left[\frac{d^{i+2} U_J(R)}{dR^{i+2}} \right]_{R=R_J} / c_0^J. \quad (34)$$

Wartości własne energii (31) oraz równanie (30) można wykorzystać nie tylko do wyznaczania z widma parametrów $R_0, c_i, u_i^{1(2)}, l_i^{1(2)}, s_i^{1(2)}$, ale również dynamicznej konfiguracji równowagowej R_J dla każdej liczby kwantowej rotacji J . Wartość $R_{J=1}$ w stanie rotacyjnym $J = 1$ można zastosować do określenia podatności cząsteczki na deformację odśrodkową. W tym celu wprowadzamy [29] bezwymiarowy parametr deformacyjny $\xi = (R_J - R_0)/R_0$ określający względną wartość przemieszczenia deformacyjnego jąder z położenia równowagi BO. Wyniki obliczeń dla kilku cząsteczek dwuatomowych przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4. Masowo zależny parametr deformacyjny ξ dla kilku cząsteczek dwuatomowych. Przedstawiony zakres zależy od rodzaju izotopomeru

| | $\xi = (R_{J=1} - R_0)/R_0$ |
|------------------|---|
| GaH | $5,97 \cdot 10^{-5} - 1,17 \cdot 10^{-4}$ |
| ArH ⁺ | $6,10 \cdot 10^{-5} - 1,16 \cdot 10^{-4}$ |
| LiH | $4,92 \cdot 10^{-4} - 2,92 \cdot 10^{-4}$ |
| BrCl | $9,42 \cdot 10^{-7} - 9,00 \cdot 10^{-7}$ |
| GeS | $8,58 \cdot 10^{-7} - 8,24 \cdot 10^{-7}$ |

Dane dla GaH i LiH pochodzą z prac [29] i [35]; pozostałe wyniki będą opublikowane.

UWAGI KOŃCOWE

Z przedstawionego przeglądu wynika, że wysokorozdzielone widma rowibracyjne mogą być źródłem ważnych informacji dotyczących własności cząsteczek dwuatomowych. Obejmują one:

- 1) własności mechaniczne reprezentowane przez potencjał BO,
- 2) własności drugiego rzędu (ekstramechaniczne) reprezentowane przez poprawki adiabatyczne i nieadiabatyczne,
- 3) własności elektryczne i magnetyczne reprezentowane przez moment dipolowy oraz magnetyczny czynnik Landego,
- 4) podatność deformacyjną cząsteczek reprezentowaną przez parametr deformacyjny $\xi = (R_J - R_0)/R_0$.

Przedstawiony teoretyczny opis dwuatomowych układów rowibracyjnych podlega pewnym ograniczeniom. Mianowicie nie uwzględnia on:

- 1) wzbudzeń wielofotonowych [30],
- 2) absorpcji światła indukowanej przez pola elektryczne [31],

- 3) absorpcji indukowanej przez rozpraszanie światła (efekt Ramana); rozpatrujemy tylko heterojądrowe cząsteczki polarne,
- 4) absorpcji indukowanej przez zderzenia; zakładamy, że cząsteczki znajdują się w fazie gazowej silnie rozrzedzonej,
- 5) wzbudzeń elektronowo-wibracyjnych; rozpatrujemy cząsteczki tylko w podstawowym stanie elektronowym $^1\Sigma^+$ lub O^+ ,
- 6) elektrycznych i magnetycznych przejść multipolowych.

Pomimo ograniczeń tych prezentowane ujęcie teoretyczne jest wystarczające do przeprowadzenia zadowalającej analizy widm rowibracyjnych, a otrzymane wartości momentu dipolowego oraz rotacyjnego czynnika Landego są porównywalne z wynikami eksperymentalnymi. Tym samym otrzymaliśmy nowe doświadczalne źródło informacji pozwalające określić z widm rowibracyjnych istotne cechy cząsteczki. Możliwość wyznaczenia z widma momentu dipolowego cząsteczek otwiera w przyszłości perspektywę teoretyczną określenia intensywności przejść rowibracyjnych. Dodatkowo obliczany parametr deformacyjny pozwala określić podatność cząsteczek na deformację odśrodkową, a w konsekwencji wprowadzić obiektywne (nie znane do tej pory) kryterium klasyfikacji cząsteczek na sztywne, semisztywne i miękkie.

Podziękowania

Serdecznie dziękuję prof. J. Konarskiemu za konsultacje w trakcie pisania pracy, mgr B. Czapiewskiej za pomoc techniczną w przygotowaniu manuskryptu, oraz prof. J. F. Ogilviemu za zgodę na umieszczenie w pracy widm HCl.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Konarski, *Wiad. Chem.*, 1994, **48**, 705.
- [2] J. Konarski, *J. Mol. Spectrosc.*, 1987, **124**, 218.
- [3] J. Konarski, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **51**, 439.
- [4] J. Konarski, *J. Mol. Struct.*, 1992, **275**, 1.
- [5] M. Molski, *Acta Phys. Pol.*, 1989, **A76**, 877.
- [6] M. Molski, J. Konarski, *Phys. Rev.*, 1993, **A47**, 711.
- [7] M. Molski, *ibid.*, 1994, **A50**, 4380.
- [8] M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, **168**, 404.
- [9] J. Konarski, *Teoretyczne podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1991.
- [10] J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 713, 721.
- [11] G. Simons, R. G. Parr, J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 3229.
- [12] J. F. Ogilvie, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1981, **A378**, 287.
- [13] K. Nakagawa, H. Uehara, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **168**, 96.
- [14] A. V. Burenin, M. Yu. Ryabikin, *J. Mol. Spectrosc.* 1989, **136**, 140.
- [15] F. M. Fernández, J. F. Ogilvie, *Phys. Rev.*, 1990, **A42**, 4001.
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton 1968.
- [17] R.-D. Urban, H. Birk, P. Polomsky, H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 2523.

- [18] A. G. Maki, Wm. B. Olson, *ibid.*, 1989, **90**, 6887.
[19] A. G. Maki, Wm. B. Olson, G. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **144**, 257.
[20] J. Hoeft, K. P. R. Nair, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**, 273.
[21] R. M. Herman, A. Asgharian, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **19**, 305.
[22] J. F. Ogilvie, *J. Phys. B*, 1994, **27**, 47.
[23] J. Hoeft, *Z. Naturf.*, 1965, **20a**, 826.
[24] J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, and T. Topping, *ibid.*, 1969, **24a**, 1217.
[25] W. U. Stieda, E. Tiemann, T. Topping, and J. Hoeft, *ibid.*, 1976, **31a**, 374.
[26] J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, and T. Topping, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 2736.
[27] H. Uehara, K. Horiai, Y. Ozaki, and T. Konno, *J. Mol. Struct.*, 1995, **352**, 395.
[28] J. F. Ogilvie, S. C. Liao, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **226**, 281.
[29] M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.*, 1997, **181**, 1.
[30] J. B. Halpern, H. Zacharias, R. Wallenstein, *ibid.*, 1980, **79**, 1.
[31] P. J. Brannon, C. H. Church, C. W. Peters, 1968, *ibid.*, **27**, 44.
[32] J. F. Ogilvie, *Chin. J. Phys.*, 1989, **27**, 281.
[33] J. F. Ogilvie, *Computers Chem.*, 1991, **15**, 59.
[34] R. Honerjager, R. Tischer, *Z. Naturf.*, 1977, **32a**, 1.
[35] M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.*, 1997, **185**, 256.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 lutego 1998

INDEKSY TOPOLOGICZNE I ICH ZNACZENIE W BADANIACH CHROMATOGRAFICZNYCH. CZEŚĆ II

TOPOLOGICAL INDICES AND THEIR SIGNIFICANCE IN CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS. PART II

Alina Pyka

*Katedra i Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
Wydziału Farmaceutycznego Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4*

Abstract

1. Wprowadzenie
 2. Przykłady obliczania wybranych indeksów topologicznych
 - 2.1. Indeksy topologiczne dla pentametylenodiaminy
 - 2.1.1. Indeks Gutmana (M_1) i indeksy wiązalności cząsteczkowej Randicia (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$)
 - 2.1.2. Indeksy walencyjnej wiązalności cząsteczkowej Randicia (${}^0\chi^v$, ${}^1\chi^v$, ${}^2\chi^v$)
 - 2.1.3. Indeksy topologiczne oparte na macierzy odległości
 - 2.2. Optyczny indeks topologiczny I_{opt} dla *d*- i *l*-alaniny
 3. Zastosowanie wybranych indeksów topologicznych w badaniach chromatograficznych
 - 3.1. Chromatografia cienkowarstwowa (TLC)
 - 3.2. Wysokosprawną chromatografią cieczową (HPLC)
 - 3.3 Chromatografia gazowa (GC)
 4. Podsumowanie
- Piśmiennictwo cytowane
-

ABSTRACT

The prediction of physicochemical and toxicological properties of organic compounds with selected topological indices have been reviewed in monographs [1–14] and in dedicated articles [15–40]. The first topological indices used to the prediction of selected physicochemical properties (boiling point, heat of formation, heat of vaporization, molar volume, molar refraction) were: Wiener index, polarity number [41–45] and Platt's index [46]. The Wiener index has been continuously modified [47–64].

In recent years topological indices have come prominently to the fore on several different fronts. The prime reason for the wide publicity accorded to these indices has been the remarkable ability to correlate and predict the properties of a vast range of molecular species. Topological indices based on the adjacency matrix, on the distance matrix and on information theory were applicable to the calculation of many physicochemical properties [2, 8, 13–15, 17–19, 21, 28, 30–33, 39, 41–46, 65–199] and to the evaluation of biological and toxicological properties [1, 2, 8, 17, 19, 21–25, 27, 28, 33, 34, 36, 37, 70, 105, 110, 111, 116, 121, 122, 131, 144, 148, 152, 162, 165, 166, 168, 171, 176, 200–286] of organic compounds.

The procedure for calculating the topological indices is illustrated in this work by the calculation of the topological indices based on the adjacency matrix (the Gutman index M_1) [8, 9, 26, 287, 288], eq. (1); the Randić connectivity indices (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$, ${}^0\chi^v$, ${}^1\chi^v$, ${}^2\chi^v$) [1, 2, 8, 9, 26, 288–290], eqs. (2), (3); on the distance matrix (the Wiener index W) [8, 9, 26, 41–45, 288, 291], eq. (4), Tab. 1; the Pyka indices (A , 0B , 1B , 2B) [288, 295, 296], eqs. (5)–(8); the Balaban index (I_B) [9, 26, 288, 292–294], eq. (9); the Schultz Molecular Topological Index (MTI) [9, 88, 288], eq. (10) for pentamethylenediamine. It should be noted that none of these topological indices yet described differentiates between d and l isomers. The procedure for calculating the optical topological index (I_{opt}) for d and l isomers is illustrated in this work by the calculation of I_{opt} for d - and l -alanine [288, 297–299], eq. (11), Fig. 1. Applications of these topological indices for the correlation analysis are discussed.

The TLC [2, 14, 15, 17, 98, 118, 134–138, 140, 144, 164, 165, 167, 183, 186, 267–270, 295–297, 303–321], the HPLC [15–17, 137–139, 150, 152, 162, 164, 165, 256, 300, 302, 309, 310, 315, 320, 323–356] and the GC [2, 15, 17, 25, 28, 66, 87, 98, 125, 165, 167, 187, 310, 312, 317, 320, 339, 357–424] retention parameters of different organic compounds were calculated using equations with the topological indices. As examples, selected correlation equations for calculation retention parameters in TLC (eqs. (12)–(20)), in HPLC (eqs. (23)–(31)), and in GC (eqs. (32)–(43), and eqs. (45)–(48)) were shown in this work.

Definitions of the three-dimensional Wiener number 3W [9, 47, 67, 25–427], eq. (44) and the mean square distance topological indices of the s -th order $D^{(s)}$ [26, 394], eq. (49), were presented.

1. WPROWADZENIE

Przewidywanie właściwości fizykochemicznych związków organicznych oraz ich właściwości toksycznych na podstawie wybranych indeksów topologicznych jest przedmiotem wielu badań naukowych. Zagadnieniom tym poświęcono wiele monografii [1–14] i artykułów przeglądowych [15–40].

Indeks Wienera i liczba polarności [41–45] oraz indeks Platta [46] były pierwszymi indeksami, które korelowano z temperaturą wrzenia, ciepłem tworzenia i parowania, objętością molową i refrakcją molową wybranych alkanów. Od tego czasu indeks Wienera poddawany jest ciągłym modyfikacjom, dzięki czemu uzyskuje się możliwość wszechstronniejszego jego zastosowania [47–64], szczególnie do scharakteryzowania fizykochemicznego związków organicznych.

Indeksy topologiczne oparte na macierzy sąsiedztwa, odległości oraz teorii informacji zastosowano do przewidywania wielu wielkości fizykochemicznych różnych grup związków organicznych, m.in. temperatur wrzenia [8, 19, 28, 31–33, 42–46, 65–95], temperatur topnienia [17, 69, 72, 83, 94–99], temperatur krytycznych [32, 69, 72, 93–95], refrakcji molowej [2, 8, 17–19, 21, 28, 32, 45, 46, 65, 69, 72, 86, 87, 92, 94, 100–111], mas cząsteczkowych [14, 99, 112, 113], objętości molowych [2, 14, 18, 28, 32, 45, 46, 66, 69, 72, 94, 113], objętości krytycznych [30, 39, 114], rozpuszczalności [2, 14, 17, 72, 91, 92, 98, 115–118], indeksu rozpuszczalności Lafforta i indeksu polaryzacji [119], współczynnika asocjacji [120, 121], polaryzowalności [2, 8, 18, 97, 111, 122], podatności dia-magnetycznej [2, 17], gęstości i gęstości krytycznej [17, 18, 28, 30, 39, 83, 86, 97, 98, 112, 113, 123], współczynników załamania światła [18, 86, 97], punktów izoelektrycznych [124], ciepła parowania [2, 28, 30, 32, 39, 41, 65, 69, 72, 89, 94, 95], ciepła atomizacji [2, 28, 65, 125], ciepła topnienia [112], ciepła tworzenia [8, 19, 28, 41, 45, 46, 65, 125–128], entropii [30, 39, 129], energii swobodnej [8, 13, 15, 130], energii wewnętrznej [2], prężności pary [112, 131], ciśnienia krytycznego [30, 32, 39, 69, 94], współczynników dyfuzji [112], energii delokalizacji [132], momentów dipolowych [133, 134], potencjałów jonizacji [135], zmiany energii potencjalnej [64], współczynników dyfuzji [82], dyspersji [43, 65], hydrofobowości i współczynników podziału [17, 21, 99, 121, 125, 136–169, 182], współczynników adsorpcji substancji toksycznych przez glebę [117, 170–173], pola powierzchni molekuly [117, 160], stałych prawa Henry'ego [121, 174, 175], parametrów sterycznych [28, 176–178], acentrycznych czynników Pitzera [114, 176, 179, 180], kinetyki reakcji [17, 126, 181, 182], napięcia powierzchniowego [28, 32, 43, 69, 72, 83, 94], lepkości [83], stałych kwasowości pK_a [183–186], wybranych stałych i objętości wynikających z równania van der Waalsa [2, 28, 166, 179, 180, 187], wzrostu kryształu [28], liczby oktanowej alkanów [98, 188], szybkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w alkanach i alkoholach [189], występowania wybranych węglowodorów w sadzy [190], a także do oceny widm w spektrometrii masowej [191–193], w spektro-

metrii absorpcyjnej [194], do charakterystyki widma spektralnego [195, 196]. Zastosowano również wybrane indeksy topologiczne do charakterystyki reakcji chemicznych [197, 198] oraz do określenia długości łańcucha oligooksyetylenowego [199].

Na uwagę zasługuje również fakt zastosowania niektórych indeksów topologicznych do oceny właściwości biologicznych i toksycznych wielu grup związków chemicznych, w tym wybranych leków [1, 2, 8, 17, 19, 21–25, 27, 28, 33, 34, 36, 37, 70, 105, 110, 111, 116, 121, 122, 131, 144, 148, 152, 162, 165, 166, 168, 171, 176, 200–286].

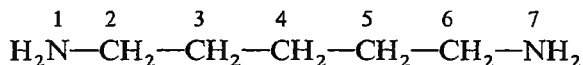
Celem niniejszej pracy było przedstawienie sposobu obliczania wybranych indeksów topologicznych oraz ich zastosowania w badaniach chromatograficznych.

2. PRZYKŁADY OBLICZANIA WYBRANYCH INDEKSÓW TOPOLOGICZNYCH

Na przykładzie pentametylenodiaminy przedstawiono sposób obliczania indeksów Gutmana (M_1) [8, 9, 26, 287, 288], Randicia (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$, ${}^0\chi^v$, ${}^1\chi^v$, ${}^2\chi^v$) [1, 2, 8, 9, 26, 288–290], Wienera (W) [8, 9, 26, 41–45, 288, 291], Balabana (I_B) [9, 26, 288, 292–294], Pyki (A , 0B , 1B , 2B) [288, 295, 296], molekularnego indeksu topologicznego Schultza (MTI) [9, 88, 288]. Na przykładzie *d*- i *l*-alaniny natomiast przedstawiono sposób obliczania optycznego indeksu topologicznego (I_{opt}) [288, 297–299].

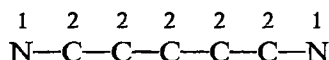
2.1. INDEKSY TOPOLOGICZNE DLA PENTAMETYLENODIAMINY

Poniżej przedstawiono uproszczony wzór strukturalny pentametylenodiaminy z oznakowanymi atomami węgla i azotu.



2.1.1. Indeks Gutmana (M_1) [8, 26, 287, 288] oraz indeksy wiązalności cząsteczkowej Randicia (${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$) [1, 2, 8, 9, 26, 288, 289]

Indeksy te oblicza się ze stopni wierzchołków grafu molekularnego (por. w cz. I [288]: p. 4.1.1). Oto graf molekularny dla pentametylenodiaminy z zaznaczonymi stopniami wierzchołków ($v_i = \delta_i$)



Indeks Gutmana oblicza się ze wzoru (zob. wzór (8) w cz. I [288]: p. 4.1.1):

$$M_1 = \sum_{i=1}^N v_i^2, \quad (1)$$

$$M_1 = 1^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 1^2 = 22.$$

Indeksy wiązalności cząsteczkowej Randicia rzędu m oblicza się ze wzoru (zob. wzór (11) w cz. I [288]):

$${}^m\chi_t = \sum_{j=1}^{n_m} \prod_{i=1}^{m+1} (\delta_{ij})^{-1/2}. \quad (2)$$

Najczęściej spotykanym grafem molekularnym jest graf typu $t = P$, gdy $\delta_i \leq 2$ (por. w cz. I [288]: p. 4.1.2). Dlatego też przyjmuje się, że brak dolnego wskaźnika oznacza ten rodzaj indeksu.

$${}^0\chi = 1^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 1^{-1/2} = 5,5355.$$

$${}^1\chi = (1 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 1)^{-1/2} = 3,4142.$$

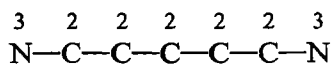
$${}^2\chi = (1 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 1)^{-1/2} = 2,0607.$$

2.1.2. Indeksy walencyjnej wiązalności cząsteczkowej Randicia (${}^0\chi^v$, ${}^1\chi^v$, ${}^2\chi^v$) [2, 8, 9, 26, 288, 290]

Indeksy te rozróżniają atomy węgla i azotu, dlatego stopień wierzchołka (δ^v) uwzględniający rodzaj atomów oblicza się ze wzoru (def. w cz. I [288]: p. 4.1.2)

$$\delta^v = (Z^v - h)/(Z - Z^v - 1). \quad (3)$$

Graf molekularny pentametylenodiaminy ze zaznaczonymi stopniami wierzchołków (δ^v) wygląda tak:



Indeksy Randicia ${}^m\chi^v$ obliczone ze wzoru (2) (zob. w cz. I [288]: p. 4.1.2), dla pentametylenodiaminy mają wartości:

$${}^0\chi^v = 3^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 2^{-1/2} + 3^{-1/2} = 4,6902.$$

$${}^1\chi^v = (3 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 3)^{-1/2} = 2,8165.$$

$${}^2\chi^v = (3 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 2)^{-1/2} + (2 \times 2 \times 3)^{-1/2} = 1,6380.$$

W tym wypadku również pomijamy dolny wskaźnik t , ponieważ indeksy obliczono dla grafów „drogowych”.

