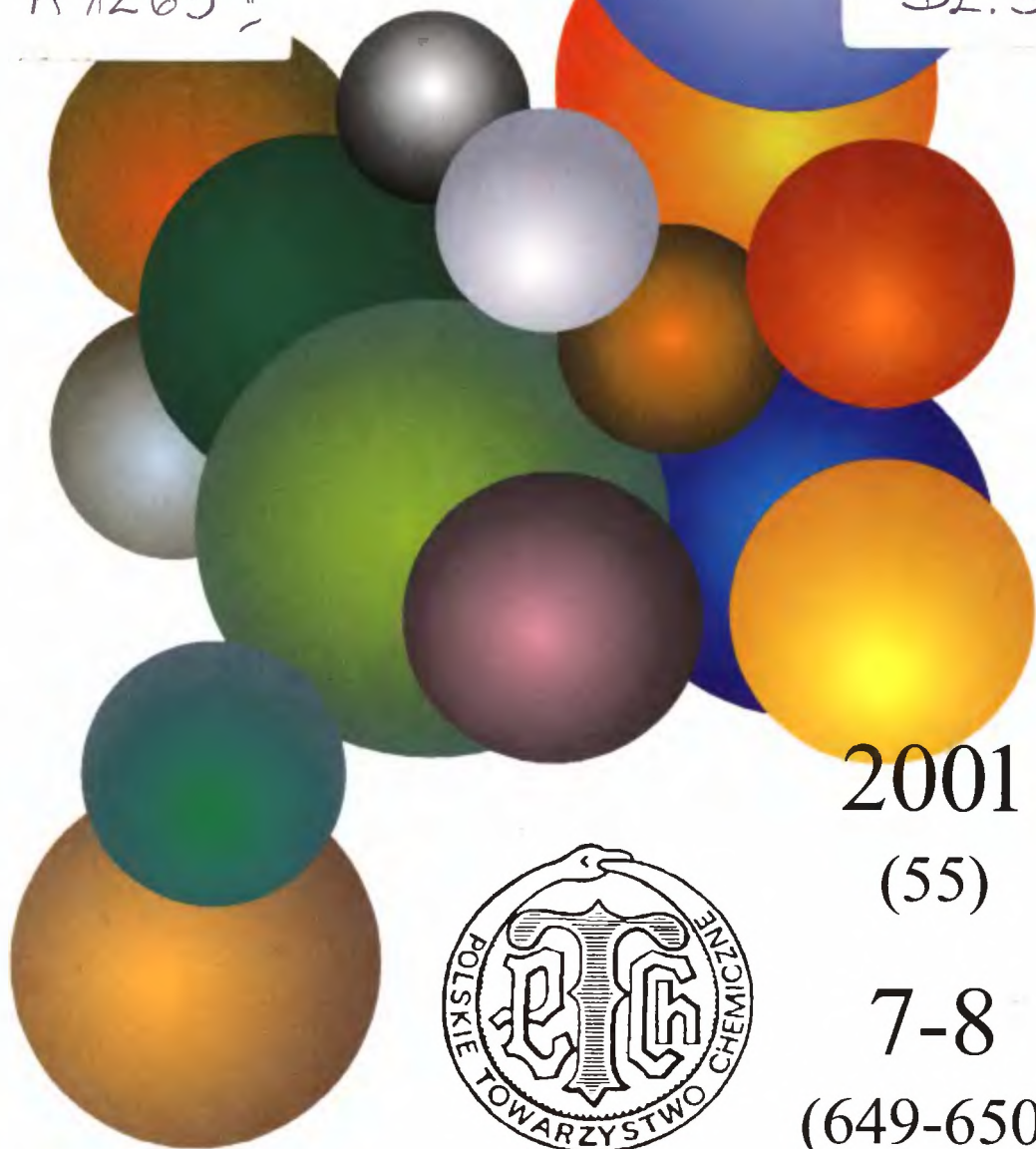


WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DL. 3



2001

(55)

7-8

(649-650)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, JERZY BŁAŻEJOWSKI, RYSZARD BODALSKI,
JACEK GAWROŃSKI, ZBIGNIEW HUBICKI, JERZY KONARSKI,
TADEUSZ M. KRYGOWSKI, JANUSZ LIPKOWSKI, JACEK MŁOCHOWSKI,
PIOTR PANETH, STANISŁAW SŁOMKOWSKI, ZOFIA STASICKA

Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 320 43 89, tel./fax 322 14 06

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2001

REDAKTOR WYDAWNICTWA
AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY
BOŻENA SOBOTA

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w maju 2001

Opracowanie edytorskie i typograficzne: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o.

Druk i oprawa: Wrocławska Drukarnia Naukowa PAN im. S. Kulczyńskiego Sp. z o.o.



**WIĄZANIE WODOROWE
– WYBRANE ZAGADNIENIA***

**HYDROGEN BONDING –
SELECTED PROBLEMS**

Lucjan Sobczyk

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie: znaczenie wiązania wodorowego w przyrodzie

Co to jest wiązanie wodorowe, próba precyzyjnej definicji

Podstawowe właściwości fizyczne wiązań wodorowych

Dualistyczny charakter oddziaływań: strukturotwórczy i dynamiczny

Wybrane aktualne zagadnienia

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

* Referat wygłoszony podczas posiedzenia Komitetu Chemii PAN 23 listopada 2000 r.



Lucjan Sobczyk jest emerytowanym profesorem chemii fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego. Urodził się 4 sierpnia 1927 r. w Natalinie, studia chemiczne odbywał na Politechnice Wrocławskiej w latach 1946–1951, aspiranturę w Instytucie Precyzyjnej Technologii Chemicznej w Moskwie w latach 1951–1954. Habilitował się w 1962 r. Odbywał staże naukowe w Paryżu, Aberystwyth i Ljublanie. Jest autorem lub współautorem 16 książek i skryptów, 21 artykułów i 240 oryginalnych prac badawczych w dziedzinie struktury cząsteczek, oddziaływań międzycząsteczkowych (w szczególności wiązania wodorowego), własności dielektrycznych cieczy i kryształów oraz przejść fazowych. Profesor Lucjan Sobczyk wypromował 22 doktorów, spośród których 12 habilitowało się, a 6 uzyskało tytuł profesora nauk chemicznych. Jest współtwórcą Wrocławskiej Szkoły Chemii Fizycznej, kierując od 1968 r. seminarium „Dielektryczne i optyczne aspekty oddziaływań międzycząsteczkowych”. W 1976 r. został wybrany na członka Polskiej Akademii Nauk. Wyróżniony wieloma medalami i wysokimi odznaczeniami państwowymi. Pełnił wiele odpowiedzialnych funkcji na Uczelni i w organizacjach naukowych, w tym jako prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Został wyróżniony doktoratem *honoris causa* Uniwersytetu Leningradzkiego i Uniwersytetu Wrocławskiego.

ABSTRACT

In a short introduction the importance of hydrogen bonding is emphasized in life sciences and its role in molecular recognition and creation of living molecular systems. Then an attempt to define this specific molecular interaction is undertaken. Among most important features one should distinguish a particular repulsion potential which enables to approach directly interacting atoms on a distance markedly less than the sum of van der Waals radii. An important feature of hydrogen bonds is also the appearance of a double minimum potential for the proton motion. Among the main physical properties of hydrogen bonds there are analyzed dipole moments, nuclear magnetic resonance, quadrupole magnetic resonance, infra-red spectra and isotope effects. Most important isotope effects are related to infra-red spectra, geometry of bridges, phase transitions in hydrogen bonded ferroelectrics and fractionation factor. The evolution of the main characteristics is discussed depending on the acid-base properties expressed by means of the ΔpK_a value of interacting components. A separate chapter is devoted to a dualistic nature of the interaction, i.e. the structure creating and dynamical ones. The structure creating character is shown taking into account the induction of liquid crystalline properties while the dynamical properties are exemplified on enzymatic and photobiological processes and phase transitions in hydrogen bonded crystals. Current aspects of hydrogen bond interaction are limited to photoinduced proton transfer processes, the time resolved infra-red spectroscopy, low barrier hydrogen bonds (LBHB) and quantum molecular dynamics. In final remarks the importance of hydrogen bonding in searching for new materials of practical importance and crystal design are underlined.

WPROWADZENIE: ZNACZENIE WIĄZANIA WODOROWEGO W PRZYRODZIE

Wiązanie wodorowe należy do wciąż fascynujących zjawisk w przyrodzie, o czym świadczy częstotliwość używania tego terminu w pracach naukowych z zakresu nauk przyrodniczych. Jak wynika z tab. 1 zaczerpniętej z przeglądu [1], zajmuje pod tym względem pierwsze miejsce. Dodajmy, że w wielu innych terminach wiązanie wodorowe tkwi jak gdyby w naturalny sposób. Można powiedzieć, że np. woda składa się z samych wiązań wodorowych, a podwójna helisa DNA i jego właściwości dotyczące przechowywania i przekazywania informacji genetycznych podczas replikacji są rezultatem nader specyficznego oddziaływania przez mostki wodorowe. Co więcej, jeżeli za „życie” uważać te formy organizacji materii, które są zdolne do rozmnażania (replikacji) i przystosowania się do otoczenia (ewolucji), to staje się zrozumiałe, dlaczego wiązanie wodorowe o średniej sile oddziaływania stanowi podstawę organizacji żywych form materii i – jak zobaczymy – większości procesów biochemicznych (reakcje enzymatyczne, fotochemiczne).