2.1.3. Indeksy topologiczne oparte na macierzy odległości

W celu obliczenia indeksów Wienera, Balabana, Pyki, Schultza dla pentametylenodiaminy konstruuje się macierz odległości (tab. 1), która zawiera elementy [291], pozwalające na rozróżnienie heteroatomów (por. w cz. I [288]: p. 3.3).

Tabela 1. Macierz odległości dla pentametylenodiaminy oraz sumy elementów jej wierszy (S_i)

| Nr wierzchołka | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | S_i |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 0,143 | 0,857 | 1,857 | 2,857 | 3,857 | 4,857 | 5,714 | 20,142 |
| 2 | 0,857 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4,857 | 15,714 |
| 3 | 1,857 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 3,857 | 12,714 |
| 4 | 2,857 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2,857 | 11,714 |
| 5 | 3,857 | 3 | 2 | 1 | 0 | 1 | 1,857 | 12,714 |
| 6 | 4,857 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0,857 | 15,714 |
| 7 | 5,714 | 4,857 | 3,857 | 2,857 | 1,857 | 0,857 | 0,143 | 20,142 |

Indeks Wienera [8, 9, 26, 41–45, 288, 291] dla pentametylenodiaminy oblicza się korzystając z macierzy odległości (tab. 1) oraz wzoru (zob. wzór (19) w cz. I [288]: p. 4.2.1), który można również przedstawić w następującej postaci:

$$W = \sum_i d_{ii} + \sum_{i < j} d_{ij}, \quad (4)$$

$$W = 0,143 + 0,143 + 0,857 + 1,857 + 2,857 + 3,857 + 4,857 + 5,714 + 1 + 2 + 3 + 4 + 4,857 + 1 + 2 + 3 + 3,857 + 1 + 2 + 2,857 + 1 + 1,857 + 0,857 = 54,57.$$

Indeksy Pyki [288, 295, 296] dla pentametylenodiaminy oblicza się z macierzy odległości oraz wzorów (def. w cz. I [288]: p. 4.2.5):

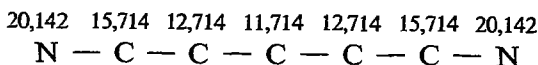
$$A = \sqrt{\sum_l^{n_m} (S_i)_l^2}, \quad (5)$$

$${}^0B = \sum_l^{n_m} (S_i)_l^{-1/2}, \quad (6)$$

$${}^1B = \sum_l^{n_m} (S_i S_j)_l^{-1/2}, \quad (7)$$

$${}^2B = \sum_l^{n_m} (S_i S_j S_k)_l^{-1/2}, \quad (8)$$

Oto graf molekularny pentametylenodiaminy z zaznaczonymi sumami odległości i -tego wierzchołka grafu od wszystkich pozostałych wierzchołków (S_i) (zob. tab. 1):



$$A = \sqrt{20,142^2 + 15,714^2 + 12,714^2 + 11,714^2 + 12,714^2 + 15,714^2 + 20,142^2} = 42,02.$$

$${}^0B = 20,142^{-1/2} + 15,714^{-1/2} + 12,714^{-1/2} + 11,714^{-1/2} + 12,714^{-1/2} + 15,714^{-1/2} + 20,142^{-1/2} = 1,8032.$$

$${}^1B = (20,142 \times 15,714)^{-1/2} + (15,714 \times 12,714)^{-1/2} + (12,714 \times 11,714)^{-1/2} + (11,714 \times 12,714)^{-1/2} + (12,714 \times 15,714)^{-1/2} + (15,714 \times 20,142)^{-1/2} = 0,4178.$$

$${}^2B = (20,142 \times 15,714 \times 12,714)^{-1/2} + (15,714 \times 12,714 \times 11,714)^{-1/2} + (12,714 \times 11,714 \times 12,714)^{-1/2} + (11,714 \times 12,714 \times 15,714)^{-1/2} + (12,714 \times 15,714 \times 20,142)^{-1/2} = 0,09585.$$

Indeks Balabana [9, 26, 288, 292-294] oblicza się ze wzoru (def. w cz. I [288]: p. 4.2.4):

$$I_B = \frac{q}{(\mu+1)} \sum_k (s_i s_j)^{-1/2}, \quad (9)$$

gdzie: $\mu = q - N + 1$; q jest liczbą sąsiedztw, N zaś jest liczbą atomów (bez atomów wodoru) w molekułe, k oznacza krawędzie.

Dla pentametylenodiaminy $q = 6$; $N = 7$; $\mu = 6 - 7 + 1 = 0$; oraz $\sum_k (s_i s_j)^{-1/2} = {}^1B$, skąd:

$$I_B = \frac{6}{0+1} \cdot 0,4178 = 2,5068.$$

Molekularny indeks topologiczny Schultza (MTI) [9, 88, 288] oblicza się ze wzoru (def. w cz. I 288: p. 4.2.9):

$$MTI = \sum_i \left(\sum_j v_j (A_{ij} + D_{ij}) \right), \quad (10)$$

czyli budujemy macierz sąsiedztwa (A), macierz odległości (D), a następnie dodajemy je:

$$\begin{array}{c} A \\ \left[\begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right] \end{array} + \begin{array}{c} D \\ \left[\begin{array}{cccccc} 0,143 & 0,857 & 1,857 & 2,857 & 3,857 & 4,857 & 5,714 \\ 0,857 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 4,857 \\ 1,857 & 1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 3,857 \\ 2,857 & 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 2,857 \\ 3,857 & 3 & 2 & 1 & 0 & 1 & 1,857 \\ 4,857 & 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & 0,857 \\ 5,714 & 4,857 & 3,857 & 2,857 & 1,857 & 0,857 & 0,143 \end{array} \right] \end{array} =$$

$$(A+D)$$

$$= \begin{bmatrix} 0,143 & 1,857 & 1,857 & 2,857 & 3,857 & 4,857 & 5,714 \\ 1,857 & 0 & 2 & 2 & 3 & 4 & 4,857 \\ 1,857 & 2 & 0 & 2 & 2 & 3 & 3,857 \\ 2,857 & 2 & 2 & 0 & 2 & 2 & 2,857 \\ 3,857 & 3 & 2 & 2 & 0 & 2 & 1,857 \\ 4,857 & 4 & 3 & 2 & 2 & 0 & 1,857 \\ 5,714 & 4,857 & 3,857 & 2,857 & 1,857 & 1,857 & 0,143 \end{bmatrix}.$$

Następnie wektor wierszowy (\vec{V}) o współrzędnych będących stopniami wierzchołków (δ^v) mnożymy przez macierz $(A+D)$:

$$\vec{V} \quad (A+D)$$

$$[3 \ 2 \ 2 \ 2 \ 2 \ 2 \ 3] \cdot \begin{bmatrix} 0,143 & 1,857 & 1,857 & 2,857 & 3,857 & 4,857 & 5,714 \\ 1,857 & 0 & 2 & 2 & 3 & 4 & 4,857 \\ 1,857 & 2 & 0 & 2 & 2 & 3 & 3,857 \\ 2,857 & 2 & 2 & 0 & 2 & 2 & 2,857 \\ 3,857 & 3 & 2 & 2 & 0 & 2 & 1,857 \\ 4,857 & 4 & 3 & 2 & 2 & 0 & 1,857 \\ 5,714 & 4,857 & 3,857 & 2,857 & 1,857 & 1,857 & 0,143 \end{bmatrix}.$$

Tak więc wektor $\vec{V} \cdot (A+D)$ ma składowe:
 $[48,141 \ 42,142 \ 35,142 \ 33,142 \ 35,142 \ 42,142 \ 48,141]$.

Indeks MTI jest równy sumie składowych wektora $\vec{V} \cdot (A+D)$:
 $MTI = 48,141 + 42,142 + 35,142 + 33,142 + 35,142 + 42,142 + 48,141 = 283,992$.

2.2. OPTYCZNY INDEKS TOPOLOGICZNY I_{opt} [288, 297-299] dla d - i l -ALANINY

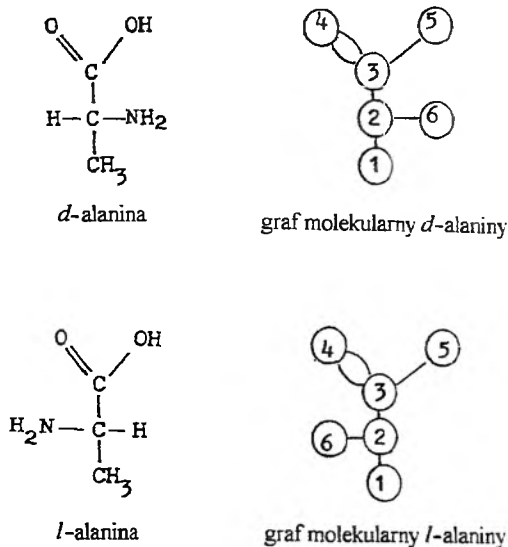
Wszystkie wcześniej przedstawione indeksy topologiczne nie pozwalają na rozróżnienie izomerów optycznych o konfiguracji d i l . Oznacza to, że są zdegenerowane, tzn. dla obu izomerów d i l mają tę samą wartość.

Na rys. 1 przedstawiono uproszczone wzory strukturalne i grafy molekularne dla d - i l -alaniny.

W celu obliczenia optycznego indeksu topologicznego (def. w cz. I [288]: p. 4.2.6)

$$I_{opt} = \sum_{i=1}^n S'_i \quad (11)$$

mnożymy macierz odległości D przez wektor kolumnowy \vec{Z} , w wyniku czego otrzymujemy wektor kolumnowy \vec{S}' o składowych S'_i .

Rys. 1. Uprozczone wzory strukturalne i grafy molekularne *d*- i *l*-alaninyDla *d*-alaniny $D \times \bar{Z}$:

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{D} \qquad \qquad \qquad \bar{\mathbf{Z}} \qquad \qquad \bar{\mathbf{S}} \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 0 & 1 & 2 & 2,375 & 2,750 & 1,857 \\
 1 & 0 & 1 & 1,375 & 1,750 & 0,857 \\
 2 & 1 & 0 & 0,375 & 0,750 & 1,857 \\
 2,375 & 1,375 & 0,375 & 0,250 & 1,125 & 2,232 \\
 2,750 & 1,75 & 0,75 & 1,125 & 0,250 & 2,607 \\
 1,857 & 0,857 & 1,857 & 2,232 & 2,607 & 0,143
 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} 9,982 \\ 5,982 \\ 5,982 \\ 7,732 \\ 9,232 \\ 9,553 \end{array} \right],
 \end{array}$$

czyli dla *d*-alaniny, $I_{\text{opt}} = 9,982 + 5,982 + 5,982 + 7,732 + 9,232 + 9,553 = 48,463$.Dla *l* alaniny $D \times \bar{Z}$:

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{D} \qquad \qquad \qquad \bar{\mathbf{Z}} \qquad \qquad \bar{\mathbf{S}} \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 0 & 1 & 2 & 2,375 & 2,750 & 1,857 \\
 1 & 0 & 1 & 1,375 & 1,750 & 0,857 \\
 2 & 1 & 0 & 0,375 & 0,750 & 1,857 \\
 2,375 & 1,375 & 0,375 & 0,250 & 1,125 & 2,232 \\
 2,750 & 1,75 & 0,75 & 1,125 & 0,250 & 2,607 \\
 1,857 & 0,857 & 1,857 & 2,232 & 2,607 & 0,143
 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} 1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} 7,982 \\ 5,982 \\ 3,982 \\ 4,982 \\ 5,732 \\ 7,839 \end{array} \right],
 \end{array}$$

czyli dla *l*-alaniny $I_{\text{opt}} = 7,982 + 5,982 + 3,982 + 4,982 + 5,732 + 7,839 = 36,499$.

3. ZASTOSOWANIE WYBRANYCH INDEKSÓW TOPOLOGICZNYCH W BADANIACH CHROMATOGRAFICZNYCH

Zależność parametrów retencji związków organicznych, rozdzielanych różnymi technikami chromatograficznymi, od liczby atomów węgla w moleku- le chromatografowanego związku jest powszechnie znana dla związków szere- gu homologicznego [17, 300–302]. Opisane w literaturze ilościowe zależności między właściwościami fizykochemicznymi a indeksami topologicznymi róż- nych grup związków organicznych stwarzały możliwość zastosowania ich również do przewidywania parametrów retencji substancji rozdzielanych róż- nymi technikami chromatograficznymi [2, 12, 14–17, 25, 66, 87, 98, 118, 125, 134–140, 144, 150, 152, 162, 164, 165, 167, 183, 186, 187, 256, 267–270, 295–297, 300, 302–321, 323–424]. Zdecydowana większość publikacji dotyczy zasto- sowania indeksów wiązalności cząsteczkowej. Jednocześnie należy stwierdzić, że spośród wszystkich technik chromatograficznych najczęściej oraz z najlepszym rezultatem stosuje się indeksy topologiczne do przewidywania czasów retencji w chromatografii gazowej.

3.1. CHROMATOGRAFIA CIENKOWARSTWOWA (TLC)

Wśród metod chromatograficznych najmniejszą liczbę zastosowań indek- sów topologicznych opisano w chromatografii cienkowarstwowej TLC [2, 14, 15, 17, 98, 118, 134–138, 140, 144, 164, 165, 167, 183, 186, 267–270, 295–297, 303–321]. Należy podkreślić, że pionierami w zastosowaniu indeksów topolo- gicznych w podziałowej chromatografii cienkowarstwowej byli polscy uczeni Kaliszan i Foks [316]. Zastosowali oni z bardzo dobrym rezultatem indeks wiązalności cząsteczkowej (χ) do przewidywania wartości R_M dwudziestu pochodnych karbotioamidu pirazyny, zawierających w swojej strukturze ugru- powania alicykliczne, amidowe, aminowe i aromatyczne.

Również Ekiert i Bojarski [312, 320] dokładnie opisali możliwości za- stosowania indeksów walencyjnej wiązalności cząsteczkowej różnego rzędu (${}^m\chi^v$) do oceny rozdziału techniką TLC pochodnych kwasu barbiturowego.

Na uwagę zasługuje praca Antón-Fos i wsp. [314], którzy przewidywali wartości R_F (R_F – współczynnik opóźnienia – *stosunek drogi przebytej przez środek plamki do drogi jednocześnie przebytej przez fazę ruchomą*) wybranych 18 sulfonamidów, rozdzielanych techniką RP-TLC na modyfikowanych żelach krzemionkowych oraz fazami ruchomymi o różnej polarności (A, B, C, D). Przewidywali oni wartości R_F , stosując różne indeksy wiązalności cząstecz- kowej:

$$R_{F,A} = 0,299 \cdot {}^1\chi^v - 1,110 {}^3\chi_p - 1,647 \cdot {}^3\chi_c^v + 1,698 \cdot {}^4\chi_{pc} + 0,380, \quad (12)$$

$$r = 0,939; \quad s = 0,046; \quad F = 24,16.$$

$$R_{FB} = 0,303 \cdot {}^0\chi^v - 1,380 \cdot {}^3\chi_p - 1,275 \cdot {}^3\chi_c + 1,331 \cdot {}^4\chi_{pc} + 1,841, \quad (13)$$

$$r = 0,924; \quad s = 0,074; \quad F = 18,96.$$

$$R_{FC} = -0,482 \cdot {}^2\chi + 0,838 \cdot {}^3\chi_c + 0,254 \cdot {}^4\chi_p + 1,347, \quad (14)$$

$$r = 0,927; \quad s = 0,053; \quad F = 28,52.$$

$$R_{FD} = -0,750 \cdot {}^3\chi_p - 0,884 \cdot {}^3\chi_c^v + 0,290 \cdot {}^4\chi_p^v + 1,168 \cdot {}^4\chi_{pc} + 0,943, \quad (15)$$

$$r = 0,915; \quad s = 0,059; \quad F = 16,79.$$

Dolne wskaźniki t indeksów wiązalności cząsteczkowej (${}^m\chi_i$ lub ${}^m\chi_i^v$) oznaczają rodzaj podgrafów (zob. w cz. I [288]: p. 4.1.2).

Wymienieni uczeni we wcześniejszych swoich badaniach [317] przewidywali wartości R_F wybranych 19 benzodiazepin rozdzielanych techniką TLC przy użyciu polarnej (A) i (B) fazy ruchomej, stosując również wybrane indeksy topologiczne:

$$R_{FA} = 0,47 \cdot {}^3\chi_p - 0,78 \cdot {}^4\chi_p + 0,80 \cdot {}^4\chi_p^v - 0,66 \cdot {}^4\chi_{pc}^v - 0,74, \quad (16)$$

$$r = 0,927; \quad s = 0,07; \quad F = 21,31.$$

$$R_{FB} = 0,23 \cdot {}^0\chi - 0,87 \cdot {}^2\chi + 0,85 \cdot {}^4\chi_p^v + 0,54, \quad (17)$$

$$r = 0,906; \quad s = 0,08; \quad F = 22,94.$$

Wyniki tych badań sugerują [314, 317], że indeksy te, a szczególnie ${}^4\chi_{pc}$ i ${}^4\chi_{pc}^v$, są miarą polarności fazy ruchomej. Natomiast wielkość cząsteczek opisują ilościowo indeksy ${}^1\chi^v$ i ${}^0\chi$, których wartość liczbowo rośnie proporcjonalnie do liczby wiązań. Innymi czynnikami określającymi wartość R_F są indeksy: ${}^3\chi_p$, ${}^3\chi_c$, ${}^3\chi_c^v$. Wartość indeksu ${}^3\chi_p$ jest miarą symetrii molekuly [2]. Dlatego indeks ten jest ściśle związany z wartością R_F badanych substancji różniących się budową chemiczną. Indeksy ${}^3\chi_c$, ${}^3\chi_c^v$ uważa się za parametry opisujące efekty solwatacyjne, dokładnie odpowiadające aspektom sterycznym. W równaniach (12)–(17) indeksy ${}^4\chi_p$, ${}^4\chi_p^v$, ${}^4\chi_{pc}$, ${}^4\chi_{pc}^v$ charakteryzują występujące w molekule rozgałęzienia. Natomiast indeksy ${}^4\chi_{pc}$, ${}^4\chi_{pc}^v$ występują w równaniach korelacyjnych substancji rozdzielanych w polarnych eluentach.

Podobne wnioski wysnuł Voelkel [311], przewidując wartości R_F dla pochodnych chinoliny rozdzielanych techniką TLC. Stwierdza on, że indeksy topologiczne są wyprowadzone dla izolowanej molekuly i mogą być one użyte jako opis strukturalny. Każdy parametr retencji jednakże powinien być wprowadzony w postaci równania dwuparametrowego [322]:

$$R = af(P) + bf(NP) + c, \quad (18)$$

gdzie R jest parametrem retencji, $f(P)$ wskazuje na zdolność roztworu do oddziaływań polarnych, $f(NP)$ odzwierciedla tendencję do uczestniczenia w oddziaływaniach niepolarnych, natomiast a , b oraz c są stałymi. W równaniu tym

indeksy topologiczne mogą charakteryzować stopień niepolarności substancji rozdzielanych technikami chromatograficznymi.

Istnieje jednakże możliwość przewidywania wartości R_F i R_M dla niektórych grup związków organicznych tylko na podstawie jednego indeksu topologicznego [144, 167, 303, 310, 312, 316]. Pyka [303] z pozytywnym rezultatem zastosowała stereoizomeryczny indeks topologiczny I_{STI} do przewidywania wartości R_F i R_M (wartość R_M jest logarytmiczną funkcją wartości R_F : $R_M = \log[(1 - R_F)/R_F] = \log[(1/R_F - 1)]$ dla stereoizomerycznych mentoli i tujoli. Przykładowo równania korelacyjne dla przewidywania wartości R_F i R_M dla stereoizomerycznych 4 mentoli są następujące:

$$R_F = 0,05971 (\pm 0,05506) + 0,00107 (\pm 0,00011) \cdot I_{STI}, \quad (19)$$

$$r = 0,9900; \quad F = 98,41; \quad P = 0,0100; \quad s = 0,0310.$$

$$R_M = 0,8256 (\pm 0,1129) - 0,0020 (\pm 0,0002) \cdot I_{STI}, \quad (20)$$

$$r = 0,9882; \quad F = 83,42; \quad P = 0,0118; \quad s = 0,0636.$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wartości R_M (uzyskane techniką TLC) w powiązaniu z wybranym indeksem topologicznym mogą posłużyć do przewidywania niektórych wielkości fizykochemicznych badanych substancji. Przykładowo, w wyniku analizy 21 dwupodstawionych pochodnych benzenu na żelu krzemionkowym przy użyciu fazy ruchomej *n*-heptan + benzen + eter dietylowy (1+1+1, V/V) można obliczyć ich momenty dipolowe (μ [D]) wg równania [134]:

$$\mu = 0,91 (\pm 0,30) \cdot R_M +$$

$$32,93 (\pm 2,53) \cdot {}^0B - 76,53 (\pm 7,09) \cdot {}^2B - 55,19 (\pm 5,09), \quad (21)$$

$$r = 0,9557; \quad F = 59,8; \quad P = 0,0000; \quad s = 0,47.$$

Podobnie, dla 36 pochodnych fenoli, znając ich wartość R_M oraz wartość indeksu topologicznego 0B [183], można obliczyć wartości pK_a badanych fenoli:

$$pK_a = 3,3135 (\pm 0,2160) \cdot$$

$$R_M - 14,2411 (\pm 0,5597) \cdot {}^0B + 43,1779 (\pm 1,4404), \quad (22)$$

$$r = 0,9780; \quad F = 363,3; \quad P = 0,0000; \quad s = 0,435.$$

3.2. WYSOKOSPRAWNA CHROMATOGRAFIA CIECZOWA (HPLC)

W HPLC stosowano przede wszystkim indeksy Randicia, ale również indeks Wienera, liczbę polarności do przewidywania parametrów retencji m.in. pochodnych 6-fluorochinoliny, pochodnych benzenu, wyższych węglowodorów

aromatycznych, związków heteroaromatycznych, benzofenonów, barbituranów, alkoholi i eterów alifatycznych, alkanów, wybranych leków oraz innych grup związków organicznych [15–17, 137–139, 150, 152, 162, 164, 165, 256, 300, 302, 309, 310, 315, 320, 323–356].

Dalej podano wybrane przykładowe zastosowania indeksów topologicznych do przewidywania parametrów retencji w HPLC.

Amić i wsp. [332] na podstawie danych eksperymentalnych uzyskali bardzo prostą zależność między doświadczalnymi czasami retencji w adsorpcyjnej HPLC (t_R – całkowity czas retencji chromatografowanej substancji, który jest równy czasowi od momentu zadozowania tej substancji do kolumny do momentu zarejestrowania maksimum piku odpowiadającego tej substancji) a indeksem Wienera (W), liczbą polarności (p) a liczbą grup OH (n_{OH}) w strukturze antocyjanów:

$$t_R = a[W/(pn_{OH})] + b, \quad (23)$$

gdzie a oraz b są parametrami wyznaczonymi metodą najmniejszych kwadratów. Przedmiotem badań były trzy klasy antocyjanianów, dla których otrzymano następujące równania korelacyjne:

– dla sześciu antocyjanidów

$$t_R = 7,1794 (\pm 0,1870) [W/(pn_{OH})] - 17,7954 (\pm 0,7309), \quad (24)$$

$$r = 0,9986; \quad F \approx 1474,6; \quad s = 0,32;$$

– dla dziesięciu 3-glukozydoantocyjanin

$$t_R = 19,1354 (\pm 0,7039) [W/(pn_{OH})] - 41,7504 (\pm 4,6820), \quad (25)$$

$$r = 0,9946; \quad F = 739,1; \quad s = 4,25;$$

– dla dziesięciu 3,5-diglukozydoantocyjanin

$$t_R = 13,6883 (\pm 0,5346) [W/(pn_{OH})] - 41,6262 (\pm 3,7626), \quad (26)$$

$$r = 0,9940; \quad F = 655,6; \quad s = 2,66;$$

Adler i wsp. [324] również zastosowali indeks Wienera do przewidywania indeksu retencji (I – indeks retencji – liczba otrzymywana przez interpolację zależności wiążącej zredukowaną objętość (czas) retencji lub współczynnik retencji składnika próbki ze zredukowanymi objętościami (czasami) retencji dwóch wzorców eluowanych przed i za pikiem składnika próbki) 10 wybranych węglowodorów aromatycznych:

$$\log I = 0,225 (\pm 0,026) W^{(0,460 \pm 0,019)}. \quad (27)$$

Noël i wsp. [345] badali istnienie ilościowej zależności pomiędzy współczynnikami retencji k (k – współczynnik retencji jest miarą czasu, w jakim składnik próbki przebywa w fazie stacjonarnej, w stosunku do czasu, w którym przeby-

wa on w fazie ruchomej; określa on, ile razy dłużej składnik próbki jest zatrzymywany przez fazę stacjonarną niż potrzebowałby na przejście przez kolumnę z prędkością fazy ruchomej) w RPLC 13 dioli i ich budową strukturalną. Do tego celu używali współczynnika podziału ($\log P$) i indeksów topologicznych (χ , χ^v , W , I_B). Z wyjątkiem indeksu Balabana, dla wszystkich pozostałych indeksów topologicznych proste równania korelacyjne $\log k = f(I_i)$ charakteryzują się współczynnikami korelacji $r > 0,96$. Zależność między współczynnikiem retencji a indeksem Wienera natomiast opisali funkcją liniową:

$$\log k = -0,522 + 0,00205 \cdot W, \quad r = 0,9801. \quad (28)$$

Wykazano, że równanie trójparametrowe ujmujące współczynnik podziału ($\log P$), indeks Wienera (W) i walencyjny indeks wiązalności cząsteczkowej pierwszego rzędu ${}^1\chi^v$ pozwala na dokładniejsze przewidywanie $\log k$:

$$\log k = 0,264 + 0,132 \cdot \log P - 0,0643 \cdot {}^1\chi^v + 0,00134 \cdot W, \quad r = 0,9963. \quad (29)$$

Funasaki i wsp. [331] na kolumnie Zorbax ODS przy użyciu eluentów metanol-woda wyznaczyli techniką RP-HPLC współczynniki retencji dla alkoholi i eterów, w tym również izomerów położeniowych i geometrycznych. Stwierdzono istnienie ilościowej zależności między $\log k$ a indeksami wiązalności cząsteczkowej ${}^1\chi$ i ${}^1\chi^v$. Dla związków z heteroatomami, ogólnie, indeks topologiczny ${}^1\chi^v$ pozwala na uzyskanie lepszych korelacji niż indeks topologiczny ${}^1\chi$ [12], co potwierdzają przeprowadzone badania dla alkanów i kwasów karboksylowych. Reguła ta jednak nie potwierdza się dla alkoholi i eterów.

Kakoulidou i Rekker [309] natomiast przewidywali wartości współczynników retencji wybranych 14 alkilobenzofenonów na podstawie indeksów ${}^0\chi^v$ i ${}^4\chi_{pc}^v$:

$$\log k = 0,167 (\pm 0,015) \cdot {}^0\chi^v - 1,220 (\pm 0,1666), \quad (30)$$

$$r = 0,9844; \quad s = 0,037; \quad F = 375;$$

$$\log k = 0,215 (\pm 0,022) \cdot {}^0\chi^v - 0,223 (\pm 0,091) \cdot {}^4\chi_{pc}^v - 1,458 (\pm 0,143), \quad (31)$$

$$r = 0,9939; \quad s = 0,037; \quad F = 483.$$

Równanie dwuparametrowe (31) ma wyższy współczynnik korelacji, czyli wnioskujemy, że współczynnik retencji badanych alkilobenzofenonów zależy istotnie od indeksów ${}^0\chi^v$ i ${}^4\chi_{pc}^v$.

3.3. CHROMATOGRAFIA GAZOWA (GC)

Wybrane indeksy topologiczne stosowano do przewidywania parametrów retencji w GC różnych grup związków organicznych, m.in. wyższych węglodorów aromatycznych oraz ich pochodnych [125, 165, 167, 357–371], alkilo-

benzenów [87, 357, 362, 372–378], alkanów, alkenów i alkinów [187, 375, 379–391], pochodnych bifenyli i bifenoli [339, 392–394], pestycydów [395], alkoholi [15, 66, 389, 396–402], ketonów [389, 397, 400, 401, 403, 404], eterów [398, 400, 401], estrów [15, 389, 397], alkilosilanów [405, 406], wybranych leków [17, 310, 312, 317, 320, 396, 398, 401, 407–412] oraz innych związków chemicznych [2, 15, 17, 25, 28, 98, 125, 315, 359, 389, 401, 403, 413–424].

W GC indeks wiązalności cząsteczkowej (${}^m\chi$) oraz walencyjny indeks wiązalności cząsteczkowej (${}^m\chi^v$) po raz pierwszy zastosowali Millership i Woolfson [396]:

– dla osiemnastu łańcuchowych węglowodorów

$$\begin{aligned}\log t_R &= 0,800\chi - 0,340, \\ r &= 0,996; \quad s = 0,061,\end{aligned}\tag{32}$$

gdzie t_R jest czasem retencji (zob. def. w p. 3.2 tej pracy);

– dla dziesięciu alkoholi

$$\begin{aligned}\log t_R &= 2,370\chi - 2,109 \cdot \chi^v - 1,086, \\ r &= 0,991; \quad s = 0,029;\end{aligned}\tag{33}$$

– dla dziewięciu pochodnych amfetaminy

$$\begin{aligned}\log t_R &= 0,503\chi - 1,673, \\ r &= 0,998; \quad s = 0,093;\end{aligned}\tag{34}$$

– dla trzynastu wybranych barbituranów

$$\begin{aligned}\log t_R &= 0,243\chi - 0,483, \\ r &= 0,916; \quad s = 0,057.\end{aligned}\tag{35}$$

W tym samym roku co Millership i Woolfson również Kaliszan [397] zastosował indeks wiązalności cząsteczkowej do przewidywania indeksu retencji 36 nasyconych i nienasyconych alkoholi i estrów metylowych o strukturze cyklicznej na różnych fazach stacjonarnych. Najlepsze wyniki uzyskał dla 32 badanych związków przy zastosowaniu SE-30 jako fazy stacjonarnej:

$$\begin{aligned}I &= 148,5123\chi + 397,1486, \\ r &= 0,9518; \quad s = 32,2777,\end{aligned}\tag{36}$$

$$\begin{aligned}\log I &= -0,009\chi^2 + 0,1494\chi + 2,5360, \\ r &= 0,9618; \quad s = 0,0108,\end{aligned}\tag{37}$$

gdzie I oznacza indeks retencji (por. def. w p. 3.2 tej pracy).

Bardzo duża liczba publikacji dotyczy przewidywania indeksów retencji w GC alkanów. Saura-Calixto i wsp. [187] dla 57 alkanów otrzymali następu-

jące równanie korelacyjne:

$$I = 195,868\chi + 31,315, \quad (38)$$

$$r = 0,9937; \quad s = 17,30; \quad F = 4294,58.$$

Voelkel [385] dla *cis* i *trans* alkenów analizowanych odpowiednio na skwalanie (100 °C) oraz OV-101 (110 °C) uzyskał równania:

— dla izomerów *cis*:

$$I_{skw} = 123,1 + 232,7 \cdot {}^1\chi - 196,9 \cdot {}^2\chi + 210,6 \cdot {}^3\chi, \quad (39)$$

$$n = 47; \quad r = 0,9996;$$

$$I_{OV-101} = 734,1 + 1,562 \cdot W, \quad (40)$$

$$n = 37; \quad r = 0,9751;$$

— dla izomerów *trans*:

$$I_{skw} = 136,3 + 248,8 \cdot {}^1\chi - 263,8 \cdot {}^2\chi + 270,5 \cdot {}^3\chi, \quad (41)$$

$$n = 47; \quad r = 0,9991;$$

$$I_{OV-101} = 730,3 + 1,578 \cdot W, \quad (42)$$

$$n = 37; \quad r = 0,9749.$$

Bošnjak i wsp. [388] natomiast zastosowali trójwymiarowy indeks Wienera ${}^3W_{CH}$ do przewidywania indeksów retencji 157 alkanów:

$$I = 119,5 \cdot [{}^3W_{CH}]^{0,2947} - 202,9, \quad (43)$$

$$r = 0,9862; \quad F = 2728; \quad s = 31.$$

Trójwymiarowy indeks Wienera 3W zdefiniowany jest jako [9, 47, 67, 425–427]:

$${}^3W = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j ({}^3D)_{ij}, \quad (44)$$

gdzie macierz odległości 3D , ${}^3D = {}^3D(G)$, jest symetryczną macierzą $N \times N$, której elementy $({}^3D)_{ij}$ przedstawiają najkrótsze odległości kartezjańskie między atomami i oraz j w grafie G ; dolny indeks CH oznacza, że indeks ten obliczany jest dla węglowo-wodorowych szkieletów alkanów.

Podobne równanie korelacyjne do równania (43) dla monoalkilo- i *o*-dialkilobenzenów, ale ze zwykłym indeksem Wienera, uzyskali Bonchev i wsp. [372]:

$$I = (244 \pm 4) \cdot W^{(0,297 \pm 0,003)}. \quad (45)$$

Gassiot-Matas i wsp. [387] wykazali możliwość zastosowania indeksu χ oraz momentów dipolowych dwudziestu węglowodorów olefinowych i para-

finowych do przewidywania ich indeksów retencji w GC na skwalanie w temp. 80 °C:

$$I = 200,13 \cdot \chi + 217,45 \cdot \mu^2 + 16,89, \quad (46)$$

$$r = 0,99986; \quad s = 1,83.$$

Podobne wyniki dla trzydziestu oligooksylenowych pochodnych alkoholi, tioalkoholi i alkiloamin uzyskał Voelkel [419]:

$$I_{OV-17} = 217 \cdot \mu_{chr}^2 + 229,6 \cdot \chi^v - 331,5, \quad (47)$$

$$r = 0,999; \quad s = 0,354; \quad F = 2195904.$$

W GC bardzo często istnieje możliwość przewidywania czasów retencji na podstawie jednego lub dwóch indeksów topologicznych. Dla niektórych grup związków organicznych takie postępowanie nie jest jednak wystarczające. Przykładowo Bogdanov [394] przewidywał czasy retencji czterdziestu mono-, di- i trimetylobifenyli na podstawie pięciu indeksów topologicznych:

$$t_R = -108,00 (\pm 8,58) - 6,28 (\pm 3,05) \cdot (D4) + 3,31 (\pm 0,30) \cdot (M_2) -$$

$$12,80 (\pm 1,42) \cdot \chi_{pc}^6 - 102,72 (\pm 13,09) \cdot \chi_{ch}^7 - 1,58 (\pm 1,53) \cdot \chi^v, \quad (48)$$

$$r^2 = 0,921; \quad s = 1,48; \quad F^{5,33} = 89,$$

gdzie $D4$ jest średniokwadratowym indeksem odległości czwartego rzędu, M_2 jest indeksem Gutmana (def. w cz. I [288]: p. 4.1.1).

Ogólne równanie do obliczania średniokwadratowego topologicznego indeksu odległości s -tego rzędu jest następujące [26, 394]:

$$D^{(s)} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{k_{max}} (A_k^2)_{ii} \cdot k^s}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{k_{max}} (A_k^2)_{ii}} \right]^{1/s}, \quad (49)$$

gdzie $s = 1, 2, 3$ lub 4 ; $(A_k^2)_{ii}$ jest kwadratem macierzy sąsiedownia wyższego rzędu; k jest liczbą wierzchołków sąsiadujących z wierzchołkiem i .

Podane przykłady potwierdzają znaczenie indeksów topologicznych w aspekcie przewidywania parametrów retencji w chromatografii ciekowej i chromatografii gazowej.

4. PODSUMOWANIE

W pierwszej części niniejszej pracy [288] omówiono najważniejsze indeksy topologiczne i ich znaczenie fizykochemiczne. W części drugiej zwrócono głównie uwagę na sposoby obliczania wybranych indeksów topologicznych, a także na ich zastosowania w badaniach chromatograficznych.

Niezwykle bogata literatura naukowa na temat samych indeksów topologicznych oraz ich zastosowania w badaniach analitycznych i fizykochemicznych, szczególnie obejmujących związki organiczne, świadczy o znaczeniu omawianego problemu.

Chromatografia jest metodą służącą do rozdziału związków chemicznych zarówno w celach analitycznych, jak i preparatywnych. W tym kontekście powiązanie samego rozdziału chromatograficznego substancji z wybranymi indeksami topologicznymi, a w konsekwencji ze strukturą badanych substancji, stanowi niewątpliwie dalszy ważny krok do ustalania określonych reguł umożliwiających przewidywanie rozdziału i sekwensu np. izomerów na chromatogramie [140, 295, 296]. Przedstawione w niniejszej pracy przykłady dotyczą zastosowania indeksów topologicznych do przewidywania parametru retencji w TLC, HPLC i GC, a więc podstawowego parametru określającego rozdział chromatograficzny substancji, które różnią się budową chemiczną.