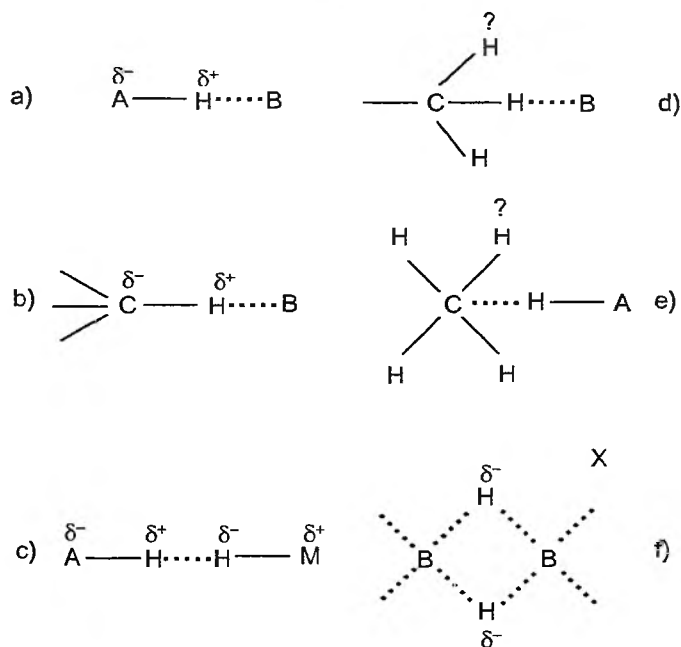
Tabela 1. Częstotliwość korzystania z terminów w tytułach prac i słowach kluczowych (chemia, biochemia, medycyna lata 1981–1998) [1]

H-bond	387 817	Solvent	55 226
Water	314 874	Aromatic/aromaticity	46 859
DNA	260 914	AIDS	45 961
Cancer	204 036	Chiral/chirality	34 394
Virus	169 292	Substituent	12 449
Life	109 301	Nucleophilic	11 143
Death	72 337	Electrophilic	5 719

Od czasu ukazania się podstawowej 3-tomowej monografii na temat wiązania wodorowego [2] opublikowano kilka nowych książek poświęconych różnym aspektom tego oddziaływania [3–7]. Celem niniejszego artykułu, opartego na treści wykładu wygłoszonego w Komitecie Chemii PAN, jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy o naturze wiązania wodorowego oraz wybór najciekawszych zagadnień z zakresu nauk przyrodniczych. Selekcja materiału, konieczna wobec ograniczonej objętości artykułu, nosić będzie zapewne charakter dość subiektywny. W ogromie materiału stojącego do dyspozycji nie zawsze dokonuje się wyboru rzeczy najważniejszych. Mam jednak nadzieję, że czytelnik będzie mógł sobie wyrobić w miarę obiektywny obraz zakresu zjawiska i jego roli w przyrodzie.

CO TO JEST WIĄZANIE WODOROWE, PRÓBA PRECYZYJNEJ DEFINICJI

Na zadane pytanie odpowiada najprościej, a jednocześnie najprecyzyjniej, wzór a) na schemacie 1. Jest to więc oddziaływanie między spolaryzowanym



Schemat 1. Rodzaje mostków wodorowych

(choćby w niewielkim stopniu) wiązaniem A—H i jakimś centrum protonoakceptorowym B (zasadowym). Można też definiować wiązanie wodorowe jako oddziaływanie kwasowo-zasadowe w sensie Brønsteda-Lowry'ego. Nieważne jest przy tym, czy oddziaływanie prowadzi do przeniesienia protonu, bo wtedy wiązanie wodorowe nie znika, zmienia się tylko rola oddziałujących ugrupowań. Każdy, dowolny atom A związany z wodorem o spolaryzowaniu pokazanym we wzorze a) stwarza warunki do powstania wiązania wodorowego. Klasycznymi centrami zasadowymi B są atomy z wolnymi parami elektronowymi, ale mogą być nimi także grupy atomów powiązanych elektronami π , i tak np. grupa nitylowa może być centrum protonoakceptorowym zarówno przez atom azotu, jak i przez wiązanie potrójne $\text{C}\equiv\text{N}$. Jest oczywiste, że wiązania C—H spolaryzowane jak we wzorze b) mogą tworzyć wiązania wodorowe. Wiemy dobrze, że węglowodory mogą być nawet mocnymi kwasami, istnieje obszerna dziedzina chemii tzw. C-H kwasów [8].

Bardziej delikatną kwestią jest kwalifikowanie mostków d) tworzonych przez grupy metylowe i ogólnie przez węglowodory alifatyczne. Badania krystalograficzne nagromadziły obszerny materiał wskazujący na zdecydowaną preferencyjność kontaktów alifatycznych grup C—H z centrami zasadowymi, a zwłaszcza atomami tlenu czy azotu [7]. Dlatego też oddziaływania te kwalifikuje się w kryształochemii jako wiązanie wodorowe, chociaż nie spełniają one nie tylko kryteriów wynikających ze wzoru a), ale także kryteriów spektroskopowych i energetycznych. Kryterium spektroskopowe, przypomnijmy, powiada, że częstość drgań

rozciągających ulega istotnemu obniżeniu, a intensywność pasma IR odpowiadającego tym drganiom ulega istotnemu zwiększeniu. Niektórzy uważają to drugie kryterium za najważniejsze, chociaż wiemy, że w szczególnych przypadkach chelatowych mostków z udziałem π -elektronów intensywność odpowiedniego pasma może być mała. Dodajmy też, że energia oddziaływania w mostkach typu d) jest podobna jak w wypadku innych oddziaływań van der Waalsa, a odległość międzycząsteczkowa w mostkach nieznacznie tylko odbiega od sumy promieni van der Waalsa, co – jak zobaczymy – ma istotne konsekwencje.

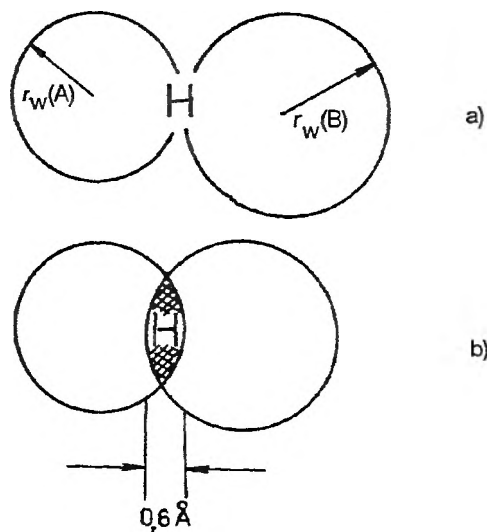
Równie nieprecyzyjna jest odpowiedź na pytanie, czy np. cząsteczka metanu i w ogóle węglowodory mogą spełniać funkcję protonoakceptora jak we wzorze e) [9]. Natomiast z całą pewnością możemy twierdzić, że karboaniony spełniają zwykłą funkcję protonoakceptora [10]. Również nie ma już wątpliwości, że wzór c) spełnia wszystkie kryteria zwykłych wiązań wodorowych [11]. Możemy mówić w tym wypadku o wiązaniu dwuwodorowym, w którym jeden z atomów ma cząstkowy ładunek dodatni, a drugi ujemny (co ma miejsce w wodorkach metali czy w borowodorach).

Choć w przypadku f) występują mostki wodorowe, tzn. atomy wodoru są powiązane z atomami boru, to jednak mostków takich nikt nie stara się zaliczyć do klasycznych konwencjonalnych wiązań wodorowych. Kwalifikowane są one jako wiązania elektronodeficytowe.

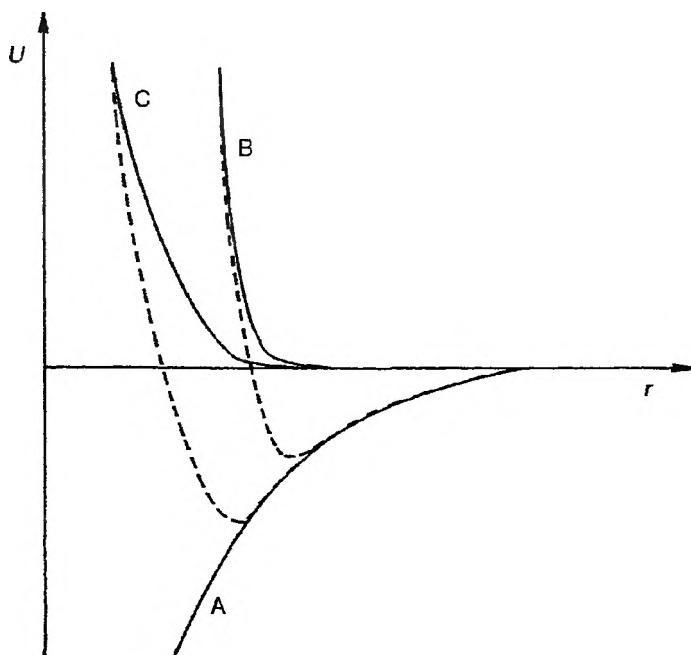
Zastanówmy się teraz, na czym polega specyficzność wiązania wodorowego i jego wyjątkowość wśród rozmaitych oddziaływań międzycząsteczkowych. Otóż moim zdaniem najbardziej specyficzną cechą, wyróżniającą je spośród innych oddziaływań jest potencjał odpychania. Atom wodoru jest jedynym atomem, który, pozbawiony elektronu, staje się gołym jądrem. Jeżeli wiązanie A—H jest spolaryzowane jak we wzorze a) na schemacie 1, to może nastąpić silne nakrywanie – potencjał odpychania jest mniej stromy niż w wypadku zwykłego oddziaływania van der Waalsa. W przypadku przeciętnych mostków wodorowych A—H...B odległość między jądrami atomów A i B staje się porównywalna z sumą promieni van der Waalsa tych atomów. Mamy taką sytuację, że proton mostkowy staje się coraz bardziej pozbawiony elektronu. Dla bardzo silnych wiązań wodorowych odległość między jądrami A i B może osiągnąć tak małe wartości, że będzie o ok. 0,6 Å mniejsze niż suma promieni van der Waalsa. Sytuację obrazuje rys. 1.