Indeks topologiczny związany w sposób pośredni ze strukturą związku chemicznego wraz z parametrem retencji stanowi ważny element charakterystyki fizykochemicznej związków organicznych.

Stwierdzenie ilościowych zależności pomiędzy indeksami topologicznymi oraz danymi chromatograficznymi i spektroskopowymi stwarzają możliwość dalszych badań w zakresie charakterystyki fizykochemicznej związków organicznych.

W literaturze naukowej ukazuje się wiele publikacji na temat samych indeksów oraz ich nowych zastosowań, szczególnie w badaniach fizykochemicznych i biologicznych [21, 93, 94, 133, 179, 183–185, 207, 229, 232, 256, 260, 261, 321, 353, 395, 409–411].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. B. Kier, L. H. Hall, *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, Academic Press, New York 1976.
- [2] L. B. Kier, L. H. Hall, *Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis*, Research Studies Press LTD, Letchworth 1986.
- [3] C. Jochum, M. G. Hicks, J. Sunke (red.), *Physical Property Prediction in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin 1988.
- [4] R. C. Reid, J. M. Prasnitz, T. K. Sherwood, *Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. Mc Graw-Hill, New York 1977.
- [5] K. Samuła, A. Cieniecka, *Wstęp do projektowania leków*, PZWL, Warszawa 1979.
- [6] R. Franke, *Theoretical Drug Design Methods*, Akademie Verlag, Berlin 1984.
- [7] T. G. Topliss, *Quantitative Structure-Activity Relationships of Drugs*, Academic Press, New York 1983.
- [8] A. Balaban, A. Chiriac, I. Motoc, Z. Simon, *Steric Fit in Quantitative Structure-Activity Relations*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980.
- [9] N. Trinajstić, *Chemical Graph Theory*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1992.
- [10] L. Goldberg (red.), *Structure-Activity Correlation as a Predictive Tool in Toxicology, Fundamentals, Methods, and Applications*, Hemisphere, Washington 1983.

- [11] C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York 1979.
- [12] S. H. Yalkowsky, A. A. Sinkula, S. C. Valvani (red.), *Physical Chemical Properties of Drugs*, Medicinal Research Series, vol. 10, Marcel Dekker, New York 1980.
- [13] R. Kaliszan, *Quantitative Structure–Chromatographic Retention Relationships, A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*, J. D. Winefordner, I. M. Kolthoff (red.), vol. 93, John Wiley & Sons, New York 1987.
- [14] P. de Voogt, *QSARs for the Environmental Behaviour of Polynuclear (Hetero)Aromatic Compounds, Studies in Aqueous Systems*, Central Service Bureau, de Betuwe B., Beusichem, Amsterdam 1990.
- [15] R. Kaliszan, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1986, 16, 323.
- [16] R. Kaliszan, [w:] *Advances in Chromatography*, P. R. Brown, E. Grushka (red.) 1993, 33, 147.
- [17] L. Ekiert, J. Bojarski, J. L. Mokrosz, *Wiad. Chem.*, 1986, 40, 65.
- [18] M. Szafran, *ibid.*, 1993, 47, 477.
- [19] A. Sabljčić, N. Trinajstić, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1981, 31, 189.
- [20] H. Kubinyi, *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, vol. 1: *Principles and Practice*, M. E. Wolff (red.), John Wiley & Sons, Inc., New York 1995.
- [21] K. Romanowska, *Int. J. Quant. Chem.*, 1992, 43, 175.
- [22] H. van de Waterbeemd, B. Testa, *Adv. Drug. Res.*, 1987, 16, 85.
- [23] L. B. Kier, L. H. Hall, *ibid.*, 1992, 22, 1.
- [24] L. H. Hall, L. B. Kier, *Reviews in Computational Chemistry II*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (red.), VCH Publishers, New York 1991, 367.
- [25] K. Osmiałowski, R. Kaliszan, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1991, 10, 125.
- [26] A. T. Balaban, I. Motoc, D. Bonchev, O. Mekenyan, *Top. Curr. Chem.*, 1983, 114, 21.
- [27] N. Trinajstić, M. Randić, D. J. Klein, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1986, 36, 267.
- [28] D. H. Rouvray, *Chemical Applications of Topology and Graph Theory*, 1983, 28, 159.
- [29] A. T. Balaban, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1979, 53, 355.
- [30] D. Bonchev, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1995, 336, 137.
- [31] D. Rouvray, *ibid.*, 1989, 185, 187.
- [32] M. Randić, P. G. Seybold, *SAR and QSAR in Environmental Research*, 1993, 1, 77.
- [33] P. J. Hansen, P. C. Jurs, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 574.
- [34] M. S. Lajiness, *Molecular Similarity-Based Methods for Selecting Compounds for Screening*, [w:] *Computational Chemical Graph Theory*, D. H. Rouvray (red.), Nova Science Publishers, New York 1989, 299.
- [35] D. Horvat, A. Graovac, D. Plavšić, N. Trinajstić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.*, 1992, 26, 401.
- [36] W. J. Dunn, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1989, 6, 181.
- [37] S. C. Basak, V. R. Magnuson, G. J. Niemi, R. R. Regal, *Discrete Applied Mathematics*, 1988, 19, 17.
- [38] S. C. Basak, V. R. Magnuson, G. D. Veith, *Mathematical Modelling in Science and Technology*, [w:] X. J. R. Avula, E. Y. Rodin (red.), *The Fifth International Conference*, California 1985, 300.
- [39] D. Bonchev, V. Kamenska, O. Mekenyan, *J. Math. Chem.*, 1990, 5, 43.
- [40] O. Mekenyan, D. Bonchev, A. Balaban, *ibid.*, 1988, 2, 347.
- [41] H. Wiener, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2636.
- [42] H. Wiener, *ibid.*, 1947, 69, 17.
- [43] H. Wiener, *J. Phys. Chem.*, 1948, 52, 1082.
- [44] H. Wiener, *J. Phys. Colloid Chem.*, 1948, 52, 425.
- [45] H. Wiener, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 766.
- [46] J. R. Platt, *ibid.*, 1947, 15, 419.

- [47] Z. Mihalić, D. Veljan, D. Amić, S. Nikolić, D. Plavšić, N. Trinajstić, *J. Math. Chem.*, 1992, **11**, 223.
- [48] I. Lukovits, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 1079.
- [49] I. Lukovits, I. Gutman, *Match*, 1994, **3**, 133.
- [50] I. Lukovits, *Croat. Chem. Acta*, 1995, **68**, 99.
- [51] D. J. Klein, I. Lukovits, I. Gutman, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, **35**, 50.
- [52] S. Nikolić, N. Trinajstić, Z. Mihalić, *Croat. Chem. Acta*, 1995, **68**, 105.
- [53] I. Gutman, E. Estrada, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, **36**, 541.
- [54] I. Gutman, Y.-N. Yeh, S.-L. Lee, Y.-L. Luo, *Indian J. Chem.*, 1993, **32A**, 651.
- [55] D. J. Klein, Z. Mihalić, D. Plavšić, N. Trinajstić, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1992, **32**, 304.
- [56] A. Graovac, T. Pisanski, *J. Math. Chem.*, 1991, **8**, 53.
- [57] M. Juvan, B. Mohar, A. Graovac, S. Klavžar, J. Žerovnik, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, **35**, 834.
- [58] B. Mohar, T. Pisanski, *J. Math. Chem.*, 1988, **2**, 267.
- [59] T. Pisanski, J. Žerovnik, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 395.
- [60] D. Plavšić, S. Nikolić, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, 1993, **66**, 345.
- [61] M. V. Diudea, P. Pârv, M. I. Topan, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 267.
- [62] I. Lukovits, W. Linert, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 899.
- [63] I. Gutman, S. Marković, L. Popović, Z. Spalević, L. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 207.
- [64] Z. Slanina, M.-Ch. Chao, Sh.-L. Lee, I. Gutman, *ibid.*, 1997, **62**, 211.
- [65] M. Randić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1978, **5**, 245.
- [66] F. Saura-Calixto, A. Garcia-Raso, J. Cañellas, *An. Quim.*, 1983, **79**, 411.
- [67] Z. Mihalić, N. Trinajstić, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1991, **232**, 65.
- [68] S. C. Basak, G. D. Grunwald, *Math. Modelling and Sci. Computing*, 1993, **2**, 735.
- [69] D. E. Needham, I.-Ch. Wei, P. G. Seybold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4186.
- [70] S. C. Basak, G. D. Grunwald, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, **35**, 366.
- [71] A. T. Balaban, S. C. Basak, T. Colburn, G. D. Grunwald, *ibid.*, 1994, **34**, 1118.
- [72] P. G. Seybold, M. A. May, M. L. Gargas, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1986, **36**, 253.
- [73] S. C. Basak, G. J. Niemi, G. D. Veith, *J. Math. Chem.*, 1971, **7**, 243.
- [74] A. T. Balaban, S. Bertelsen, S. C. Basak, *Match.*, 1994, **30**, 55.
- [75] S. C. Basak, G. D. Grunwald, *SAR and QSAR in Environ. Sci.*, 1994, **2**, 289.
- [76] H. P. Schultz, E. B. Schultz, T. P. Schultz, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1990, **30**, 27.
- [77] H. P. Schultz, E. B. Schultz, T. P. Schultz, *ibid.*, 1992, **32**, 69.
- [78] H. P. Schultz, T. P. Schultz, *ibid.*, 1992, **32**, 364.
- [79] H. P. Schultz, T. P. Schultz, *ibid.*, 1993, **33**, 240.
- [80] H. P. Schultz, E. B. Schultz, T. P. Schultz, *ibid.*, 1993, **33**, 863.
- [81] H. P. Schultz, E. B. Schultz, T. P. Schultz, *ibid.*, 1994, **34**, 1151.
- [82] Z. Mihalić, N. Trinajstić, *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**, 701.
- [83] D. H. Rouvray, *Match*, 1995, **1**, 125.
- [84] D. H. Rouvray, R. B. Pandey, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 2286.
- [85] I. Motoc, A. T. Balaban, O. Mekenyan, D. Bonchev, *Match*, 1982, **13**, 369.
- [86] L. Pogliani, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 801.
- [87] B. D. Skrbic, *Chromatografia*, 1995, **41**, 183.
- [88] H. P. Schultz, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1989, **29**, 227.
- [89] C. M. White, *J. Chem. & Eng. Data*, 1986, **31**, 199.
- [90] M. Randić, P. J. Hansen, P. C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1988, **28**, 60.
- [91] L. H. Hall, L. B. Kier, W. J. Murray, *J. Pharm. Sci.*, 1975, **64**, 1974.
- [92] L. B. Kier, L. H. Hall, *ibid.*, 1976, **65**, 1806.
- [93] T. Morikawa, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 193.
- [94] M. Kuanar, B. K. Mishra, *ibid.*, 1997, **62**, 289.
- [95] P. G. Seybold, M. May, U. A. Bagal, *J. Chem. Educ.*, 1987, **64**, 575.

- [96] J. C. Dearden, *Sci. Tot. Environ.*, 1991, **109/110**, 59.
- [97] D. Bonchev, O. Mekenyan, V. Kamenska, *J. Math. Chem.*, 1992, **11**, 107.
- [98] L. Pogliani, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 925.
- [99] M. Medić-Šarić, S. Nikolić, J. Matijević-Sosa, *Acta Pharm.*, 1992, **42**, 153.
- [100] L. B. Kier, L. H. Hall, *J. Pharm. Sci.*, 1983, **72**, 1170.
- [101] E. J. Kupchik, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1988, **7**, 57.
- [102] E. J. Kupchik, *ibid.*, 1986, **5**, 95.
- [103] E. J. Kupchik, *ibid.*, 1989, **8**, 98.
- [104] L. H. Hall, D. Aaserud, *ibid.*, 1989, **8**, 296.
- [105] L. B. Kier, *ibid.*, 1986, **5**, 7.
- [106] E. J. Kupchik, *ibid.*, 1985, **4**, 123.
- [107] H. P. Schultz, E. B. Schultz, T. P. Schultz, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, **35**, 864.
- [108] S. C. Basak, A. B. Roy, J. J. Ghosh, [w:] *Proceedings of the 2nd International Conference on Mathematical Modelling*, University of Missouri-Rolla (USA), 1980, vol. II, 851.
- [109] M. Randić, *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**, 713.
- [110] J. Ciudad, R. García, J. Gálvez, *An. Quim.*, 1987, **83**, 385.
- [111] S. de Flora, R. Koch, K. Strobel, M. Nagel, *Toxicol. Environ. Chem.*, 1985, **10**, 157.
- [112] S. Nikolić, M. Medić-Šarić, S. Rendić, N. Trinajstić, *Drug Metabolism Reviews*, 1994, **26**, 717.
- [113] B. Lučić, S. Nikolić, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, 1995, **68**, 435.
- [114] M. B. Perry, C. M. White, *AIChE J.*, 1987, **33**, 146.
- [115] A. Regosz, T. Wojtkiewicz, K. Ośmiałowski, R. Kalisz, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1991, **41**, 7.
- [116] V. R. Magnuson, D. K. Harriss, S. C. Basak, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, 1983, **28**, 178.
- [117] A. Sabljčić, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 358.
- [118] A. Pyka, [w:] *Dünnschicht-Chromatographie*, R. E. Kaiser, W. Günther, H. Gunz, G. Wulff (red.), IAS mbH Moers, Düsseldorf 1996, 186.
- [119] A. Voelkel, *J. Chromatogr.*, 1992, **623**, 83.
- [120] A. Sabljčić, R. Lara, W. Ernst, *Chemosphere*, 1989, **19**, 1665.
- [121] A. Sabljčić, *Sci. Tot. Environ.*, 1991, **109/110**, 197.
- [122] L. B. Kier, L. H. Hall, W. L. Murray, M. Randić, *J. Pharm. Sci.*, 1975, **64**, 1971.
- [123] L. B. Kier, W. Murray, M. Randić, L. H. Hall, *ibid.*, 1976, **65**, 1226.
- [124] L. Pogliani, *ibid.*, 1992, **81**, 334.
- [125] D. Bonchev, X. Liu, D. J. Klein, *Croat. Chem. Acta*, 1993, **66**, 141.
- [126] J. C. Schug, J. W. Viers, J. I. Seeman, *J. Pharm. Sci.*, 1984, **73**, 1472.
- [127] E. Estrada, I. Gutman, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, **36**, 850.
- [128] H. P. Schultz, T. P. Schultz, *ibid.*, 1991, **31**, 144.
- [129] L. B. Kier, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1989, **8**, 218.
- [130] R. Kalisz, *Chromatografia*, 1979, **12**, 171.
- [131] S. Karmarkar, S. Karmarkar, S. Joshi, A. Das, P. V. Khadikar, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 227.
- [132] I. Gutman, N. Trinajstić, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **17**, 535.
- [133] J. Gálvez, R. García, M. T. Salabert, R. Soler, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 520.
- [134] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1996, **9**, 181.
- [135] L. B. Kier, L. H. Hall, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1991, **10**, 134.
- [136] J. Śliwiok, M. Barysz, B. Kocjan, B. Korczak, *Microch. J.*, 1985, **32**, 198.
- [137] J. Śliwiok, A. Podgórný, A. Siwek, B. Witkowska, *J. Planar Chromatogr.*, 1990, **3**, 410.
- [138] A. Kozera, J. Śliwiok, *ibid.*, 1995, **8**, 450.
- [139] A. Siwek, J. Śliwiok, *J. Chromatogr.*, 1990, **506**, 109.

- [140] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1996, 9, 215.
- [141] I. Lukovits, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1990, 9, 227.
- [142] I. Lukovits, *Reports in Molecular Theory*, 1900, 1, 127.
- [143] I. Lukovits, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1992, 19, 217.
- [144] P. de Voogt, G. A. Van Zijl, H. Govers, U. A. Th. Brinkman, *J. Planar Chromatogr.*, 1990, 3, 24.
- [145] A. Sabljčić, H. Güsten, J. Hermens, A. Opperhuizen, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1394.
- [146] G. J. Niemi, S. C. Basak, G. D. Veith, G. Grunwald, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1992, 11, 893.
- [147] H. Güsten, A. Sabljčić, [w:] *Polycyclic Aromatic Compounds*, P. Garrigues, M. Lamotte (red.), Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1993, 3 (Supplement), 267.
- [148] W. J. Murray, L. H. Hall, L. B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, 1975, 64, 1978.
- [149] H. Güsten, D. Horvatić, A. Sabljčić, *Chemosphere*, 1991, 23, 199.
- [150] R. E. Koopmans, R. F. Rekker, *J. Chromatogr.*, 1984, 285, 267.
- [151] W. Meylan, P. H. Howard, R. S. Boethling, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1560.
- [152] A. Vera, M. Montes, J. L. Usero, J. Casado, *J. Pharm. Sci.*, 1992, 81, 791.
- [153] H. Govers, C. Ruepert, T. Stevens, C. J. van Leeuwen, *Chemosphere*, 1986, 15, 383.
- [154] S. C. Basak, G. J. Niemi, G. D. Veith, *J. Math. Chem.*, 1990, 4, 185.
- [155] S. C. Basak, G. J. Niemi, G. D. Veith, [w:] *Computational Chemical Graph Theory, A Collection of Papers from a Symposium entitled "Computational Chemical Graph Theory and Combinatorics" held during the 1988 Fall Meeting of the American Chemical Society in Los Angeles*, D. H. Rouvray (red.), Nova Science Publishers, New York 1990, 235.
- [156] S. C. Basak, [w:] *Practical Applications of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicology*, W. Karcher, J. Devillers (red.), ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg 1990, 83.
- [157] S. C. Basak, G. D. Grunwald, *New. J. Chem.*, 1995, 19, 231.
- [158] J. L. Mokrosz, B. Duszyńska, L. Strekowski, *Pharmazie*, 1992, 47, 538.
- [159] A. Sabljčić, D. Horvatić, H. Güsten, J. Hermens, A. Opperhuizen, *Sci. Tot. Environ., Supplement* 1993, 1373.
- [160] A. Sabljčić, *Environ. Health Perspect.*, 1989, 83, 179.
- [161] A. Sabljčić, H. Güsten, J. Schönherr, M. Riederer, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24, 1321.
- [162] M. J. Wells, C. R. Clark, R. M. Patterson, *J. Chromatogr. Sci.*, 1981, 19, 573.
- [163] G. J. Niemi, R. R. Regal, G. D. Veith, [w:] *Environmental Applications of Chemometrics*, J. J. Breen, P. E. Robinson (red.), 1985, 292, 148.
- [164] C. Ruepert, A. Grinwis, H. Govers, *Chemosphere*, 1985, 14, 279.
- [165] P. de Voogt, J. W. M. Wegener, J. C. Klamer, G. A. van Zijl, H. Govers, *Biomed. Environ. Sci.*, 1988, 1, 194.
- [166] S. C. Basak, D. P. Gieschen, V. R. Magnuson, D. K. Harriss, *IRCS Med. Sci.*, 1982, 10, 619.
- [167] G. Szász, O. Papp, J. Vámos, K. Hankó-Novák, L. B. Kier, *J. Chromatogr.*, 1983, 269, 91.
- [168] M. T. D. Cronin, J. C. Dearden, [w:] *QSAR: Quantitative Structure-Activity Relationships in Drug Design*, Alan R. Liss, Inc. 1989, 407.
- [169] Ch. Steinborn, Ch. Taube, H. J. Mest, *Pharmazie*, 1990, 45, 370.
- [170] A. Sabljčić, *J. Agric. Food Chem.*, 1984, 32, 243.
- [171] A. Sabljčić, [w:] *QSAR in Environmental Toxicology—II*, K. L. E. Kaiser (red.), D. Reidel Publishing Company, 1987, 309.
- [172] A. Sabljčić, M. Protić, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1982, 28, 162.
- [173] A. Sabljčić, H. Güsten, H. Verhaar, J. Hermens, *Chemosphere*, 1995, 31, 4489.