Na podstawie powyższych porównań można powiedzieć, że najkrótsze mostki FHF to ok. 2,3 Å, OHO – 2,4 Å, NHN – 2,55 Å, a OHN – ok. 2,5 Å, co zgadza się z dotychczasowymi wynikami badań.

Analizując zagadnienie z czysto elektrostatycznego punktu widzenia, można powiedzieć, że szczególny rodzaj potencjału odpychania, powodujący znaczne skrócenie odległości, prowadzi do obniżenia energii. Energia wiązania wodorowego jest przeciętnie kilkakrotnie większa niż zwykłych oddziaływań van der Waalsa. Sytuację w sposób nieco uproszczony ilustruje rys. 2, na którym porównano potencjały i wypadkowe energie dla oddziaływań van der Waalsa i wiązania wodorowego.

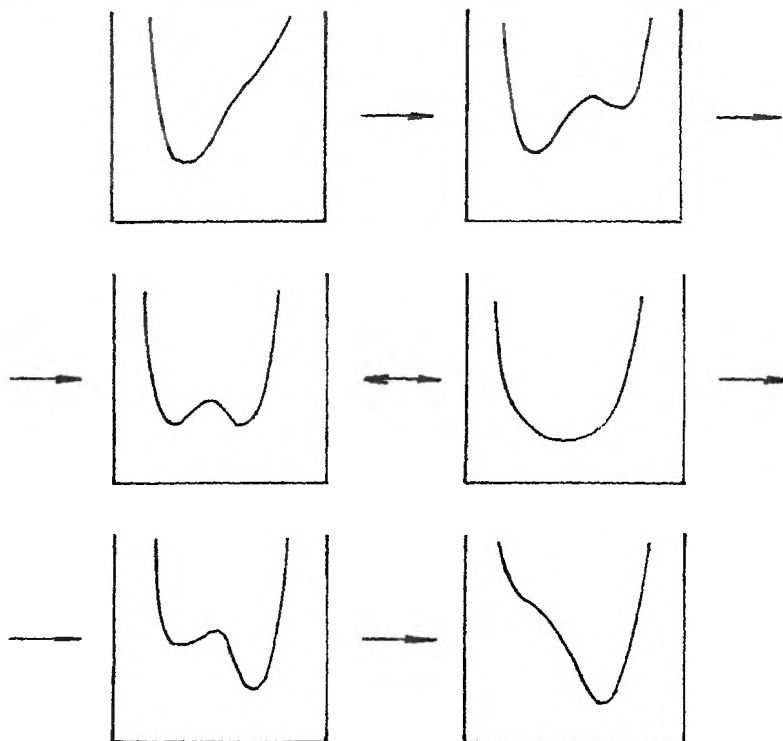


Rys. 1. Sfery oddziaływań van der Waalsa atomów A i B: a) dla przeciętnych wiązań wodorych, gdy $R_{A...B} \approx r_w(A) + r_w(B)$, b) dla najkrótszych mostków. Promienie van der Waalsa wynoszą dla H – 1,17, F – 1,44, O – 1,52, N – 1,58 Å



Rys. 2. Potencjał przyciągania A oraz potencjały odpychania dla oddziaływań van der Waalsa B oraz dla wiązań wodorych C

Jedną z najważniejszych cech silnych wiązań wodorych jest również pojawienie się drugiego minimum potencjału dla ruchu protonu. Ewolucję krzywej



Rys. 3. Krzywe potencjału dla ruchu protonu przy wzrastających właściwościach protono-donoro-akceptorowych

potencjału przy wzrastających protono-donoro-akceptorowych właściwościach oddziałujących składników ilustruje rys. 3. Krzywe środkowe odpowiadają sytuacji, kiedy proton zajmuje centralne położenie. Możliwe są wtedy dwie sytuacje: pojedyncze lub podwójne minimum. Zależy to od wielu czynników, takich jak oddziaływania z otoczeniem czy długość mostka (zależna od natury chemicznej składników). Z kształtu krzywej potencjału wynikają różne konsekwencje odzwierciedlone we właściwościach fizycznych układów z wiązaniem wodorowym, o czym będzie mowa w następnym rozdziale.

W tym miejscu trzeba mocno podkreślić, że siły działające we wszystkich oddziaływaniach molekularnych są te same, elektrostatyczne co do natury.

Zaawansowane metody chemii kwantowej są uniwersalne i pozwalają obliczać parametry i charakterystyki fizyczne oddziałujących molekuł w sposób jednolity dla dowolnych układów. Dotyczy to w szczególności metod uwzględniających korelacje elektronowe. Zalecane są powszechnie: metoda *ab initio* MP2 oraz metoda funkcjonału gęstości elektronowej DFT z rozwiniętymi bazami funkcyjnymi [12]. Na podstawie własnego doświadczenia uważam, że godna polecenia jest metoda DFT, pozwalająca obliczać stosunkowo szybko za pomocą popularnych komputerów nawet skomplikowane układy z wiązaniem wodorowym przy użyciu powszechnie dostępnego pakietu programów GAUSSIAN [13].

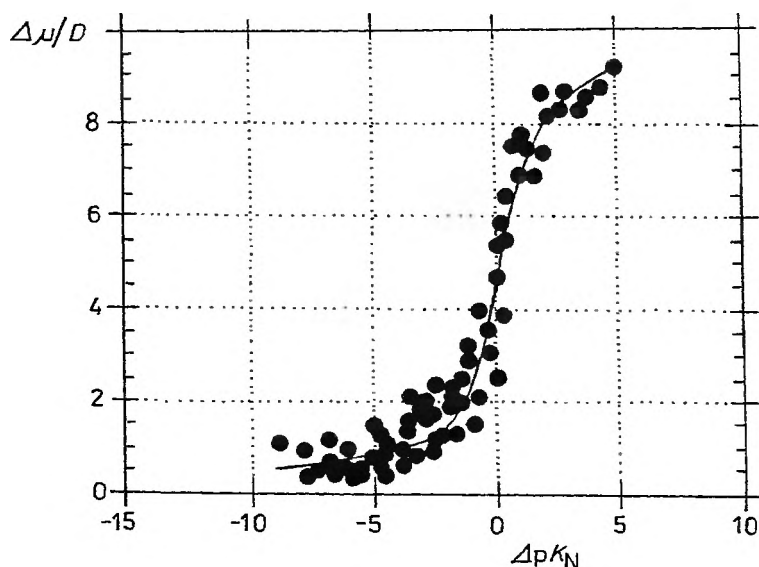
PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE WIĄZAŃ WODOROWYCH

a) Momenty dipolowe. Powstawanie wiązania wodorowego $A-H\cdots B$ prowadzi zawsze do wytworzenia momentu dipolowego skierowanego od atomu B do wiązania $A-H$. Wielkość tego momentu rośnie w miarę zwiększania właściwości kwasowo-zasadowych oddziałujących molekuł, co można wyrazić za pomocą parametru $\Delta pK_a = pK_a(BH^+) - pK_a(AH)$. Im większa wartość ΔpK_a , tym silniejsze jest oddziaływanie i większa tendencja do przeniesienia protonu – końcowego stanu oddziaływania kwasowo-zasadowego. Dla pewnego obszaru wartości ΔpK_a w określonym rozpuszczalniku, określanego jako krytyczny, proton podzielony jest między atomami A i B; najczęściej mamy do czynienia wtedy z równowagą przeniesienia protonu $K_{PT} \approx 1$. W fazie gazowej mamy do czynienia najprawdopodobniej z jednym minimum energii leżącym gdzieś pośrodku między atomami mostka.

Przeprowadziliśmy dokładną analizę momentów dipolowych kompleksów z wiązaniem wodorowym $O-H\cdots N$ [14]. Uwzględniając rozważania w pracy [15], zależność między wektorem $\Delta\mu$ a ΔpK_N (znormalizowana wartość $\Delta pK_N = \Delta pK_a - \Delta pK_a(\text{crit})$) ma postać

$$\Delta\mu = \frac{a_{HB} + b_{HB} \Delta pK_N + (a_{PT} + b_{PT} \Delta pK_N) \exp(2,303 \cdot \xi \cdot \Delta pK_N)}{1 + \exp(2,303 \cdot \xi \cdot \Delta pK_N)} \quad (1)$$

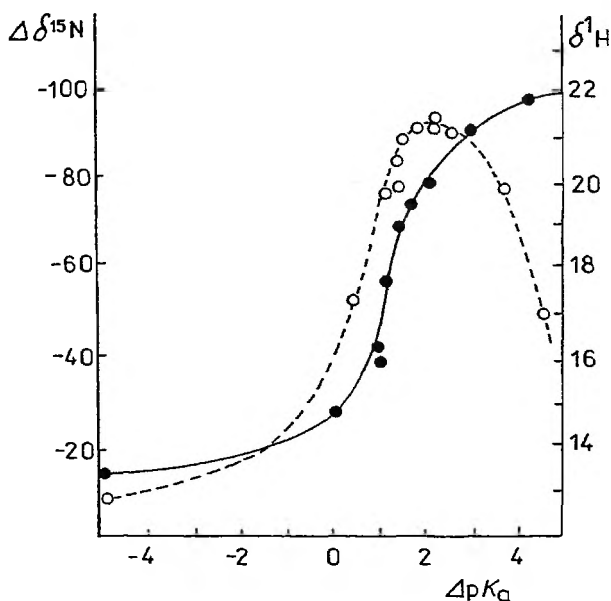
Na rys. 4 skonfrontowaliśmy dane eksperymentalne z krzywą równ. (1) przy najlepszym dopasowaniu parametrów a_{HB} , b_{HB} , a_{PT} , b_{PT} oraz ξ . HB odnosi się