- [174] T. Suzuki, K. Ohtaguchi, K. Kooide, *Computers Chem.*, 1992, **16**, 41.
- [175] A. Sabljčić, H. Güsten, *Chemosphere*, 1989, **19**, 1503.
- [176] L. B. Kier, *Med. Res. Rev.*, 1987, **7**, 417.
- [177] L. B. Kier, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1987, **6**, 117.
- [178] M. J. Murray, *J. Pharm. Sci.*, 1977, **66**, 1352.
- [179] I. Gutman, J. H. Potgieter, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 185.
- [180] I. Gutman, J. H. Potgieter, *S. Afr. J. Sci.*, 1996, **92**, 47.
- [181] S. C. Basak, D. P. Gieschen, D. K. Harris, V. R. Magnuson, *J. Pharm. Sci.*, 1983, **72**, 934.
- [182] M. L. Gargas, P. G. Seybold, M. E. Anderson, *Toxicol. Letters*, 1988, **43**, 235.
- [183] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1996, **9**, 52.
- [184] P. V. Khadikar, S. Karmarkar, S. Joshi, I. Gutman, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1996, **61**, 89.
- [185] A. Voelkel, *Computers Chem.*, 1994, **18**, 1.
- [186] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1998, **11**, 61.
- [187] F. Saura-Calixto, A. Garcia-Raso, *Chromatographia*, 1982, **15**, 521.
- [188] A. T. Balaban, I. Motoc, *Match*, 1979, **5**, 197.
- [189] D. H. Rouvray, W. Tatong, *Z. Naturforsch.*, 1986, **41a**, 1238.
- [190] M. P. Hanson, D. H. Rouvray, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 2981.
- [191] J. L. Mokrosz, *Pharmazie*, 1985, **40**, 359.
- [192] M. J. Mokrosz, B. Rys, J. L. Mokrosz, M. H. Paluchowska, *Chemica Scripta*, 1984, **23**, 250.
- [193] J. L. Mokrosz, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 1984, **317**, 718.
- [194] D. H. Rouvray, S. El-Basil, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1988, **165**, 9.
- [195] P. V. Khadikar, S. Joshi, *X-Ray Spectrom.*, 1995, **24**, 201.
- [196] M. V. Diudea, C. M. Pop, G. Katona, A. Y. Dobrynin, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 241.
- [197] H. Li, L. Xu, Q. A. Su, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **316**, 39.
- [198] H. Li, L. Xu, Y. Q. Yang, Q. Su, *ibid.*, 1996, **321**, 97.
- [199] A. Voelkel, *J. Chromatogr.*, 1989, **464**, 251.
- [200] W. J. Spillane, G. Morini, G. G. Birch, *Food Chem.*, 1992, **44**, 337.
- [201] L. B. Kier, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1987, **6**, 8.
- [202] M. Vighi, D. Calamari, *Chemosphere*, 1987, **16**, 1043.
- [203] M. Vighi, D. Calamari, *ibid.*, 1985, **11/12**, 1925.
- [204] M. Randić, B. Jerman-Blažič, D. H. Rouvray, P. G. Seybold, S. C. Grossman, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1987, **14**, 245.
- [205] O. Mekenyan, D. Bonchev, A. Sabljčić, N. Trinajstić, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1987, **37**, 75.
- [206] M. Randić, A. Sabljčić, S. Nikolić, N. Trinajstić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1988, **15**, 267.
- [207] A. Jurić, M. Gagro, S. Nikolić, N. Trinajstić, *J. Math. Chem.*, 1992, **11**, 179.
- [208] S. Carter, S. Nikolić, N. Trinajstić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1989, **16**, 323.
- [209] M. Tichý, V. Trčka, Z. Roth, M. Krivucová, *Environ. Health Perspect.*, 1985, **61**, 321.
- [210] S. C. Basak, D. P. Gieschen, V. R. Magnuson, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1984, **3**, 191.
- [211] A. B. Roy, S. C. Basak, D. K. Harriss, V. R. Magnuson, [w:] *Mathematical Modelling in Science and Technology, The Fourth International Conference, Zurich, Switzerland 1983*, 745.
- [212] L. Strekowski, J. L. Mokrosz, V. A. Honkan, A. Czarny, M. T. Cegla, R. L. Wydra, S. E. Patterson, R. F. Schinazi, *J. Med. Chem.*, 1991, **34**, 1739.
- [213] G. Taillandier, M. H. Pera, *Pharmazie*, 1990, **45**, 536.
- [214] M. Richard, G. Taillandier, M. N. Ramos, S. L. Galdino, I. Da Rocha Pita, *ibid.*, 1990, **45**, 771.

- [215] S. C. Basak, D. K. Harriss, V. R. Magnuson, *J. Pharm. Sci.*, 1984, **73**, 429.
- [216] S. K. Ray, S. C. Basak, C. Roychaudhury, A. B. Roy, J. J. Ghosh, *Indian J. Pharm.*, 1982, **13**, 301.
- [217] S. C. Basak, C. M. Frane, M. E. Rosen, V. R. Magnuson, *Med. Sci. Res.*, 1987, **15**, 887.
- [218] S. C. Basak, D. Grunwald, [w:] *XVI International Cancer Congress*, Wlochy 1995, 413.
- [219] L. D. Newsome, D. E. Johnson, R. L. Lipnick, S. L. Broderius, Ch. L. Russom, *Sci. Tot. Environ.*, 1991, **109/110**, 537.
- [220] M. Tissut, G. Taillander, P. Ravanel, J.-L. Benoit-Guyod, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1987, **13**, 32.
- [221] L. H. Hall, B. Mohney, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1991, **10**, 43.
- [222] L. B. Kier, *ibid.*, 1986, **5**, 1.
- [223] P. G. Seybold, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1983, **10**, 103.
- [224] W. J. Murray, L. B. Kier, *J. Med. Chem.*, 1976, **19**, 573.
- [225] M. Randić, P. C. Jurs, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1989, **8**, 39.
- [226] L. B. Kier, W. J. Murray, L. H. Hall, *J. Med. Chem.*, 1975, **18**, 1272.
- [227] L. H. Hall, L. B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, 1977, **66**, 642.
- [228] M. Randić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1984, **11**, 137.
- [229] A. Tsantili-Kakoulidou, L. B. Kier, N. Yoshi, *J. Chim. Phys.*, 1992, **89**, 1729.
- [230] A. T. Balaban, I. Niculescu-Duvăz, Z. Simon, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1987, **37**, 7.
- [231] M. Ivanušević, S. Nikolić, N. Trinajstić, *Rev. Roum. Chim.*, 1991, **36**, 389.
- [232] D. Bonchev, C. F. Mountain, W. A. Seitz, A. T. Balaban, *J. Med. Chem.*, 1993, **36**, 1562.
- [233] O. Mekenyan, D. Peitchev, D. Bonchev, N. Trinajstić, J. Dimitrova, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 1986, **36**, 629.
- [234] O. Mekenyan, D. Peitchev, D. Bonchev, N. Trinajstić, I. Bangov, *ibid.*, 1986, **36**, 176.
- [235] B. Bogdanov, S. Nikolić, A. Sabljčić, N. Trinajstić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1987, **14**, 325.
- [236] D. H. Rouvray, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1986, **36**, 239.
- [237] G. Turan-Zitouni, G. Bergé, A. M. Noël-Artis, P. Chevallet, P. Fulcrand, J. Castel, *Il Farmaco—Ed. Sc.*, 1988, **43**, 643.
- [238] A. T. Balaban, C. Catană, M. Dawson, I. Niculescu-Duvăz, *Rev. Roum. Chim.*, 1990, **35**, 997.
- [239] S. C. Basak, L. J. Monsrud, M. E. Rosen, C. M. Frane, V. R. Magnuson, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1986, **36**, 81.
- [240] S. C. Basak, *Med. Sci. Res.*, 1988, **16**, 281.
- [241] S. C. Basak, *ibid.*, 1987, **15**, 605.
- [242] S. C. Basak, C. M. Frane, M. E. Rosen, V. R. Magnuson, *IRCS Med. Sci.*, 1986, **14**, 848.
- [243] I. Lukovits, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1988, **II**, 1667.
- [244] L. Strekowski, M. Mokrosz, J. L. Mokrosz, A. Strekowska, S. A. Allison, W. D. Wilson, *Anti-Cancer Drug Design*, 1988, **3**, 79.
- [245] L. Strekowski, J. L. Mokrosz, W. D. Wilson, M. J. Mokrosz, A. Strekowska, *Biochemistry*, 1992, **31**, 10802.
- [246] L. Strekowski, W. D. Wilson, J. L. Mokrosz, M. J. Mokrosz, D. B. Harden, F. A. Tanius, R. L. Wydra, S. A. Crow Jr., *J. Med. Chem.*, 1991, **34**, 580.
- [247] G. Taillandier, M. Domard, *Pharmazie*, 1987, **42**, 538.
- [248] R. S. Boethling, A. Sabljčić, *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**, 672.
- [249] A. Sabljčić, *Z. gesamte Hyg.*, 1987, **33**, 493.
- [250] A. Sabljčić, M. Protić-Sabljić, *Mol. Pharmacol.*, 1983, **23**, 213.
- [251] A. Sabljčić, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 1983, **30**, 80.
- [252] M. Šoškić, A. Sabljčić, *Croat. Chem. Acta*, 1987, **60**, 755.

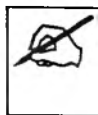
- [253] A. Sabljčić, N. Trinajstić, D. Maysinger, *Acta Pharm. Jugosl.*, 1981, **31**, 71.
- [254] M. Protić, A. Sabljčić, *Aquat. Toxicol.*, 1989, **14**, 47.
- [255] A. Sabljčić, M. Protić, *Chem.-Biol. Interactions*, 1982, **42**, 301.
- [256] M. Salo, S. Sarna, H. Vuorela, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1994, **12**, 867.
- [257] J. R. Parsons, H. A. Govers, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1990, **19**, 212.
- [258] R. García Doménech, J. Gálvez Alvarez, R. Moliner Llusar, F. Garcia March, *Drug Invest.*, 1991, **3**, 344.
- [259] L. Buydens, D. L. Massart, P. Geerlings, *Eur. J. Med. Chem.—Chim. Ther.*, 1986, **21**, 35.
- [260] J. Gálvez, R. García-Doménech, J. V. de Julián-Ortiz, R. Soler, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, **34**, 1198.
- [261] J. Gálvez, R. García-Doménech, J. V. de Julián-Ortiz, R. Soler, *ibid.*, 1995, **35**, 272.
- [262] S. C. Basak, S. Bertelsen, G. D. Grunwald, *ibid.*, 1994, **34**, 270.
- [263] C. Roychaudhury, S. C. Basak, A. B. Roy, J. J. Ghosh, *Indian Drugs*, 1980, **18**, 97.
- [264] S. K. Ray, S. C. Basak, C. Roychaudhury, A. B. Roy, J. J. Ghosh, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 1983, **33**, 352.
- [265] S. K. Ray, S. Gupta, S. C. Basak, C. Roychaudhury, A. B. Roy, J. J. Ghosh, *Indian J. Chem.*, 1985, **24B**, 1149.
- [266] S. K. Ray, S. C. Basak, C. Roychaudhury, A. B. Roy, J. J. Ghosh, *ibid.*, 1981, **20B**, 894.
- [267] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1994, **7**, 108.
- [268] A. Pyka, *ibid.*, 1995, **8**, 52.
- [269] A. Pyka, *ibid.*, 1995, **8**, 219.
- [270] A. Pyka, *ibid.*, 1995, **8**, 454.
- [271] S. C. Basak, S. Bertelsen, G. D. Grunwald, *Toxicol. Lett.*, 1995, **79**, 239.
- [272] R. S. Boethling, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1986, **5**, 797.
- [273] N. H. Tang, D. J. W. Blum, N. Nirmalakhandan, R. E. Speece, *J. Environ. Eng.*, 1992, **118**, 17.
- [274] P. G. Seybold, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1983, **10**, 95.
- [275] R. S. Markin, W. J. Murray, *Pharm. Research*, 1988, **7**, 408.
- [276] R. S. Markin, W. J. Murray, H. Boxenbaun, *ibid.*, 1988, **5**, 201.
- [277] L. H. Hall, B. K. Mohny, L. B. Kier, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1993, **12**, 44.
- [278] R. G. Lawson, P. C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1990, **30**, 137.
- [279] S. C. Basak, V. R. Magnuson, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 1983, **33**, 501.
- [280] L. Poglani, *J. Pharm. Sci.*, 1992, **81**, 967.
- [281] O. Mekenyan, D. Bonchev, D. H. Rouvray, D. Peitchev, I. Bangov, *Eur. J. Med. Chem.*, 1991, **26**, 305.
- [282] M. Randić, Ch. L. Wilkins, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.*, 1979, **6**, 55.
- [283] S. C. Basak, G. D. Grunwald, *Chemosphere*, 1995, **31**, 2529.
- [284] P. V. Khadikar, S. Karmarkar, S. Sharma, A. Das Seerwani, S. Joshi, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 219.
- [285] E. Estrada, L. Rodriguez, *ibid.*, 1997, **62**, 199.
- [286] D. D. Vaishnav, R. S. Boething, L. Baneu, *Chemosphere*, 1987, **16**, 695.
- [287] I. Gutman, M. Rusčić, N. Trinajstić, C. F. Wilcox, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 3399.
- [288] A. Pyka, *Wiad. Chem.*, 1997, **51**, 783.
- [289] M. Randić, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 6609.
- [290] A. Sabljčić, D. Horvatić, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33**, 292.
- [291] M. Barysz, G. Jashari, R. Lall, V. Srivastava, N. Trinajstić, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, 1983, **28**, 222.
- [292] A. Balaban, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **89**, 399.
- [293] A. T. Balaban, P. Filip, *Match*, 1984, **16**, 163.
- [294] A. T. Balaban, *ibid.*, 1986, **21**, 115.

- [295] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1991, **4**, 316.
[296] A. Pyka, *ibid.*, 1992, **5**, 435.
[297] A. Pyka, *ibid.*, 1993, **6**, 282.
[298] A. Pyka, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1997, **62**, 251.
[299] I. Gutman, A. Pyka, *ibid.*, 1997, **62**, 261.
[300] M. J. M. Wells, C. R. Clark, *J. Chromatogr.*, 1982, **244**, 231.
[301] U. R. Tjaden, J. C. Kraag, J. F. K. Huber, *ibid.*, 1977, **143**, 183.
[302] J. Burda, M. Kuraš, J. Křiž, L. Vodička, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, **321**, 549.
[303] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1994, **7**, 389.
[304] A. Pyka, *ibid.*, 1996, **9**, 288.
[305] A. Pyka, *ibid.*, 1997, **10**, 121.
[306] J. Śliwiok, B. Kocjan, B. Labe, A. Kozera, J. Zalejska, *ibid.*, 1993, **6**, 492.
[307] G. Bazylak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1994, **39**, 295.
[308] G. Bazylak, *J. Planar Chromatogr.*, 1994, **7**, 202.
[309] A. Kakoulidou, R. F. Rekker, *J. Chromatogr.*, 1984, **295**, 341.
[310] J. Bojarski, L. Ekiert, *Chromatographia*, 1982, **15**, 172.
[311] A. Voelkel, T. Kopczyński, A. Gawałek, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1993, **279**, 217.
[312] L. Ekiert, Z. Grodzińska-Zachwieja, J. Bojarski, *Chromatographia*, 1980, **13**, 472.
[313] G. Bazylak, *J. Planar Chromatogr.*, 1992, **5**, 275.
[314] G. M. Antón-Fos, F. J. García-March, F. Pérez-Giménez, M. T. Salabert-Salvador, R. A. Cercós-del-Pozo, *J. Chromatogr. A*, 1994, **672**, 203.
[315] J. L. Mokrosz, B. Duszyńska, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1990, **9**, 33.
[316] R. Kaliszan, H. Foks, *Chromatographia*, 1977, **10**, 346.
[317] R. M. Soler-Roca, F. J. García-March, G. M. Antón-Fos, R. García-Doménech, F. Pérez-Giménez, J. Gálvez-Alvarez, *J. Chromatogr.*, 1992, **607**, 91.
[318] A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1994, **7**, 41.
[319] M. C. Bonjean, C. Luu Duc, *Eur. J. Med. Chem.*, 1978, **13**, 73.
[320] J. Bojarski, L. Ekiert, *J. Liquid Chromatogr.*, 1983, **6**, 73.
[321] F. J. García-March, G. M. Antón-Fos, F. Pérez-Giménez, M. T. Salabert-Salvador, R. A. Cercós-del-Pozo, J. V. de Julián-Ortiz, *J. Chromatogr. A*, 1996, **719**, 45.
[322] R. Kaliszan, *Chem. Anal. Ser. Monogr. Anal. Chem. Appl.*, 1989, **22**, 563.
[323] C. Martorell, A. C. Calpena, E. Escribano, J. M. Poblet, J. Freixas, *J. Chromatogr. A*, 1993, **655**, 177.
[324] N. Adler, D. Babić, N. Trinajstić, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, **322**, 426.
[325] P. Lehtonen, *Chromatographia*, 1984, **19**, 316.
[326] K. Jinno, K. Kawasaki, *ibid.*, 1984, **18**, 90.
[327] K. Jinno, K. Kawasaki, *ibid.*, 1983, **17**, 445.
[328] P. Lehtonen, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1986, **183**, 177.
[329] R. Kaliszan, K. Ośmiałowski, *J. Chromatogr.*, 1990, **506**, 3.
[330] V. Satcs, O. V. Sakhartova, L. A. Brivkalne, V. A. Belikov, *Zh. Anal. Khim.*, 1984, **39**, 894.
[331] N. Funasaki, S. Hada, S. Neya, *J. Chromatogr.*, 1986, **361**, 33.
[332] D. Amić, D. Davidović-Amić, N. Trinajstić, *J. Chromatogr. A*, 1993, **653**, 115.
[333] P. Lehtonen, *J. Chromatogr.*, 1983, **267**, 277.
[334] M. J. M. Wells, C. Randall-Clark, *ibid.*, 1982, **243**, 263.
[335] R. J. Hurtubise, T. W. Allen, H. F. Silver, *ibid.*, 1982, **235**, 517.
[336] I. S. Lurie, A. C. Allen, *J. Chromatogr.*, 1984, **292**, 283.
[337] K. Jinno, K. Kawasaki, *Chromatographia*, 1983, **17**, 337.
[338] R. H. Rohrbaugh, P. C. Jurs, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 1048.
[339] M. N. Hasan, P. C. Jurs, *ibid.*, 1990, **62**, 2318.