Rys. 4. Zależność polarności wiązania wodorowego od zredukowanej wartości ΔpK_N dla mostków $O-H\cdots N$ [14]

do stanu bez przeniesienia protonu, a PT do stanu z przeniesieniem protonu. Postać równ. (1) oznacza, że zarówno dla małych, jak i dużych wartości ΔpK_N mamy liniową zależność $\Delta\mu$ od tego parametru, natomiast w pobliżu ΔpK_N mamy eksponencjalną zależność ze współczynnikiem ξ mniejszym od jedności. W tym miejscu trzeba powiedzieć, że parametr ten można powiązać z miękkością oddziaływania i polaryzowalnością układu w obszarze krytycznym. Jak się wydaje, większość zjawisk fizycznych towarzyszących przenoszeniu protonu w wiązaniach wodorowych może być analizowana i dyskutowana w nawiązaniu do tego parametru. Okazuje się, że wielkość tego parametru zależy w szczególności od natury chemicznej oddziałujących składników i otoczenia. W wypadku atomu tlenu jako protonoakceptora ξ jest znacznie mniejsze niż w wypadku azotu. Im większa jest przenikalność rozpuszczalnika, tym większa jest wartość ξ zbliżając się do jedności, kiedy oddziaływanie jest najtwardsze.

b) Jądrowy i kwadrupolowy rezonans magnetyczny. Podobny jak $\Delta\mu$ przebieg zależności od ΔpK_a wykazuje przesunięcie chemiczne ^{15}N dla kompleksów kwasów karboksylowych z pirydyną. Na rys. 5 pokazałem przebieg zmian na podstawie danych z pracy Limbacha i wsp. [16] $\delta^{15}\text{N}$ w funkcji ΔpK_a , z którego widać istnienie krytycznego obszaru ΔpK_a . W wypadku związków *N*-heteroaromatycznych wielkość $\delta^{15}\text{N}$ jest niezwykle czuła na stopień sprotonowania. Jednocześnie przesunięcie chemiczne $\delta^{15}\text{N}$ jest dobrze skorelowane ze stałą sprzężenia $^{15}\text{N}-^1\text{H}$, którą można odczytać z wielkości rozszczepienia sygnałów.

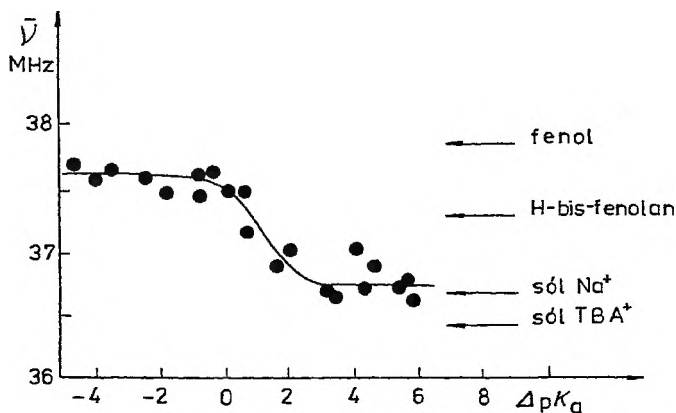


Rys. 5. Zależność $\Delta\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^1\text{H}$ dla kompleksów kwasów karboksylowych z pirydyną w ciekłych freonach wg [16]

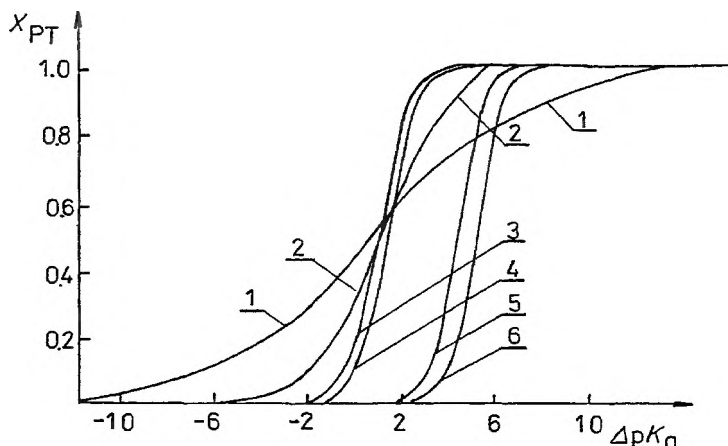
Na rys. 5 pokazany jest także przebieg wielkości przesunięcia chemicznego protonu $\delta^1\text{H}$. W tym wypadku obserwujemy, że w obszarze krytycznym $\delta^1\text{H}$ osiąga maksimum, co oznacza maksymalne odsłanianie protonu. Bardzo duże wartości $\delta^1\text{H}$ dla układów z wiązaniem wodorowym są jednym z najbardziej charakterystycznych przejawów wiązania wodorowego i przez niektórych są uważane za kryterium tego specyficznego oddziaływania. Wartość $\delta^1\text{H}$ można korelować z energią wiązania wodorowego i długością mostka. Dla bardzo silnych, krótkich wiązań wodorowych $\delta^1\text{H}$ przekracza wartość 20 ppm. Warto w tym miejscu zauważyć, że zależność $\Delta\delta^{15}\text{N}$ pokazana na rys. 5 występuje także w wypadku rezonansu ^{13}C , o ile odzwierciedla on stopień przeniesienia protonu w mostku wodorowym. Przedstawiony obraz jest zgodny z wynikami prac Szafrana i wsp. [17].

W fazach stałych stopień przeniesienia protonu może być monitorowany za pomocą kwadrupolowego rezonansu magnetycznego. Łatwy do obserwacji jest rezonans jąder atomów chloru, toteż istnieje wiele prac poświęconych NQR kompleksów kwasów chlorooctowych i chloropochodnych fenolu i kwasu benzoowego. Na rys. 6 przedstawiłem zależność średniej częstości NQR, ^{35}Cl od $\Delta\text{p}K_a$ dla kompleksów pentachlorofenolu [18] z zasadami azotowymi. Widzimy, że zależność jest podobna do tych dla $\Delta\mu$ i $\Delta\delta^{15}\text{N}$ w funkcji $\Delta\text{p}K_a$. Dla fazy stałej obszar krytyczny przesunięty jest wyraźnie w stronę niższych wartości $\Delta\text{p}K_a$. Jest to zgodne z oczekiwaniem, albowiem stan krystaliczny uprzywilejowuje stany bardziej polarne.

Na podstawie zależności νNQR można oszacować przebieg stopnia przeniesienia protonu od $\Delta\text{p}K_a$. Na rys. 7 przedstawiono zebrane wyniki badań dla kilku serii kompleksów [19]. Dane te jasno pokazują, że obszar krytyczny leży dla różnych kompleksów przy różnych wartościach $\Delta\text{p}K_a$. Ponadto nachylenia krzywych w obszarze krytycznym różnią się znacznie, co można powiązać ze współczynnikiem ξ omawianym przy okazji momentów dipolowych i co wyraża miękkość oddziaływania. Najtwardsze oddziaływanie odpowiada $\xi = 1$.



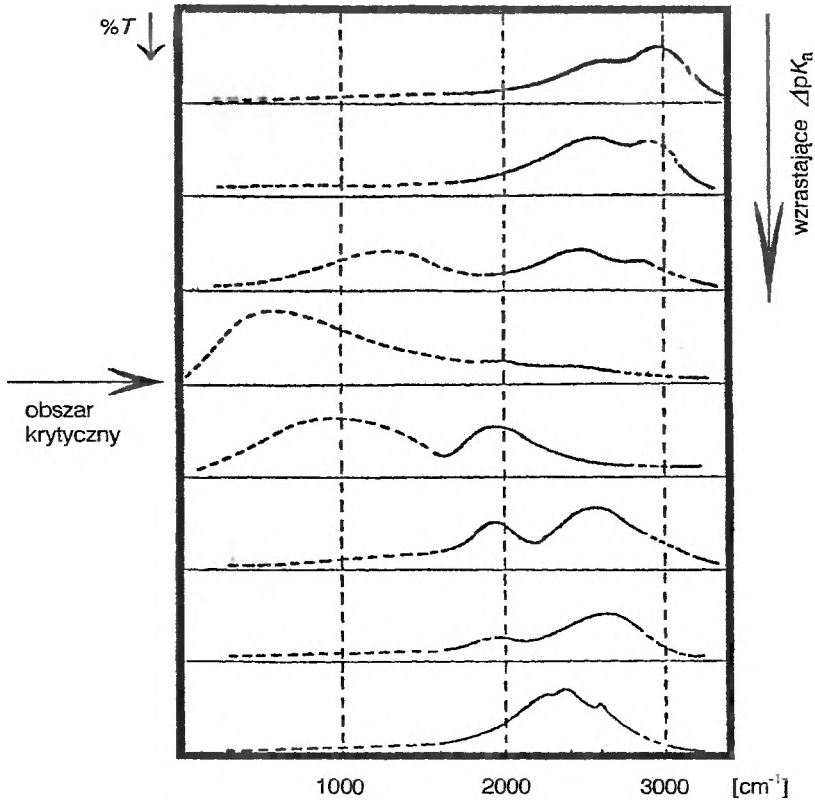
Rys. 6. Zależność średniej częstości NQR ^{35}Cl od $\Delta\text{p}K_a$ dla kompleksów pentachlorofenolu [18]