- [340] M. J. M. Wells, C. R. Clark, R. M. Patterson, *ibid.*, 1986, 58, 1625.
- [341] J. Rein, C. M. Cork, K. G. Furton, *J. Chromatogr.*, 1991, 545, 149.
- [342] R. A. Rodriguez, M. J. Sánchez, V. González, F. García-Montelongo, Fresenius *J. Anal. Chem.*, 1993, 345, 748.
- [343] C. M. Tam, O. Kutowy, F. D. F. Talbot, *Chromatographia*, 1991, 32, 224.
- [344] P. Lehtonen, *J. Chromatogr.*, 1987, 398, 143.
- [345] D. Noël, P. Vangheluwe, *ibid.*, 1987, 388, 75.
- [346] W. Markowski, T. Dzido, T. Wawrzynowicz, *Pol. J. Chem.*, 1978, 52, 2063.
- [347] P. Lehtonen, *J. Chromatogr.*, 1984, 314, 141.
- [348] R. M. Smith, *ibid.*, 1981, 209, 1.
- [349] M. J. M. Wells, C. R. Clark, R. M. Patterson, *ibid.*, 1982, 235, 61.
- [350] M. Salo, H. Sirén, P. Volin, S. Wiedmer, H. Vuorela, *19th International Symposium on Column Liquid Chromatography and Related Techniques*, Innsbruck, Austria 1995, 68.
- [351] K. B. Woodburn, J. J. Delfino, P. S. C. Rao, *Chemosphere*, 1992, 24, 1037.
- [352] M. Salo, H. Siren, P. Volin, S. Wiedmer, H. Vuorela, *J. Chromatogr. A*, 1996, 728, 83.
- [353] J. V. de Julián-Ortiz, R. García-Doménech, J. Gálvez-Alvarez, R. Soler-Roca, F. J. García-March, G. M. Antón-Fos, *ibid.*, 1996, 719, 37.
- [354] O. V. Sakhartova, V. Satcs, *Zh. Anal. Khim.*, 1984, 39, 1496.
- [355] J.-X. Huang, E. S. P. Bouvier, J. D. Stuart, W. R. Melander, C. Horváth, *J. Chromatogr.*, 1985, 330, 181.
- [356] S. A. Wise, W. J. Bonnett, F. R. Guenther, W. E. May, *J. Chromatogr., Sci.*, 1981, 19, 457.
- [357] N. Dimov, A. Osman, O. Mekenyan, D. Papazova, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 298, 303.
- [358] F. Saura-Calixto, A. García-Raso, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1984, 17, 279.
- [359] O. Papp, G. Szasz, M. Farkas, G. Simon, I. Hermecz, *J. Chromatogr.*, 1987, 403, 19.
- [360] Z. Suprynowicz, W. M. Buda, M. Mardarowicz, A. Patrykiewicz, *ibid.*, 1985, 333, 11.
- [361] K. Héberger, *Chromatographia*, 1988, 25, 725.
- [362] V. A. Gerasimenko, V. M. Nabivach, *J. Chromatogr.*, 1990, 498, 357.
- [363] A. Robbat Jr., N. P. Corso, P. J. Doherty, M. H. Wolf, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2078.
- [364] A. Robbat Jr., N. P. Corso, P. J. Doherty, D. Marshall, *ibid.*, 1986, 58, 2072.
- [365] R. Corbella, M. A. Rodriguez, M. J. Sánchez, F. García-Montelongo, *Chromatographia*, 1995, 40, 532.
- [366] A. Radecki, H. Lamparczyk, R. Kaliszan, *ibid.*, 1979, 12, 595.
- [367] R. Kaliszan, H. Lamparczyk, *J. Chromatogr., Sci.*, 1978, 16, 246.
- [368] E. K. Whalen-Pederson, P. C. Jurs, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 2184.
- [369] P. J. Doherty, R. M. Hoes, A. Robbat Jr., C. M. White, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2697.
- [370] H. Lamparczyk, R. Kaliszan, A. Radecki, *J. Chromatogr.*, 1986, 361, 442.
- [371] M. L. Lee, D. L. Vassilaras, C. M. White, M. Navotny, *Anal. Chem.*, 1977, 51, 768.
- [372] D. Bonchev, O. Mekenyan, G. Protić, N. Trinajstić, *J. Chromatogr.*, 1979, 176, 149.
- [373] J. Bermejo, M. D. Guillen, *Chromatographia*, 1983, 17, 664.
- [374] V. E. F. Heinzen, R. A. Yunes, *J. Chromatogr. A*, 1993, 654, 183.
- [375] F. Saura-Calixto, A. García-Raso, J. García-Raso, *J. Chromatogr.*, 1985, 322, 35.
- [376] O. Mekenyan, N. Dimov, V. Enchev, *Anal. Chim. Acta*, 1992, 260, 69.
- [377] V. E. F. Heinzen, R. A. Yunes, *J. Chromatogr. A*, 1996, 719, 462.
- [378] J. Bermejo, J. S. Canga, O. M. Gayol, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1982, 11, 271.
- [379] A. Sabljčić, *J. Chromatogr.*, 1984, 314, 1.
- [380] J. S. Millership, A. D. Woolfson, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1980, 32, 610.
- [381] J. S. Millership, A. D. Woolfson, *ibid.*, 1978, 30, 483.
- [382] R. H. Rohrbaugh, P. C. Jurs, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 2770.
- [383] L. Buydens, D. L. Massart, *ibid.*, 1981, 53, 1990.

- [384] M. Randić, *J. Chromatogr.*, 1978, **161**, 1.
- [385] A. Voelkel, *Chromatographia*, 1988, **25**, 655.
- [386] D. Papazova, N. Dimov, D. Bonchev, *J. Chromatogr.*, 1980, **188**, 297.
- [387] M. Gassiot-Matas, G. Firpo-Pamies, *ibid.*, 1980, **187**, 1.
- [388] N. Bošnjak, Z. Mihalić, N. Trinajstić, *ibid.*, 1991, **540**, 430.
- [389] L. Buydens, D. Coomans, M. Vanbelle, D. L. Massart, R. Vanden Driessche, *J. Pharm. Sci.*, 1983, **72**, 1327.
- [390] N. P. Dimov, *J. Chromatogr.*, 1986, **360**, 25.
- [391] T. R. McGregor, *J. Chromatogr. Sci.*, 1979, **17**, 314.
- [392] R. Kalisz, *Anal. Chem.*, 1991, **64**, 619A.
- [393] A. Robbat Jr., G. Xyrafas, D. Marshall, *ibid.*, 1988, **60**, 982.
- [394] B. Bogdanov, *Croat. Chem. Acta*, 1990, **63**, 671.
- [395] V. E. F. Heinzen, R. A. Yunes, *J. Chromatogr.*, 1992, **598**, 243.
- [396] J. S. Millership, A. D. Woolfson, *J. Pharm. Pharmacol., Suppl.*, 1977, **29**, 75P.
- [397] R. Kalisz, *Chromatographia*, 1977, **10**, 529.
- [398] L. B. Kier, L. H. Hall, *J. Pharm. Sci.*, 1979, **68**, 120.
- [399] J. Bermejo, M. D. Guillén, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 94.
- [400] L. Buydens, D. L. Massart, P. Geerlings, *ibid.*, 1983, **55**, 738.
- [401] F. Saura-Calixto, A. García-Raso, *Chromatographia*, 1982, **15**, 771.
- [402] G. I. Spivakovskii, A. I. Tishchenko, I. I. Zaslavskii, N. S. Wulfson, *J. Chromatogr.*, 1977, **144**, 1.
- [403] A. C. Arruda, V. E. F. Heinzen, R. A. Yunes, *ibid.*, 1993, **630**, 251.
- [404] J. Raymer, D. Wiesler, M. Novotny, *ibid.*, 1985, **325**, 13.
- [405] E. J. Kupchik, *ibid.*, 1993, **630**, 223.
- [406] E. J. Kupchik, *ibid.*, 1993, **645**, 182.
- [407] R. H. Rohrbaugh, P. C. Jurs, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 2249.
- [408] L. Buydens, D. L. Massart, P. Geerlings, *J. Chromatogr. Sci.*, 1985, **23**, 304.
- [409] C. G. Georgakopoulos, J. C. Kiburis, P. C. Jurs, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 2021.
- [410] C. G. Georgakopoulos, O. G. Tsika, J. C. Kiburis, P. C. Jurs, *ibid.*, 1991, **63**, 2025.
- [411] C. G. Georgakopoulos, J. C. Kiburis, P. C. Jurs, *J. Chromatogr., B*, 1996, **687**, 151.
- [412] A. H. Stead, R. Gill, A. T. Evans, A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, 1982, **234**, 277.
- [413] A. Sabljic, *ibid.*, 1985, **319**, 1.
- [414] D. Rehn, W. Zerling, U. Püst, *Pharm. Acta Helv.*, 1983, **58**, 144.
- [415] S. Sekušak, A. Sabljic, *J. Chromatogr.*, 1993, **628**, 69.
- [416] D. Bonchev, N. Trinajstić, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.*, 1978, **12**, 293.
- [417] M. Kuchař, H. Tomková, V. Rejholec, O. Skalicka, *J. Chromatogr.*, 1985, **333**, 21.
- [418] G. Szász, K. Valkó, O. Papp, I. Hermeicz, *ibid.*, 1982, **243**, 347.
- [419] A. Voelkel, *ibid.*, 1991, **547**, 247.
- [420] A. Robbat Jr., Ch. Kalogeropoulos, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2684.
- [421] M. D. Needham, P. C. Jurs, *Anal. Chim. Acta*, 1992, **258**, 183.
- [422] A. Voelkel, *Badania polarnośći niejonowych związków powierzchniowo czynnych metodą chromatografii gazowej*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1989.
- [423] M. Jalali-Heravi, Z. Garkani-Nejad, *J. Chromatogr.*, 1993, **648**, 389.
- [424] N. Dimov, S. Boneva, *ibid.*, 1981, **206**, 549.
- [425] F. Harry, *Graph Theory*, Addison-Wesley, Reading, MA 1971.
- [426] E. R. Canfield, R. W. Robinson, D. H. Rouvray, *J. Comput. Chem.*, 1985, **6**, 598.
- [427] B. Bogdanov, S. Nikolić, N. Trinajstić, *J. Math. Chem.*, 1989, **3**, 299.

FELIETON NAUKOWY



**NOTATKI CHAOTYCZNE
XIX. PRZESTROGA DEDAŁA**

Ignacy Z. Siemion

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

Mit o Ikarze i Dedalu znają wszyscy. Aby uciec z więzienia na Krecie, Dedal skonstruował dla siebie i syna skrzydła. „Nie leć – przestrzegał Ikar – za nisko, bo morską wodą zamoczy skrzydła. I nie leć zbyt wysoko, bo słońce stopi ci wosk, którym pióra zostały sklezione”. Ikar wbił się zbyt wysoko, co spowodowało katastrofę. Na znanym obrazie Breughla mała figurka aeronauty spada w szeroko rozlany odmęt morski. (O takim kolorze mówiono u nas w XVIII wieku – kolor segrynowy, była to kalka z niemieckiego: *see grün*, kolor zieleni morskiej.)

Przestrógę zawartą w tym micie można by wyrazić słowami: nie lataj zbyt wysoko, poskramiaj swoje ambicje. Ale można i inaczej. Dedal to przecież mityczny prawzór badacza-konstruktora. Dla naszego tu użytku wolimy przestrógę Dedala wyrazić inaczej: uważaj, praca badawcza może być niebezpieczna. Dobrze przemyśl wszystkie konsekwencje operacji, jakie chcesz przeprowadzić. Nie lekceważ niebezpieczeństw.

Z tego, że praca badawcza może być niebezpieczna zdano sobie na dobre sprawę dopiero w XVIII w. No, bo też dopiero wtedy pojawiły się zespoły ludzkie i instytucje zawodowo uprawiające prace badawcze. Widowym znakiem takiego właśnie stanu rzeczy jest powstanie różnorodnych towarzystw naukowych, a zwłaszcza akademii nauk. Organizacji niezależnych od uniwersytetów, gdzie nauki przede wszystkim komentowano. Organizacji skupiających badaczy-zawodowców, wspomaganych przez miłośników badań przyrodniczych. „Przewodnictwo – pisze znany filozof nauki, M. Scheler – obejmuje nowoczesny, eksperymentujący i dedukujący na podstawie reguł matematycznych »badacz«, a nie średniowieczny »uczony«, czyli człowiek, który posiada wiele książek i stale patrzy wstecz” [1].

Badania zrodziły nowe rodzaje niebezpieczeństw. Fakt, że mogą im podlegać ludzie nauki był nowym, szokującym doświadczeniem społecznym. Wprawdzie i dawniej uczony mógł stracić życie, ale raczej z powodów natury ideologicznej. Tak zginęli Giordano Bruno czy Michał Servet. A teraz przyszło społeczeństwu zdać sobie sprawę z tego, że samo tylko badanie Przyrody może być niebezpieczne.

Na początku XVIII w. najmocniej chyba pracowano nad nauką o elektryczności statycznej. Odkrycie, że elektryczność atmosferyczna, „elektryczność burzy”, jest tej samej natury co i elektryczność wytwarzana pocieraniem szklanego walca czy bryły siarki, poraziło nieomal wyobraźnię ludzką. Badania elektryczności uprawiano w całym tzw. „świecie oświeconym”. W Petersburgu prowadzili je Georg Wilhelm Richmann (1711–1753) i Michał Łomonosow. Richmann pochodził z zawojowanej przez Rosję w 1721 r. części Inflant. Uczył się początkowo w gimnazjum w Tallinie, studiował w Halle i Jenie. W latach 30. XVIII w. znalazł się w Petersburgu, gdzie powołał, startując z pozycji nauczyciela domowego, został członkiem Akademii Nauk. Prace nad elektrycznością podjął w roku 1745. Za pomocą skonstruowanego przez siebie elektrometru mierzył „siłę elektryczną” chmur. Wyciągał z nich iskry, kierując w stronę

burzowej chmury pręt zakończony ostrzem. Pręt był bezpośrednio podłączony do elektrometru, co pozwalało w miarę ilościowo oceniać „elektryczność burzy”.

Richmann zdawał sobie bez wątpienia sprawę z niebezpieczeństwa, na jakie się naraża. „Czyż można – pisał – takie obserwacje w ogóle prowadzić bez niebezpieczeństwa? Bo przecież mogą ciała naelektryzowane materią piorunu wytwarzać przejawy błyskawicy i rodzić niebezpieczeństwo, jako skutek nieostrożnej sztuki... Ale w nasze czasy także fizykom dana jest sposobność dowiedzenia swej odwagi i śmiałości w sprawie ryzykownej. Dlatego, z racji, że moim obowiązkiem jest w miarę moich sił zajmować się badaniami Fizycznymi, nic mnie nie zniechęcało do takich obserwacji” [2].

Opis katastrofy, która nastąpiła, zawarł Łomonosow, uczestnik tych prób, w liście do hrabiego Szuwałowa, napisanym pod wrażeniem wydarzenia, 26 lipca 1753 r.

„Miłościwy Panie Iwanie Iwanowiczu! – pisał Łomonosow – To co teraz Waszej Wielmożności piszę, może Pan uważać za cud, bo przecież martwi nie pisują. Nie wiem jeszcze, a właściwie skrajnie wątpię, czy jestem żywy, czy martwy. Widzę, że pana profesora Richmanna grom zabił w dokładnie w takich samych okolicznościach, w jakich i sam się wtedy znajdowałem. Tego dnia, 26, o godzinie pierwszej, pojawiła się z północy chmura piorunowa. Grzmot był bardzo mocny, deszczu ani kropli. Patrząc na wystawioną maszynę piorunową nie zauważyłem najmniejszego śladu siły elektrycznej. Jednakowoż, zanim na stół postawili potrawy, doczekałem się wypadających z drutu solidnych iskier elektrycznych i wtedy przysłała moja żona i inni, a ja sam i oni dotykaliśmy nieustannie drutu i zawieszonoego pręta, bo chciałem mieć świadków rozmaitych kolorów ognia, o czym toczyłem spór ze zmarłym profesorem Richmannem. Niespodziewanie, właśnie w tym czasie, gdy dotykałem ręką żelaza i tryskały iskry, uderzył silny piorun. Żona prosiła, żebym odszedł. Ciekawość powstrzymała mnie jeszcze dwie, trzy minuty, aż mi powiedzieli, że kapuśniak wystygnie, a do tego i siła elektryczna zupełnie osłabła. Siedziałem za stołem kilka minut, nagle otwarł drzwi człowiek zmarłego Richmanna, cały zapłakany i zziębnięty ze strachu. Myślałem, że go ktoś po drodze zbił, jak go wysłali do mnie, a on ledwo szeptał: profesora piorun trafił. Skrajnie zdenerwowany, pojechawszy tam co sił, zobaczyłem, że leży bez ducha. Biedna żona i jej matka blade jak i on. Tak mnie poruszyły i śmierć własna, która przebiegła mimo mnie, i jego blade ciało, i płacz żony, dzieci i domu, że wobec zebranego wielkiego tłumu ludzi, patrząc na twarz tego, z którym godzinę wcześniej zasiadałem na konferencji i dyskutowałem przygotowywany akt publiczny, nie mogłem wyjąkać ni słowa, ani odpowiedzi.

Pierwsze uderzenie od zawieszonoego na nitce wskazówki trafiło go w głowę, tam gdzie na czole widniało czerwonościwone piętno; piorunowa siła elektryczna wyszła zeń przez nogi w deski. Noga i palce sine, but rozerwany, ale nie przepa-

lony. Staraliśmy się wznowić w nim krążenie krwi, bo był jeszcze ciepły, ale jego głowa uległa uszkodzeniu i nie było nadziei. W ten sposób, tym pożałowania godnym doświadczeniem, pokazał, że piorunową siłę elektryczną można zawrócić, ale na żerdź z żelazem, która powinna stać na pustym miejscu, gdzie piorun mógłby bić, ile by chciał. No, ale zmarł pan Richmann piękną śmiercią, wykonując obowiązki swego zawodu. Pamięć o nim trwała będzie zawsze, ale jego biedna wdowa, pięcioletni, bardzo obiecujący syn i dwie córki, dwuletnia i półroczna, opłakują go i swoje straszne nieszczęście. Dlatego Wasza Wielmożność, jako prawdziwy miłośnik nauk i opiekun, powinien się stać ich miłościwym pomocnikiem, aby biedna wdowa po najlepszym profesorze uzyskała pomoc aż do śmierci i mogła wychować swojego syna, małego Richmanna, by stał się takim samym miłośnikiem nauk jak ojciec. Miał pensję 860 rubli. Wielmożny Panie! Wystaraj się dla biednej wdowy i jego dzieci o to. Pan Bóg Panu ten dobry uczynek wynagrodzi, a ja będę bardziej niż siebie szanował. I oby ten wypadek nie został wykorzystany przeciwko rozwojowi nauk; najpokorniej proszę cenić nauki i Waszej Wielmożności pokornego sługę we łzach

Michała Łomonosowa” [3].