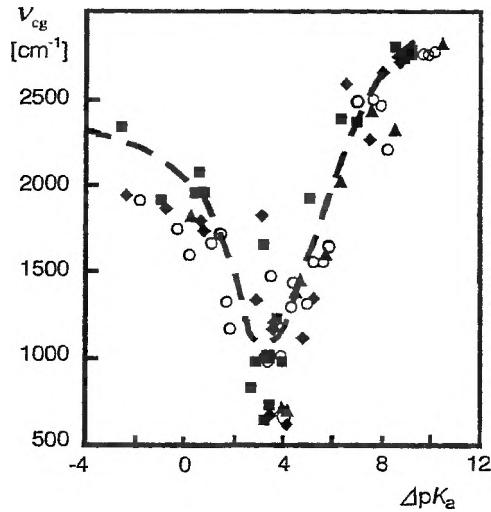
Rys. 7. Stopień przeniesienia protonu w zależności od ΔpK_a dla różnych typów kompleksów wydedukowany z pomiarów NQR: 1) kompleksy kwasu trójchlorooctowego, 2) kwasu dichlorooctowego, 3) 2,6-dichloro-4-nitrofenolu, 4) pentachlorofenolu, 5) kwasu 2,6-dichlorobenzoowego, 6) kwasu 2-chlorobenzoowego

c) Widma absorpcyjne w podczerwieni. Przejawy wiązania wodorowego w widmach absorpcyjnych w podczerwieni są powszechnie przyjmowane jako najważniejsza cecha tego oddziaływania. Dotyczy to przede wszystkim pasm absorpcyjnych drgań rozciągających grupy AH. Pod wpływem wiązania wodorowego położenie pasma ulega spektakularnemu przesunięciu w kierunku niższych częstości, a jego intensywność integralna i szerokość połówkowa – wielokrotnemu zwiększeniu. Ewolucję szerokiej absorpcji przypisanej drganiom ν (AH) zilustrowano na rys. 8 na przykładzie kompleksów pentachlorofenolu z aminami [20]. Aby zobrazować korelację między szeroką absorpcją w podczerwieni a wielkością ΔpK_a , zebraliśmy liczny materiał dotyczący kompleksów kwasów karboksylowych i amin przedstawiony w postaci zależności środka ciężkości pasma od ΔpK_a , rys. 9 [21]. Rozrzut punktów jest bardzo duży, podobnie jak w wypadku korelacji NQR, co wydaje się zrozumiałe, wziąwszy pod uwagę efekty sieci z jednej strony i różnice w oddziaływaniu różnych kwasów i zasad – z drugiej. Nie ulega jednak wątpliwości, że jakościowo obraz jest następujący: dla małych i dużych wartości ΔpK_a pasma nie tworzą kontynuów, przesunięcia są rzędu kilkuset cm^{-1} , natomiast w obszarze krytycznym pasma stają się bardzo szerokie i przesunięte do ok. 1000 cm^{-1} , a nawet poniżej. Istotny wkład do poznania relacji między widmami w podczerwieni a właściwościami kwasowo-zasadowymi wniosły prace Szafrana i wsp. [22, 23].

Przyczyny zjawisk w podczerwieni należą do najbardziej frapujących zagadnień wiązania wodorowego i do dziś są przedmiotem dyskusji i kontrowersji. Nie jest celem tego artykułu dociekanie słuszności różnych teorii i hipotez, chciałbym tylko wyrazić pogląd, że istnieje wiele przyczyn poszerzenia pasm ν (AH) i powstawania ich substruktury. Jedną z nich jest anharmoniczność drgań rozciągających AH; tym większa, im silniejsze jest wiązanie wodorowe [24, 25].



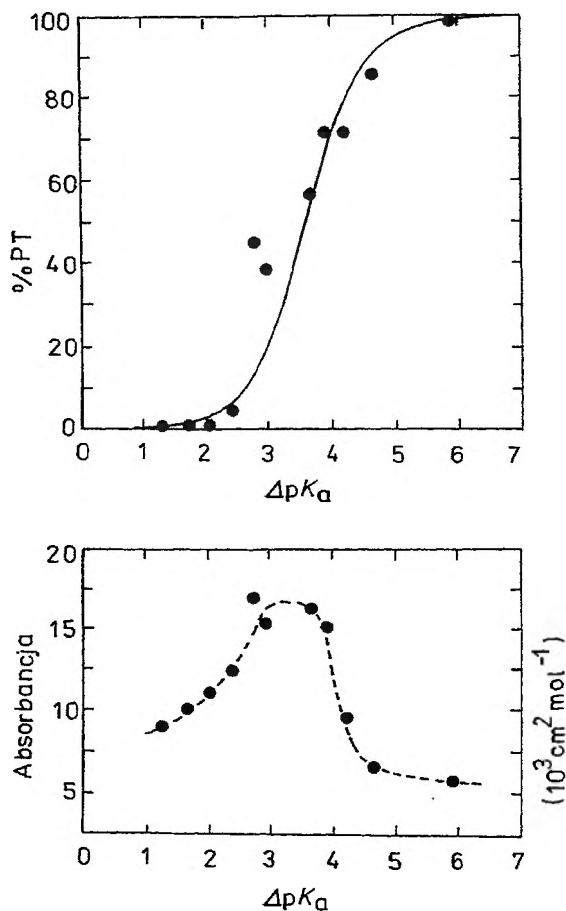
Rys. 8. Ewolucja absorpcji w podczerwieni związana z drganiami $\nu(\text{OH})$ w miarę wzrostu ΔpK_a dla kompleksów pentachlorofenolu z aminami [20]



Rys. 9. Środek ciężkości pasma drgań protonowych, ν_{cg} , w funkcji ΔpK_a dla różnych kompleksów kwasów karboksylowych [21]

Sprzyja to sprzężeniom z drganiami o niskiej częstotliwości (zwłaszcza rozciągającym mostka σ (A---B)), a także wysokiej częstotliwości, w szczególności z nadtonami drgań deformacyjnych δ (AH) i γ (AH). Drugim ważnym efektem jest szczególna polaryzowalność mostka wodorowego w obszarze krytycznym, jak dowodzi Zundel [26]. Jak się wydaje, chodzi tu o polaryzowalność wynikającą nie tylko z tunelowego rozszczepienia poziomów oscylacyjnych, ale także z łatwości przemieszczania protonu. Silne sprzężenie z otoczeniem ułatwia relaksację wzbudzonych stanów oscylacyjnych. Ale i samo tunelowe rozszczepienie poziomów oscylacyjnych w wypadku krzywej potencjału z podwójnym minimum lub pojedynczym, asymetrycznym minimum może przyczyniać się do powstawania kontinuum przez nakładanie się pasm pochodzących od różnych przejść [27].

Badania Zundela i wsp. [28] pokazały, że intensywność kontinuum przypada na obszar krytyczny. Bardzo dobrze to widać na rys. 10, na którym porównano przebieg zależności udziału stanu z przeniesionym protonem i wykresem ab-

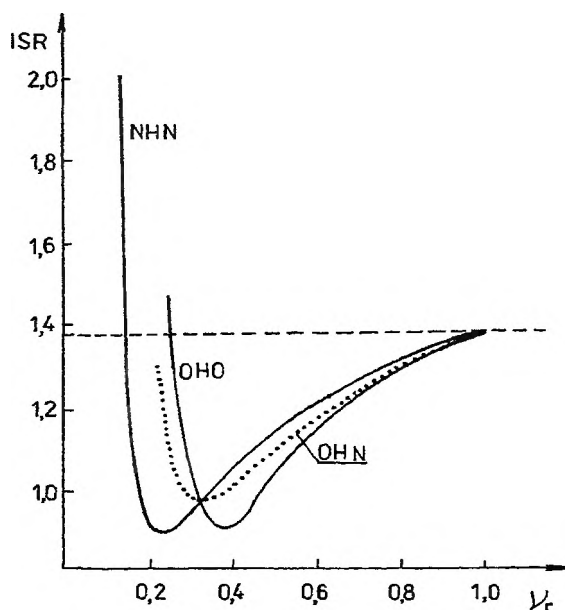


Rys. 10. Zależność absorbancji w obszarze kontinuum od ΔpK_a dla kompleksów fenoli z oktyloaminą [28]

sorbancji w kontinuum w zależności od ΔpK_a . W wypadku kompleksów fenoli z oktyloaminą można było wyznaczyć ilościowo równowagę przeniesienia protonu. Maksimum na krzywej absorpcji pokrywa się z punktem krytycznym, kiedy % PT = 50. W tym miejscu warto wymienić ważne wyniki uzyskane przez Hawranka i wsp. [29], a dotyczące pomiarów dyspersji w podczerwieni układów z silnym wiązaniem wodorowym. Pomiary te pozwoliły wyznaczyć bezpośrednio polaryzowalność wibracyjną. Osiąga ona bardzo duże wartości rzędu kilkunastu $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

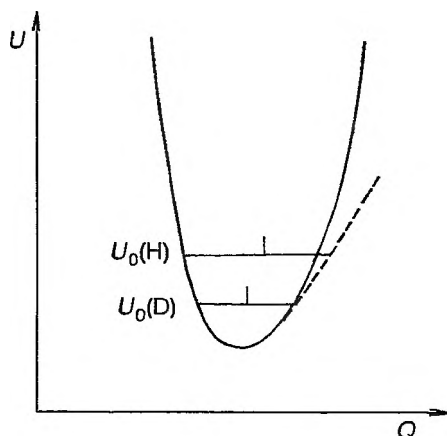
e) Efekty izotopowe. Spektakularne zjawiska obserwuje się przy zastąpieniu atomu wodoru w wiązaniu wodorowym deuterem. W wypadku widm w podczerwieni tzw. stosunek izotopowy (ISR), tj. stosunek częstości $\nu(\text{AH})/\nu(\text{AD})$ dla drgań rozciągających powinien być równy $\approx \sqrt{2}$. Tymczasem dla układów z wiązaniem wodorowym stwierdza się znaczne odstępstwa. Na rys. 11 przedstawiłem krzywe zależności ISR od zredukowanej wartości $\nu_r = \nu(\text{AH})/\nu_0(\text{AH})$ dla trzech podstawowych wiązań wodorowych OHO, OHN i NHN, gdzie $\nu_0(\text{AH})$ jest częstością drgań dla nieoddziałującej grupy. Dane wykorzystane w pokazanych relacjach pochodzą głównie z prac [30–32]. Przebieg krzywych pokazuje, że nawet dla słabych wiązań wodorowych występuje ujemne odstępstwo od wartości $\sqrt{2}$, by dla bardzo silnych wiązań osiągnąć głębokie minimum: stosunek izotopowy może osiągnąć wartości poniżej jedności.

Dla krótkich wiązań wodorowych, gdy ν_r osiąga bardzo małe wartości, następuje stromy wzrost ISR, by w wypadku mostka OHO i NHN przekroczyć war-



Rys. 11. Zależność $\text{ISR} = \nu(\text{AH})/\nu(\text{AD})$ od zredukowanej częstości $\nu_r = \nu(\text{AH})/\nu_0(\text{AH})$ dla trzech typów wiązań wodorowych

tość $\sqrt{2}$. Dla mostków NHN stwierdzono ISR sięgające nawet 2. Przebieg zależności $ISR = f(v_r)$ można wyjaśnić w sposób następujący [33–36]. Zmniejszenie wartości ISR, poniżej $\sqrt{2}$, dla przeciętnych wiązań wodorowych jest rezultatem głównie anharmoniczności drgań $\nu(AH)$. Anharmoniczność powoduje, jak to pokazano na rys. 12, że deuter w zerowym stanie oscylacyjnym przesunięty jest, w porównaniu ze zwykłym wiązaniem wodorowym, do donora A. Wiązanie deuterowe jest nieco słabsze niż wodorowe. Efekt taki jeszcze bardziej się nasila, gdy pojawia się na krzywej potencjału drugie minimum. Do głosu dochodzi efekt tunelowy, w którym masa tunelowanej cząstki odgrywa zasadniczą rolę. Jak zobaczymy, efekt ten jest maksymalny dla krótkich wiązań wodorowych z podwójnym minimum z taką barierą, kiedy tunelowanie H jest bardzo intensywne, natomiast D bardzo słabe. Kiedy znika bariera lub gdy poziom zerowy zarówno dla protonu, jak i deuteronu leży powyżej bariery, stosunek izotopowy szybko rośnie. Mamy bowiem do czynienia, można by powiedzieć, z odwrotną anharmonicznością: potencjał zaczyna przypominać kształt prostokątny.

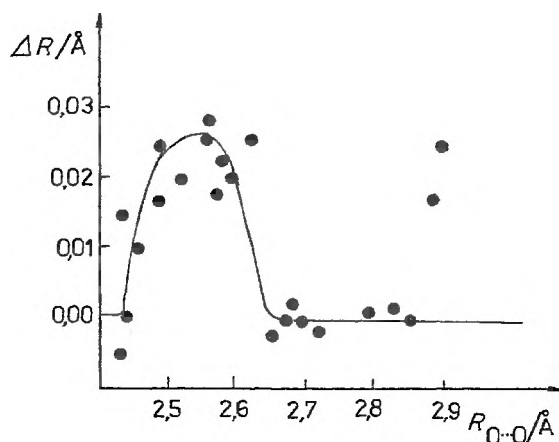


Rys. 12. Anharmoniczność drgań $\nu(AH)$, a efekt izotopowy H/D; na zerowym poziomie oscylacyjnym proton przesunięty jest ku środkowi mostka, co czyni go silniejszym

W tym miejscu warto dodać pewien komentarz, dotyczący kształtu potencjału. Nie ma on nigdy charakteru statycznego. Atomy mostka uczestniczą w różnego typu drganiach, a w szczególności w niskoczęstotliwościowych drganiach mostka (rozciągających i deformacyjnych). Niezależnie od tego, czy drgania te są tłumione, a być może nawet przetłumione, odległość między A i B ulega ciągłym zmianom. Znaczący to, że musi się zmieniać w czasie kształt potencjału i bariera dla przejścia protonu ulega modulacji. Każdy eksperyment, którego wynik jest zależny od kształtu potencjału, dostarcza informacji o pewnym uśrednionym lub chwilowym stanie w zależności od czasu obserwacji, tzn. techniki badawczej.

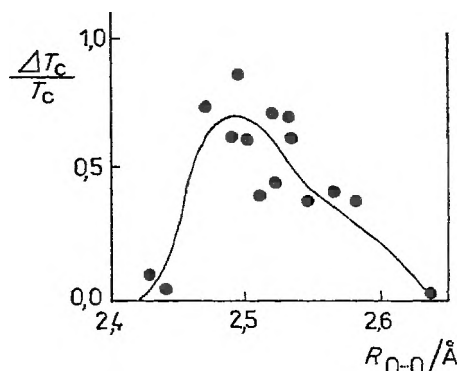
Niezmiernie interesujące efekty izotopowe związane są z geometrią mostka. Zostały one najlepiej zbadane dla mostków OHO, toteż ograniczę się tylko do tych właśnie mostków.

Powszechnie znany jest efekt Ubbelohde'a [37], polegający na wydłużeniu mostka po zdeuterowaniu. Jeżeli nie występuje zmiana symetrii sieci (co ma miejsce w kilku przypadkach) to maksymalne wydłużenie, rzędu $0,03 \text{ \AA}$, występuje dla mostków OHO o długości rzędu $2,5\text{--}2,6 \text{ \AA}$ jak to pokazano na rys. 13. Dla mostków długich występuje duży rozrzut punktów; jak się wydaje, efekt Ubbelohde'a występuje tylko dla mostków o długości w przedziale $2,45\text{--}2,65 \text{ \AA}$.



Rys. 13. Efekt Ubbelohde'a dla mostków wodorowych OHO w zależności od ich długości [37]

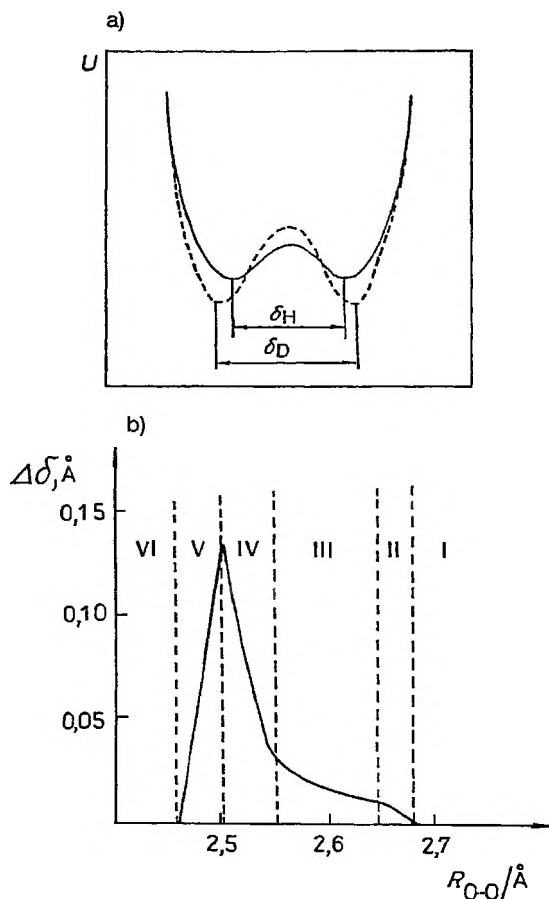
Spektakularne efekty izotopowe występują w kryształach ferroelektrycznych z wiązaniem wodorowym. Temperatura przejścia fazowego faza ferroelektryczna – paraelektryczna jest związana najczęściej z porządkiem protonów. W fazie paraelektrycznej występuje symetryczna krzywa potencjału dla ruchu protonu, tzn. protony są nieuporządkowane, natomiast w fazie ferro- (lub antyferro-) elektrycznej krzywa staje się asymetryczna, protony są zlokalizowane przy określonych atomach tlenu. Deuterowanie prowadzi z reguły do podwyższenia temperatury przejścia T_c , jak to pokazano na rys. 14 [38]. Widzimy, że maksymalne efekty obser-



Rys. 14. Wpływ deuterowania na przejście fazowe w ferroelektrykach z wiązaniem wodorowym OHO [38]

wuje się w obszarze długości 2,5–2,6 Å. Dla bardzo krótkich wiązań wodorowych nie obserwuje się w ogóle uporządkowania protonów, nawet w najniższych temperaturach. Te spektakularne efekty izotopowe dobrze korelują także z wynikiem badań neutronograficznych, które pokazują, że położenia minimum potencjału rozsuwają się po zdeuterowaniu, tzn. zbliżają się do atomów tlenu.