Śmierć Richmanna komentowana była w całej Europie. Ograniczymy się tu do jej ech w naszym kraju. Już w 1754 r. wydany we Lwowie „Kalendarz Polityczny” informował: „Dnia 26 (lipca) w Petersburgu Richman, profesor matematyki, mając zwyczaj podczas grzmotów dochodzić elektryzacji, tego doznał na sobie jej skutku, że piorun uderzył, a pan Sokołow, będący przy tej elektryzacji, widział jak kłęb ognisty z prętu maszyny wypadający, prosto w czoło Richmana uderzył i trupem na miejscu położył” [4]. Jeszcze w 1787 r. w uczonej rozprawie o przyczynach trzęsień ziemi, krakowski profesor fizyki, Andrzej Trzciniński, pisał: „Na koniec za pomocą konduktora ciągniono z nieba prawdziwy piorun, co głośno opiewa śmierć nieszczęsnego Richmana, w Petersburgu Profesora, który się stał męczennikiem i okropną ofiarą Elektryczności” [5].

O ile pierwsza połowa XVIII w. pasjonowała się doświadczeniami nad elektrycznością, o tyle schyłek wieku miał przecież własną obsesję badawczą: balony. Pierwsze balony wzbily się w powietrze w 1783 r. Ledwo dwa lata później była już pierwsza śmiertelna ofiara lotów balonowych. Był nią znany fizyk francuski, wydawca powszechnie czytanego w kręgach ludzi oświeconych naukowego czasopisma *Observations sur la physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts*, Pilatre de Rozier. Obszerny opis tego wypadku, oparty na liście inżyniera wojskowego, de la Maisonforta, który był świadkiem wydarzeń, zamieścił wydawany w Warszawie „Pamiętnik Historyczno-Polityczny”.

„Wiadomo – czytamy tam – że Pan Pilatre de Rozier i Pan Romain, młody artysta, którego pierwszy przybrał sobie był do robienia swego Ballonu, bawili się w Boulogne od kilku miesięcy, czekając co dzień na wiatr pomocny, ażeby mogli puścić się przez morze do Anglii w Aerostacie, który się składał

z Mongolfiera, nad którą był Ballon, napełniony powietrzem palnym... Niez szczęśliwy de Rozier namyślił się napełnić swój Ballon w nocy we wtorek 14 czerwca, aby się mógł puścić na powietrze równo z dniem. Przygotowania trwały długo: znalazło się w maszynie wiele dziur, które trzeba było zaprawiać: musiano odjąć klapkę i Aerostat nie był napełniony o dziesiątej godzinie z rana, jak dopiero w trzeciej części. Wiatr odmienił się i cały dzień byliśmy w bojaźni, żebyśmy nie stracili darmo powietrza palnego i w nadziei niepewnej pozyskania znowu tak pożądanego wiatru. Powstał on znowu około północy, był nawet dosyć mocny i marynarze doświadczeni i wyznaczeni, aby o tym decydowali, oznajmili nam, że iż nie mógł być lepszy do tego przedsięwzięcia. Rozpoczęliśmy tedy z wielkim natężeniem przygotowania i w 3 godziny Ballon był wypełniony jaknajpomyślniej. Około 4 godziny okazał się wiatr już nie tak dobry: chmury szły od północnego wschodu; o wschodzie słońca puszczone jeden mały balonik, który od razu okazał wiatr od wschodu południowego. Ta przeciwność nie zatamowała operacji i niedługo Mongolfiera była osadzona pod Aerostatem... O 7mej godzinie z rana i siedmiu minutach wszystko już było gotowe, na galerii przywiązanej znajdowały się materie palne, żywność i obydwaj nieszczęśliwi Aeronautowie, P. Pilatre de Rozier i P. Romain... Odjęto potem z maszyny 30 funtów ciężaru i zaraz Aero-Mongolfiera podniosła się okazała, robiąc anguś z ziemią od 60 stopniów... Na 200 stop wysokości wiatr południowy zdawał się dyrygować maszynę i wnet znajdowała się nad morzem: różne wiatry, jako to od wschodu, ciskały się na ów czas przez 3 minuty, co mię bardzo przestraszyło. Wiatr południo-zachodni przewyższył na koniec inne i glob oddalając się od nas linią diagonalną wrócił się do brzegów francuskich. W tym momencie bez wątpienia P. Pilatre de Rozier, jakeśmy się byli z sobą umówili, chcąc się spuścić i szukać wiatru pomocniejszego, postanowił otworzyć swoją klapkę, która źle naprawiona i bardzo twarda wyciągała pewnie i mocowania wielkiego i szarpania gwałtownego; na ów czas to kitajka pękła i klapka wpadła wewnątrz globu i powietrze palne, usiłując podnieść się i chcąc wynieść sparą na 10 calów, która się zrobiła, rozdarło powłokę nadgniłą, podczas prób daremnych, które się działy przez czas długi: ta powłoka rozdarła się tylko, nie zaś rozpękła... Ujrzałem na ów czas jak powłoka spadła na Mongolfierę! Machina cała zdawało mi się jakby się zatrzęsła 2 lub 3 razy. Upadek jej był jaknajgwałtowniejszy i dziwnie szybki. Obydwa nieszczęśliwi podróżni spadli także i znaleziono ich w galerii na sztuki poroztrzających... P. Pilatre de Rozier był zabity od razu, ale jego nieszczęśliwy towarzysz żył jeszcze 10 minut po tym strasliwym upadku... Widziałem, egzaminowałem Mongolfierę, która nie miała nic w sobie bardzo zepsutego, ponieważ ani się spaliła, ani też rozdarła; fajerka będąc jeszcze wśród galerii była zamknięta. Wysokość, z której machina spadła mogła wynosić 1700 stóp..." [6].

Wydawca naszego czasopisma komentował wydarzenie w następujący sposób: „Nie popełnił że ten fizyk — pisał — błędu, łącząc na próbę obydwaj sposoby Aerostacyi dotąd znajome?... być może, że ciepło Montgolfiera

sprawiło detonacją, czyli zapalenie się powietrza palnego w Ballonie wyższym, a zaś Montgolfiera sama nie mogła utrzymać ciężaru dwóch ludzi. Nie był to pewnie nadto wielka śmiałość Aeronautów narazić się na niebezpieczeństwo, nie spróbowały wprzód jaki miał wyniknąć skutek z złączenia obydwóch sposobów?”

Inna rzecz, że, rozmyślając nad wydarzeniem, Wydawca „Pamiętnika” konstatował też: „Jest to rzecz dowodna, że nie masz prawie takiego wynalazku, użytecznego dla społeczności, któryby się odbył bez przelewu krwi ludzkiej” [6].

Pilatre de Rozier już wcześniej służył z rzykanckich doświadczeń. Według tego, co czytamy w *Fizyce* ks. Osińskiego, nieomal zginął, badając skutki przebywania w atmosferze dwutlenku węgla. „Pilatre de Rozier – czytamy tam – wydawca dziennika Fizycznego, dla poznania jaki skutek sprawuje kwas węglowy, doświadczył go na samym sobie. Utrzymywano go na linkach w kadzi, w której młode piwo robiło. Skoro się dostał w kwas węglowy zrazu uczył, że go coś w oczy łechtało, przeto musiał je zamknąć, dalej oddech utracił, uczył symptoma podobne jakie się podczas apopleksji przytrafia. Gdy go z kadzi wydobyto, przez znaczny czas mało widział, mało słyszał, mówił z trudnością, to wszystko jednak z czasem minęło” [7]. Równie ryzykownie dociekał Pilatre de Rozier własności wodoru, tj. „powietrza palnego”. „Gaz wodorodny – podaje cytowany wyżej podręcznik fizyki – nie służy do oddychania zwierzętom... Człowiek może nim jednak przez czas niejaki bez niebezpieczeństwa oddychać, jak tego prócz wielu innych doświadczył Pilatre de Rozier, który zawsze był pierwszym w czynieniu najniebezpieczniejszych doświadczeń i który naostatek chęć tę nadzwyczajną dochodzenia prawdy życiem przepłacił. Gdy Fontana zarzucał Scheelowi, iż gaz wodorodny, którym on wciąż 20 razy miał oddychać, zmieszany był z pospolitym powietrzem, nieustraszony Pilatre de Rozier wciągnąwszy w płuca czysty gaz wodorodny wydychał nim na świecę gorejącą: przytomni widzieli z ust jego wybuchający żywy płomień. „Gdyby ten gaz wodorodny, rzekł, był zmieszany z powietrzem zwyczajnym, sprawiłby detonację w moich ustach. O czym aby ich tem widoczniej przekonał, do gazu wodorodnego przymieszał dziewiątą część gazu kwasorodnego i oddychając nim, gdy go chciał zapalić, nastąpiła gwałtowna detonacja nie mało uszczerbku zdrowiu jego przynosząca” [8].

Badawcze prace chemiczne rozwinęły się zresztą wcześniej niż opisane tu badania nad elektrycznością czy próby balonowe. Przez wiele lat prowadzono je w laboratoriach poszukiwaczy „kamienia filozoficznego”. I chociaż eksperyment alchemików obarczony był brzemieniem mistyki i rytuału, nie sposób mu odmówić całkowicie tego ducha poszukiwawczego, jaki cechuje eksperyment w ogóle. W wieku XVIII prace takie toczyły się w półtajnych laboratoriach zakonu różokrzyżowców, do których grona zaliczał się nawet król Stanisław August. Byli tacy „eksperymentatorzy”, co prowadzili operacje chemiczne pod dyktando mediów. Byli i tacy, np. Jerzy Forster, przez kilka lat profesor

Uniwersytetu w Wilnie, którzy odrzucali całą mistykę zakonu, a problem transmutacji metali traktowali jak zagadnienie naukowe, które warto badać. O polskich na tym polu pracach wspomina Magier w *Estetyce miasta stołecznego Warszawy* [9].

„W tych czasach — czytamy u Magiera — wszyscy prawie chemicy zaprzętnęli sobie głowę dochodzeniem i wyszukaniem sposobu robienia złota, pod nazwiskiem kamienia filozoficznego. Dziwaczny zamysł opanował prawie całą Europę i ta chęć z bogaceniem się w krótkim czasie doszła do naszego kraju. Byli panowie, którzy łożyli na to całe majątki. Moszyński, stolnik koronny, ciekawy w dochodzeniu różnych tajemnic chemicznych, zwierzył się królowi, iż dużo nad tym wynalazkiem pracuje i że mu tylko brakuje więcej pieniędzy. Widać było po ulicach w Warszawie sterczące na dwór po różnych domach rury żelazne do odchodu dymu. W r. 1779 dwóch tu było Francuzów mieszkających na przedmieściu, zajętych tymi doświadczeniami. W jednym dniu, kiedy od swych przyjaciół nie byli widziani, a stancją swoją mając zamkniętą, za odbiciem drzwi zastano obydwu nieżywych. Na gasnących węglach retortę pękniętą, jednego z nich na ziemi leżącego, drugiego już przy drzwiach rozciągniętego, których szkodliwy gaz z pękniętej retorty nagle o śmierć przyprowadził”.

Wspomniany tu Jerzy Forster zapisał nazwiska ofiar. Byli to Bernhardt, dyrektor jednego z działających wtedy w Warszawie kół różokrzyżowców, i jakiś Soren, o którym niczego nie wiadomo.

Trudno zgadywać, ilu jeszcze adeptów „sztuki królewskiej”, a jeszcze wcześniej — uczestników prac alchemicznych, padło ofiarą nieudanych eksperymentów. Wiadomo np., że Johann Glauber zmarł (w roku 1670) w następstwie przypadkowego zatrucia rtęcią i arsenem. Twierdzi się, że długotrwałe zatrucie chemiczne było przyczyną przedwczesnego zgonu wybitnego chemika szwedzkiego K. W. Scheelego.

Z końcem XVIII wieku chemia i eksperyment chemiczny przeniknęły w ściany uniwersytetów. A wraz z nimi — niebezpieczeństwa związane z chemicznym eksperymentowaniem. Pierwszą u nas „akademicką” ofiarą chemii był zapewne Józef Sawiczewski, profesor farmacji w Krakowie. Był on w czasach Księstwa Warszawskiego głównym aptekarzem szpitali wojskowych. Znany jest jako autor rozprawy o „alkaliach stałych, potażu i sodzie” [10]. Zmarł 20 stycznia 1824 roku, zatrąwszy się w laboratorium szkodliwym gazem. Historia milczy, jaki to był gaz. Nie dokończył zamierzonego dzieła o chemii medycznej. Znacznie postradali w wyniku nieszczęśliwych wypadków inni dwaj znani nasi chemicy nieco późniejszej doby: Jakub Natanson i Filip Neryusz Walter. O pierwszym z nich pisałem nie tak dawno w tych notatkach. Ciężko poparzonego dłuższy czas pielęgnowali dorpatcy koledzy-Polacy, gdy „znajdował się — jak pisze pamiętnikarz — między życiem i śmiercią”. Drugi uległ ciężkiemu poparzeniu w 1840 roku, w laboratorium paryskim, gdzie pracował; zmarł kilka lat później [11].

Takie niebezpieczeństwa towarzyszą chemikowi i dzisiaj i niekiedy dotykają najbardziej nawet przezornych. W niedawnym np. numerze „Orbitalu” [12] znaleźć można informację o śmierci Karen E. Wetterhahn. Zajmowała się ona toksycznością metali ciężkich i uległa zatruciu dimetylortęcią, mimo iż była znana z rygorystycznego przestrzegania warunków bezpiecznej pracy. Nie lekceważmy przestrogi Dedala.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Scheler, *Problemy socjologii wiedzy*, PWN, Warszawa 1990, s. 182.
- [2] G. K. Cwerawa, *Georg Wilhelm Richmann (1711–1753)*, Izd. Nauka, Leningrad 1977, s. 118–119.
- [3] M. W. Łomonosow, *Izbrannyje filozofskije proizwiedienija*, Izd. Polit. Lit., Moskwa 1950, s. 668–669. Tłumaczenie własne.
- [4] *Kalendarz Polityczny na rok Pański 1754*, Lwów, Druk. Col. Soc. Jesu.
- [5] *Opisanie przyczyn fizycznych trzęsienia ziemi na sesji publicznej przez Andrzeja Trzczińskiego Filozofii i Medycyny Doktora i Profesora Fizyki Eksperymentalnej w Szkole Głównej Koronnej w Sali Jagiellońskiej czytane*, w Krakowie 1787, s. 52.
- [6] *Wiadomości autentyczne względem ostatniej podróży Pana Pilatre de Rozier*, Pamiętnik Historyczno-Polityczny, T. IV, Warszawa 1785, s. 911–927.
- [7] *Fizyka X. Józefa Osińskiego S. P.* przerobiona i najnowszymi odkryciami pomnożona przez X. J. Bystrzyckiego, S. P. Nauczyciela Fizyki w Szkołach Warszawskich Xięży Pijarów, Członka Towarzystwa Królew. Warszawskiego Przyjaciół Nauk, T. 1, z figurami, w Warszawie 1810, w drukarni XX. Pijarów, s. 267.
- [8] *Ibid.*, s. 355–356.
- [9] A. Magier, *Estetyka miasta stołecznego Warszawy*, Oss., Wrocław 1963, s. 130.
- [10] *Rosprawa o dwóch (tak dawniej zwanych) Alkaliach stałych (Alcalia fixa) Potażu i Sódzie przez Józefa Sawiczewskiego*, Rocznik Tow. Nauk. z Uniw. Krakowskim połączonego, T. VII, w Krakowie 1822, s. 243–277.
- [11] *Patrz: Listy Filipa Waltera do Walerego Wielogłowskiego (1836–1844)*. Z autografu wydał... J. Zawidzki, Poznań 1927, s. 30.
- [12] B. Gułanowski, M. Cieślak-Golonka, *Orbital* 1/98, 43.

KRONIKA



MIKROSYMPOZJUM „KATALIZA I KATALIZATORY PROCESÓW PETROCHEMICZNYCH” Poznań, 15 maja 1998

15 maja 1998 roku odbyło się na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza Mikrosymposium zorganizowane przez Polski Klub Katalizy, Wydział Chemii UAM oraz Komisję Nauk Chemicznych PAN – Sekcja Chemii i Technologii Chemicznej Oddział Poznań. Wzięło w nim udział ponad 60 osób. Zaproszeni specjaliści wygłosili 10 wykładów.

Symposium zostało całkowicie poświęcone zagadnieniom katalitycznym związanym z przemysłem paliwowym. Potrzeba zorganizowania takiego spotkania była związana ze wzrastającym zapotrzebowaniem na paliwa i półprodukty chemiczne o wysokiej jakości, co wymaga wprowadzenia z jednej strony coraz wydajniejszych metod produkcji, a z drugiej – zmniejszenia zużycia energii, eliminacji powstawania produktów ubocznych i likwidacji zanieczyszczeń środowiska.

Spotkanie było okazją do wymiany poglądów między uczestnikami zajmującymi się katalizą „stosowaną” a tymi, którzy zajmują się katalizą „czystą”.

W czasie Symposium wygłoszono następujące wykłady:

- 1) Marian Taniewski (Politechnika Śląska, Gliwice) – Rozwój katalitycznych procesów petrochemicznych.
- 2) Kazimierz Frączek (Politechnika Warszawska, Filia Płock) – Rozwój katalizatorów i procesów katalitycznych w przemyśle rafineryjnym.
- 3) Włodzimierz Kotowski (Politechnika Opolska) – Zastosowanie wysoko zdyspergowanych katalizatorów Ni, Co, Mo i W w procesie hydrorafinacji oraz hydrokrakingu pozostałości po próżniowej destylacji ropy.

4) Jürgen Ladebeck (Süd-Chemie AG, Niemcy) – The COD Process and the Catalyst Therefore.

5) Józef Wrzyszc (Zakład Katalizy PAN, Wrocław) – Alkilacja fenoli, naftoli i niektórych ich pochodnych alkoholami wobec katalizatora żelazowego.

6) Tadeusz Borowiecki, Dobiesław Nazimek (Uniwersytet im. M. Curie-Skłodowskiej, Lublin) – Wpływ dyspersji niklu w katalizatorach Ni/Al₂O₃ na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne w reakcjach z udziałem wodoru, węgłowodoru oraz pary wodnej.

7) Bohdan Radomycki, Janusz Trawczyński (Politechnika Wrocławska) – Katalizatory hydrrorafinacji frakcji naftowych.

8) Zbigniew Karpiński (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa) – Reakcje reformingowe na katalizatorach Pd/Al₂O₃.

9) Tadeusz Paryjczak, Jacek Rynkowski (Politechnika Łódzka) – Zastosowanie technik temperaturowo-programowanych w charakteryzacji katalizatorów procesów petrochemicznych.

10) Maria Ziółek (Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań) – Katalityczne przemiany etanotolu – dehydrosulfuryzacja.

Mikrosymposium zorganizowano dzięki pomocy finansowej Dziekana Wydziału Chemii UAM, Komisji Nauk Chemicznych PAN, Oddział Poznań oraz Petrochemii Płock S.A., Syl and Ant Instruments (Niewiesz) i Sigma-Aldrich Sp. z o.o. (Poznań).

W skład Komitetu Organizacyjnego weszli: prof. Zenon Sarbak (przewodniczący), prof. Piotr Kirszensztejn, prof. Lechosław Łomozik i prof. Leszek Wachowski (wszyscy z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu).

Zenon Sarbak

VII POZNAŃSKIE KONWERSATORIUM ANALITYCZNE „NOWOCZESNE METODY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK I OZNACZANIA ŚLADOWYCH ILOŚCI PIERWIĄTKÓW”

16 i 17 kwietnia 1998 r. odbyło się na Politechnice Poznańskiej VII Poznańskie Konwersatorium Analityczne „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków”. Organizatorami Konwersatorium były: Zakład Chemii Analitycznej Politechniki Poznańskiej, Komisja Nieorganicznej Analizy Śladowej i Komisja Spektrometrii Atomowej działające w ramach Komitetu Chemii Analitycznej PAN.

W Konwersatorium wzięło udział około 240 uczestników reprezentujących wyższe uczelnie, resortowe instytuty badawcze, ośrodki badawczo-rozwojowe oraz liczna grupa przedstawicieli przemysłu. Ponadto w obradach uczestniczyli przedstawiciele 22 renomowanych firm polskich i zagranicznych produkujących aparaturę laboratoryjną oraz sprzęt kontrolno-pomiarowy, a także odczynniki i wzorce chemiczne.

W toku obrad ogłoszono 16 referatów oraz przedstawiono 45 prac na sesji posterowej.

Organizatorzy żywią nadzieję, że Konwersatoria te będą przyczyniać się do dalszej integracji ośrodków i ich pracowników oraz będą dalej pobudzać działalność badawczą coraz szerszego grona chemików analityków. Głównemu organizatorowi prof. dr. hab. Henrykowi Matusiewiczowi życzymy dalszych sukcesów w tej pożytecznej działalności organizacyjnej, integrującej środowisko analityczne.

Jan Szymanowski

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 obszerne 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 odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają 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.

NOWE WYDAWNICTWA



Lech Różański, *Vademecum pestycydów '97/98*, Wyd. Agra-Enviro Lab, Poznań, 326 s., okładka miękka, laminowana, cena 29 zł

Zgodnie z zapowiedzią Autora w dwa lata po pierwszym wydaniu *Vademecum* pojawiło się następne zatytułowane *Vademecum pestycydów '97/98* o dwukrotnie większej objętości, zawierające ponad 1250 haseł dotyczących współczesnych środków ochrony roślin, nie tylko zatwierdzonych przez Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej do stosowania i dopuszczonych do obrotu w kraju w latach 1997 i 1998 (odpowiednio 703 i 749 pozycji), ale także i innych.

Książka jest źródłem szybkiej, jasnej i zwartej informacji o używanych w Polsce nazwach handlowych pestycydów, ich składnikach aktywnych oraz właściwościach. Nowe wydanie zostało poszerzone o wykaz zagranicznych i krajowych producentów ponad 16 grup środków ochrony roślin.

Zmieniony układ polegający na przesunięciu skorowidza na początek książki ułatwia znalezienie poszukiwanego preparatu zainteresowanemu rolnikowi, ogrodnikowi, działkowiczowi, producentowi środków ochrony roślin, a także ekologowi, lekarzowi, przyrodnikowi lub studentom specjalistycznych kierunków wyższych uczelni. Treść nowego wydania została zaktualizowana odpowiednio do bieżących zaleceń ministerialnych.

Dwuszpaltowy, przejrzysty układ haseł zawiera, w wypadku preparatu, nazwę handlową, symbol liczbowy informujący o zawartości składnika aktywnego, symbol literowy wskazujący na formę użytkową preparatu, dawkę, klasę toksyczności, zalecane środki ostrożności stosowania i magazynowania. W haśle opisującym substancję aktywną natomiast podano nazwę zwyczajową, wzór strukturalny związku, nazwę chemiczną, właściwości fizykochemiczne, zakres stosowania, toksyczność, pozostałości i działanie na środowisko oraz wymieniono nazwy preparatów zawierających dany składnik aktywny.

O popularności i przydatności tego rodzaju pozycji świadczy szybkość pojawienia się drugiego poszerzonego wydania wademecum, które niewątpliwie spełni oczekiwania Czytelników.

Wiesław Sobótka

Przemysław Mastalerz, *Elementarna chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 1997

Prof. dr hab. Przemysław Mastalerz, autor *Elementarnej chemii nieorganicznej*, zauważa w pewnym miejscu książki, że „nic w chemii nie jest proste ani łatwe”. Podejmuje jednak wysiłek przedstawienia podstaw chemii w sposób możliwie prosty i zrozumiały na 260 – zaledwie –

stronach swojej książki. Do kogo jest ona adresowana? Do zdolniejszych uczniów szkół średnich czy do studentów kierunków niechemicznych, jak pisze autor? Sądzę, że tak, ale ponadto do wszystkich, którzy chcą (i powinni) w sposób możliwie dokładny i ścisły przyswoić sobie podstawy chemii albo odnowić swoją wiedzę z zakresu chemii elementarnej. Krąg takich osób jest bardzo szeroki...

Książka zaczyna się wierszem Tuwima o „nauce daremnej”, a kończy niezwykle interesującymi rozważaniami autora na tematy ekologiczne: ostatni rozdział nosi wielce wymowny tytuł „Prawdziwe i urojone zagrożenia ekologiczne”. Wiele tez autora postawionych w tym rozdziale ma charakter dyskusyjny i można się z nimi nie zgodzić, ale trzeba je poznać! Poznać je powinni wszyscy, którzy wypowiadają się o ekologii i zagrożeniach współczesnej cywilizacji – dziennikarze, nauczyciele, studenci, uczniowie. Źródłem wypowiedzianych bez zastanowienia, nie do końca przemyślanych i pochopnych sądów o zagrożeniach cywilizacyjnych jest po prostu niewiedza. Brak podstawowej wiedzy chemicznej powszechny jest, niestety, w naszym społeczeństwie. Tę lukę w świadomości społecznej stara się autor wypełnić na kartach swojej książki.

Książka rozpoczyna się rozdziałem o budowie atomu i układzie okresowym; dalej autor porusza centralne zagadnienie chemii – istotę wiązania chemicznego, potem przebieg reakcji chemicznych wraz z podstawami termodynamiki chemicznej, problemy związane z chemią rozтворów, reakcje utleniania i redukcji wraz z podstawami elektrochemii, a następnie dokonuje przeglądu właściwości chemicznych pierwiastków bloków *s*, *p* i *d* – przykłady są bardzo nieliczne, starannie dobrane przez autora. Wyraźne samoograniczenie w doborze materiału jest cechą charakterystyczną całej książki: autor w wielu miejscach zaznacza: „to nie jest zbyt ważne zagadnienie dla zrozumienia podstaw chemii”, „to zagadnienie jest omawiane w innych, bardziej wyspecjalizowanych podręcznikach” itp. Każde takie stwierdzenie „to nie jest najważniejsze...” wiąże się z dużym ryzykiem ataku ze strony kolegów – naukowców, także autorów podręczników. I dlatego tym bardziej podziwiam odwagę prof. Mastalerza w doborze materiału zawartego w podręczniku. Powtarzam – taki dobór jest zawsze dyskusyjny, ale... jeśli ktoś potrafi to zrobić lepiej, niech sam napisze podręcznik!

Od wielu lat prowadzę kurs podstaw chemii (również pod innymi nazwami, np. chemii ogólnej i analitycznej) dla studentów kierunków przyrodniczych (biologia, biotechnologia, ochrona środowiska). Mając w ręku podręcznik prof. Mastalerza zadałem sobie zasadnicze pytanie: czy mógłbym polecić moim studentom tę książkę jako podręcznik podstawowy i jedyny? Moja odpowiedź brzmi: „nie”, ale tylko dlatego, że jestem zdecydowanym wrogiem ograniczania lektury obowiązkowej studentów do jednego podręcznika; ktoś, kto podjął trud studiowania danej dyscypliny akademickiej, musi przynajmniej obejrzeć, a właściwie zapoznać się z różnymi podręcznikami – starymi i nowymi, krajowymi i zagranicznymi, klasycznymi i niekonwencjonalnymi. Książka prof. Mastalerza jawi się tu jako wręcz doskonałe repetytorium, ale nie tylko: jest to, moim zdaniem, podręcznik niezwykle głęboko przemyślany przez autora; wymaga też głębokich przemyśleń od czytelnika. Nie jest to podręcznik „lekki, łatwy i przyjemny”; jest to podręcznik mądry i wymagający jednak pewnej dojrzałości czytelnika; wspaniały podręcznik utrwalający wiadomości, ułatwiający czy wręcz umożliwiający zrozumienie i ugruntowanie wielu trudnych zagadnień o znaczeniu podstawowym.

Chciałbym gorąco polecić podręcznik nie tylko zdolniejszym uczniom szkół średnich, ale również ich nauczycielom; nie tylko studentom kierunków niechemicznych, ale i zaawansowanym studentom chemii; nie tylko studentom, ale i ich wykładowcom; domorosłym ekologom i osobom, które uważają się za specjalistów z tej dziedziny; ludziom, nawet z wyższym wykształceniem, których cała wiedza chemiczna ogranicza się do stwierdzenia „chemia truje”, a którzy pochopnie wypowiadają ten pogląd, ale też i publicystom, którzy powinni ponosić wielką odpowiedzialność za każde słowo, a których wiedza chemiczna bywa, niestety, bardzo ułomna.

Zakończę cytatem z przedmowy: „Głęboko wierzę, że wszystkiego można uczyć w sposób zrozumiały. Trzeba jednak w tym celu zrezygnować z nadmiaru obciążających pamięć szczegółów, a więcej wysiłku skierować na wyjaśnienie zjawisk i powiązań między nimi”. Książka udowodniła, że ten ambitny cel jest możliwy do zrealizowania.

Adam Jezierski

K. N. Zielenin, *Chemia*, Wydawnictwo „Literatura Specjalistyczna”, Sankt Petersburg, 1997, 686 s., 35 tabl., 35 rys.*

Chemia dla lekarzy jest właściwie zbiorem recept, metod analitycznych i złożonych wzorów. A przecież żaden zewnętrzny czynnik nie wywiera tak permanentnego wpływu na nasze życie codzienne jak czynnik chemiczny.

Lekarz musi umieć rozróżniać co dobre i złe, pożyteczne i szkodliwe, naturalne i sztuczne. Powinien orientować się, jak działają substancje, które nasz organizm wchłania zarówno zgodnie z naszą wolą, jak i wbrew niej. On zobowiązany jest przewidzieć skutki chemizacji, wywołującej nieprzyjemne zmiany w środowisku życia człowieka bądź zgubne dla biosfery naruszenie warstwy ozonowej czy dramatyczne zmiany klimatu.

Wydawać by się mogło, że to powinno zaowocować szczególnym stosunkiem do chemii, jako nauki podstawowej, obowiązkowej w wykształceniu przyszłego lekarza, że powinno wywołać potrzebę przygotowania podręcznika lub przewodników, odpowiadających potrzebom działalności lekarza. Niestety, nic takiego się nie stało i do chwili obecnej nie było podręcznika przygotowanego z myślą o przyszłej pracy studenta medycyny.

Istniejącą lukę wypełnia podręcznik *Chemia* napisany przez profesora K. N. Zielenina. Autor, wybitny specjalista w dziedzinie chemii organicznej, od ponad 25 lat kierując najstarszą w Rosji Katedrą Chemii, w znanej w świecie Wojskowej Akademii Medycznej, zdobył wyjątkowe doświadczenie w nauczaniu chemii przyszłych lekarzy.

W podręczniku chemię potraktowano całościowo, bez jej rozbijania na nieorganiczną, organiczną, analityczną, fizyczną czy chemię koloidów. To podejście wypływa z uniwersalności termodynamicznego, kinetycznego i stereochemicznego ujęcia chemii jako nauki. Pozwoliło to Autorowi rozpatrywać właściwości organogennych pierwiastków oraz ich związków, bez przypisywania ich do substancji nieorganicznych lub organicznych. Dla przykładu, omawiając związki azotu, aminy traktuje się jak pochodne amoniaku, a azotany połączono z nitrozozwiązkami i nitroestrami.

Podręcznik, kierowany do studentów i pracowników naukowych w akademiach medycznych, w bardzo przystępnej formie przedstawia takie ważne dla medycyny klinicznej i teoretycznej zjawiska, jak stan kwasowo-zasadowy, równowaga w roztworach elektrolitów, biologiczne układy utleniająco-redukujące, równowagi metal-ligand, równowagi heterogeniczne w biośrodku itp.

Treść podręcznika przedstawiono pod kątem współczesnych aspektów biologii i medycyny, co pozwoliło Autorowi przedyskutować takie aktualne zagadnienia, jak fotodynamika, nadtlenkowe utlenianie lipidów, reakcje metaboliczne, mechanizm porażenia radiacyjnego, zasada działania leków i toksyn, a także poruszać wiele istotnych problemów ekologii, higieny i toksykologii.

Oryginalny sposób rozłożenia materiału, od prostego do coraz bardziej zawiętego, pozwala czytelnikowi stopniowo oswajać się z budową i właściwościami złożonych biomolekuł. Dobrym przykładem takiego ujęcia jest podanie informacji o cząsteczce hemoglobiny. W jednej z pierwszych części podręcznika, gdzie przedstawiono teorię wiązań chemicznych, czytelnik dowiaduje się o hybrydyzacji oktaedrycznej, a w następnej o tym, że taką właśnie budowę przestrzenną w swoich kompleksach ma kation żelaza. Również tu, przy rozpatrywaniu teorii orbitali molekularnych, podane są nie tylko podobieństwa w budowie cząsteczek O_2 i CO , ale jednocześnie wskazuje się na różnice, wyjaśniające podwyższoną zdolność tlenku węgla do tworzenia kompleksów i, w konsekwencji, jego toksyczność. Rozpatrując ważniejsze typy związków organicznych, przedstawiono struktury porfiry i protoporfiryny, a w rozdziale omawiającym chemię związków azotu wyjaśniono kwasowo-zasadowe właściwości amin i porfiry, co pomaga wyobrazić sobie ich zdolność do kompleksowania w postaci płaskiego czterodonorowego liganda, a więc utworzenia molekuly hemu. Przy chemii węgla nieorganicznego omówiono odwracalny proces powstawania karbamidu i dwutlenku węgla. W końcu, w rozdziale poświęconym aminokwasom, czytelnik przygotowuje się do poznania struktury globiny. Rozdział związany z problemami chemii bionieorganicznej daje możliwość wyjaśnienia efektów leżących u podstaw funkcjonowania hemoglobiny.

* Recenzję zamieszczono na prośbę Autora.

W ten sposób czytelnik najpierw poznaje ogólne prawa chemiczne w zastosowaniu do problemów biomedycznych, później rozpatruje zastosowanie tych praw do opisu prostych biomolekuł i ich grup funkcyjnych (H_2O , NH_3 , NH_2^- , HS^- i in.), a w końcu przechodzi do systematycznego rozważenia budowy i właściwości podstawowych biomolekuł – węglowodanów, lipidów, peptydów, nukleotydów itp.

W podręczniku K. N. Zielenina znalazło się również miejsce na przedstawienie podstawowych metod analitycznych stosowanych w praktyce medyczno-biologicznej: miareczkowanie redoks i kwasowo-zasadowe, kompleksometria, jonometria, chromatografia i elektroforeza.

Specyfika podejścia zastosowanego przez K. N. Zielenina jest uniwersalna i można ją zalecać dla podręczników chemii, pisanych z myślą o studentach i pracownikach parających się naukami przyrodniczymi, niechemicznymi.

Przedstawione zalety podręcznika profesora K. N. Zielenina pozwalają rekomendować go do wydania w języku polskim.

*Helena Puzanowska-Tarasiewicz,
Valery Isidorov*

ZJAZD NAUKOWY PTChem i SITPChem RZESZÓW – 1999

Uprzejmie informujemy, że w 1999 roku Doroczny XLII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego odbędzie się w Rzeszowie w dniach 6–10 września. Będziecie Państwo gościć w murach Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, a obrady toczyć się będą w kilkunastu sekcjach i na mikrosymposiumach pod ogólnym hasłem „Chemia u progu XXI wieku”.

Zapraszamy na Zjazd PTChem i SITPChem, który po raz pierwszy odbędzie się w Rzeszowie. Z góry cieszymy się z Państwa udziału w Zjeździe i pobytu na Ziemi Rzeszowskiej.

Zainteresowane osoby proszone są o jak najszybszy kontakt z Komitetem Organizacyjnym. Do zainteresowanych osób zostaną przekazane dalsze informacje.

Komitet Organizacyjny Zjazdu

Adres Komitetu Organizacyjnego:

Komitet Organizacyjny Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem, Rzeszów – 1999

Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej

Al. Powstańców Warszawy 6

35-959 Rzeszów

tel./fax (017) 85-436-55

e-mail: ptchem@prz.rzeszow.pl

DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 1999 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 1999 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 40 zł (składka — 30 zł, prenumerata — 10 zł);
- emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płać 25 zł (składka — 15 zł, prenumerata — 10 zł);
- dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 18 zł (składka — 8 zł, prenumerata — 10 zł).

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

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

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

| | |
|---|-----|
| Krzysztof PIGOŃ, Andrzej OLSZOWSKI: Zdzisław Ruziewicz (1925–1997) | 617 |
| Przemysław MASTALERZ: Biogenne związki halogenoorganiczne | 643 |
| Hanna KRAWCZYK: Zjawisko homokoniugacji | 673 |
| Piotr WOJCIECHOWSKI, Roman GANCARZ: Alicja po drugiej stronie lustra | 699 |
| Marcin MOLSKI: Jakie własności cząsteczek dwuatomowych można wyznaczyć z widm wibracyjno-rotacyjnych? | 713 |
| Alina PYKA: Indeksy topologiczne i ich znaczenie w badaniach chromatograficznych. Część II | 727 |
| Felieton naukowy | |
| Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XIX. Przestroga Dedala | 755 |
| Kronika | 763 |
| Nowe wydawnictwa | 767 |

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

| | |
|---|--|
| Edward DUTKIEWICZ, Anna JAKUBOWSKA: Struktura ciekłej wody. Część I. Modele struktury wody | |
| Edward DUTKIEWICZ, Anna JAKUBOWSKA: Struktura ciekłej wody. Część II. Struktura wody w obecności jonów | |
| Marek SIKORSKI, Andrzej MACIEJEWSKI, Marian SZYMAŃSKI: Kinetyka szybkich reakcji dwucząsteczkowych badanych za pomocą wygaszania fluorescencji. IV. Tioketony jako związki modelowe | |
| Krzyszyna BOGDANOWICZ-SZWED, Małgorzata KRASODOMSKA: Synteza sześcioczłonowych azotowych związków heterocyklicznych | |
| Karol KACPRZAK: Ekstaza i udręka, czyli o chemii taksolu | |
| Krzyszyna MIDURA-NOWACZEK: Niskocząsteczkowe inhibitory plazminy | |
| Felieton naukowy | |
| Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XX. Filozofia a chemia | |
| Kronika | |
| Nowe wydawnictwa | |