Jak się wydaje, przekonującą interpretację powyższych efektów podali Matsushita i Matsubara [39], przyjmując zjawisko tunelowania. Na rys. 15 przedstawiona jest przewidziana przez tych autorów zależność wielkości rozsunienia minimów od długości mostka. Wykres można podzielić na 6 obszarów: w I nie ma tunelowania, w II rozpoczyna się tunelowanie H, w III rozpoczyna się także tunelowanie D, w IV występuje intensywne tunelowanie H, w V występuje intensywne tunelowanie D, natomiast kwadrat funkcji falowej H wykazuje jedno maksimum, w VI zarówno H, jak i D charakteryzują się jednym maksimum. Krzywa pokazana na rys. 15 zgadza się bardzo dobrze z danymi doświadczalnymi.



Rys. 15. Rozsuniecie minimów potencjału w mostkach OHO po zdeuterowaniu: a) jakościowy obraz kształtu potencjału, b) wartości przewidziane na podstawie obliczeń przy założeniu efektu tunelowania [39]

Na zakończenie uwag o efektach izotopowych w układach z wiązaniem wodorowym warto wspomnieć o wpływie masy wymienianego izotopu na równowagę reakcji wymiany. Otóż jeżeli np. poddawać jakiś obiekt biologiczny, np. enzym, działaniu ciężkiej wody, to następuje wymiana wodoru na deuter do osiągnięcia równowagi. Wielkość określona jako

$$\phi = \frac{[Enz \cdot D][H_{\text{solvent}}]}{[Enz \cdot H][D_{\text{solvent}}]} \quad (2)$$

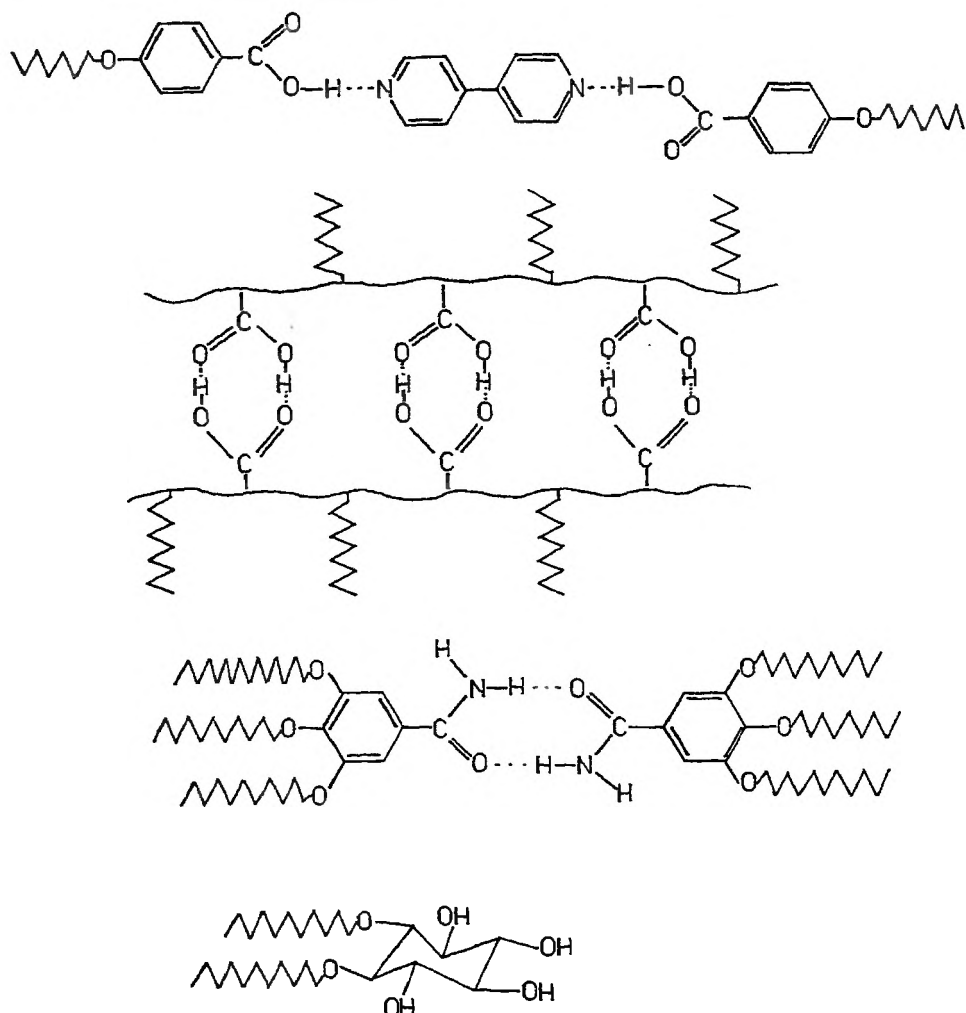
nosi nazwę współczynnika rozdzielenia (*fractionation factor*), który w istotny sposób zależy od rodzaju wiązania wodorowego [40]. Czym krótsze, tzn. silniejsze jest wiązanie wodorowe, tym mniejsza jest wartość współczynnika. Efekt ten dobrze koreluje z efektami geometrycznymi, a także przesunięcia chemicznego w jądrowym rezonansie magnetycznym. Pomiary współczynnika ϕ są pośrednim narzędziem badania siły wiązania wodorowego w złożonych obiektach biologicznych. Jednocześnie warto zauważyć, że staje się zrozumiałe, dlaczego niektóre układy trudno się deuterują.

DUALISTYCZNY CHARAKTER ODDZIAŁYWAŃ: STRUKTUROTWÓRCZY I DYNAMICZNY

Nie zawsze zdajemy sobie sprawę z tego, że wiązanie wodorowe może prowadzić nie tylko do powstawania pewnych struktur molekularnych wyższego rzędu, jak to ma miejsce w wielu układach biologicznych, a także podczas krystalizacji wielu związków organicznych. W wielu wypadkach mówimy o rozpoznawaniu molekularnym. Podczas krystalizacji związków mających grupy protono-donoro-akceptorowe niemal zawsze dochodzi do nasycenia tych grup. Tak zwane oddziaływania hydrofobowe również odgrywają ważną rolę, ale niemal zawsze drugorzędną w stosunku do wiązań wodorowych. Dodajmy w tym miejscu, że wiązania wodorowe mają w dużym stopniu charakter kierunkowy, toteż przyczyniają się do powstawania struktur, które można przewidywać znacznie łatwiej niż w wypadku oddziaływań niespecyficznych.

Znacznie rzadziej uzmysławiamy sobie, że utworzenie wiązania wodorowego może być pierwszym etapem przemiany chemicznej. Istnienie podwójnego minimum potencjału jest niczym innym jak równowagą między dwoma stanami chemicznymi. Co więcej, taka równowaga jest podatna na czynniki zewnętrzne. Układ taki jest nader dynamiczny. Można więc mówić, że wiązania wodorowe przejawiają dualistyczny charakter.

Jeśli chodzi o strukturotwórczy charakter, to ograniczę się do przykładu indukowania właściwości ciekłokrystalicznych. W przeglądzie [41] przytoczono dużą już liczbę mezofaz indukowanych wiązaniami wodorowymi. Na schemacie 2 przedstawiłem przykładowo cztery grupy układów z wiązaniem wodorowym,

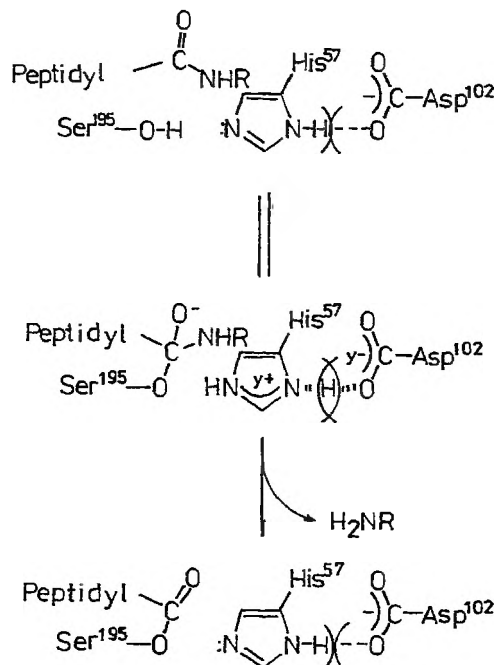


Schemat 2. Przykłady układów ciekłokrystalicznych indukowanych przez wiązania wodorowe wg [41]

które wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. Związki ciekłokrystaliczne charakteryzują się zwykle tym, że mają centralny fragment typu sztywnego pręta i zewnętrzne grupy o znacznej giętkości (zwykle grupy alkilowe lub alkoksylowe). W pierwszym przykładzie mamy sztywny fragment 4,4'-bipirydyłu, do którego przyłączone są giętkie fragmenty za pośrednictwem silnych wiązań wodorowych utworzonych przez grupy karboksylowe. W drugim przykładzie giętkie fragmenty polimerowe powiązane są sztywnymi mostkami dikarboksylowymi. Dodajmy, że mostki dikarboksylowe spotkać można w wielu innych przykładach niepolimerowych ciekłych kryształów. W trzecim wypadku sztywny fragment tworzą grupy amidowe, które – jak wiemy – tworzą nader trwałe układy dimerowe. Czwarty przykład reprezentuje grupę układów ciekłokrystalicznych

węglowodanów, w których dwie grupy OH są eteryfikowane z długimi łańcuchami, natomiast pozostałe grupy OH poprzez asocjację prowadzą do tworzenia rozmaitych stosunkowo trwałych struktur.

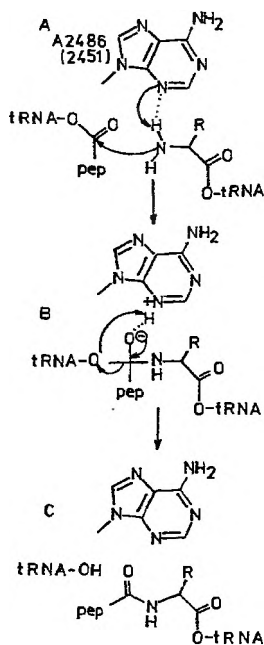
Poznano już wiele układów enzymatycznych, w których wiązanie wodorowe stanowi jak gdyby centrum przekaźnikowe. W przykładzie acylowania chymotrypsyny pokazanym na schemacie 3 centrum to leży na wiązaniu O—H...N. Proton może przemieszczać się między atomami O i N, co pociąga za sobą zmianę rozkładu ładunku i aktywację układu [42].



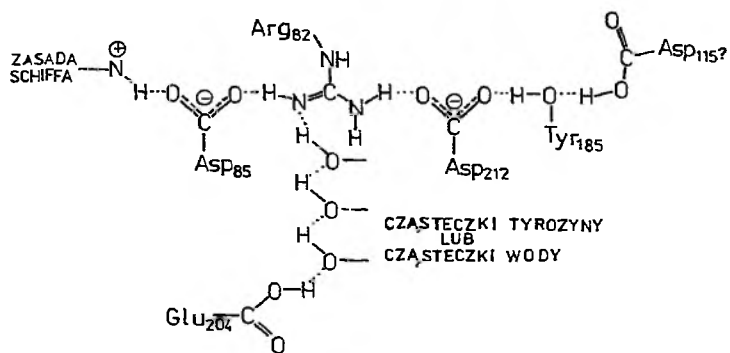
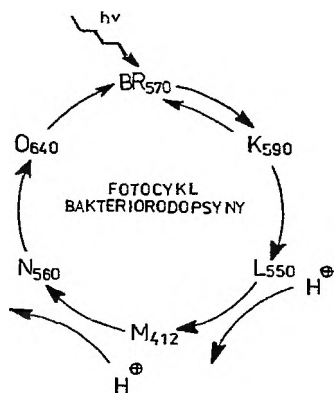
Schemat 3. Centrum enzymatyczne acylowania chymotrypsyny [42]

Inny przykład to rybosomalna kataliza syntezy białka [43]. Przeprowadzone ostatnio strukturalne badania podjednostki rybosomu pokazały, że kataliza syntezy białka odbywa się na jednej z zasad nukleinowych – adeninie, jak to pokazano na schemacie 4. Badania przeprowadzono na gigantyczną skalę – rozszyfrowano strukturę podjednostki zawierającej ok. 2800 zasad nukleinowych i podobną liczbę aminokwasów z rozdzielczością 2,4 Å.

Wreszcie chciałbym przytoczyć przykład bakteriorodopsyny, która odgrywa ogromną rolę w zjawiskach fotobiologicznych. Na schemacie 5 przedstawiony jest fotocykl bakteriorodopsyny działającej jako tzw. pompa protonowa [44]. Centrum fotoreakcyjne położone jest na wiązaniu wodorowym N—H...O utworzonym między retinalem o charakterze zasady Schiffa a grupą karboksylową kwasu asparaginowego. Absorpcja kwantu promieniowania przez zasadę Schiffa indukuje przejście protonów i ich lawinowe przekazywanie poprzez cząsteczki



Schemat 4. Rybosomalna kataliza białka [43]

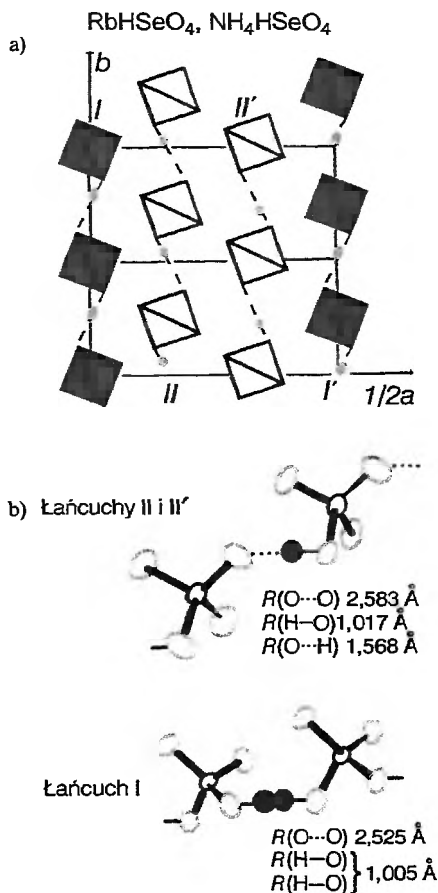


Schemat 5. Fotocykl bakteriorodopsyny [44]

tyrozyny lub wody. O fotoindukowanym przenoszeniu protonu będzie jeszcze mowa.

Dynamiczny charakter wiązań wodorowych przejawia się szczególnie przejrzysto w tzw. kryształach ferroicznych z wiązaniem wodorowym. Ograniczę się tu do pokazania dwu przykładów, mianowicie ferroelektrycznych właściwości wodoroselenianów amonu i rubidu oraz do przewodnictwa protonowego w kryształach $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.

Wodoroseleniany rubidu i amonu należą do jednowymiarowych kryształów ferroelektrycznych z wiązaniem wodorowym [45, 46]. W sieci krystalicznej występują łańcuchy tetraedrów selenianowych powiązanych mostkami wodorowymi. Wyróżnić można trzy rodzaje łańcuchów, jak to pokazano na rys. 16a. W łańcuchach II i II' protony są zlokalizowane przy atomach tlenu, ale ich orientacja jest antyrównoległa i ich momenty elektryczne się znoszą. Inaczej jest w łańcuchach I (I'). W fazie ferroelektrycznej w obu łańcuchach protony są zlokalizowa-

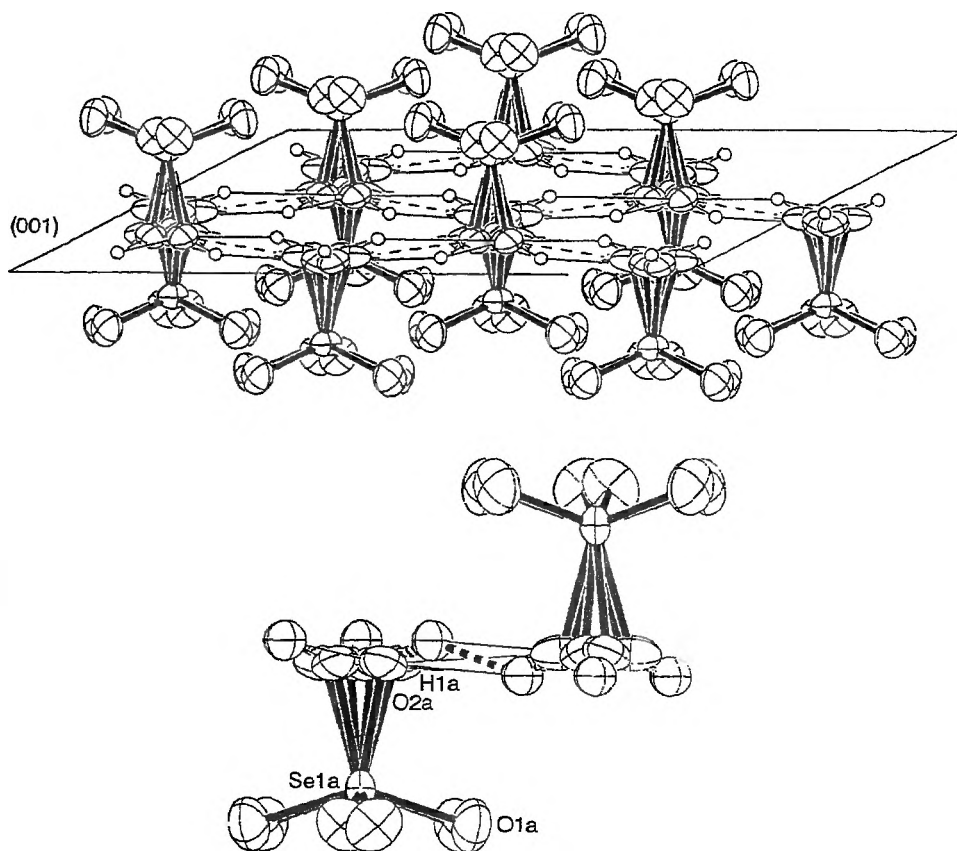


Rys. 16. Mechanizm spontanicznej polaryzacji w wodoroselenianach rubidu i amonu: a) łańcuchy wiązań wodorowych w sieci, b) geometria mostków OHO w fazie paraelektrycznej

ne w ten sam sposób, co oznacza polaryzację kryształu wzdłuż osi b . Warunki geometryczne kryształu w fazie nieuporządkowanej paraelektrycznej pokazane są na rys. 16b. Wiązania wodorowe w łańcuchach typu II są nieco dłuższe, 2,583 Å, natomiast w łańcuchach typu I nieco krótsze. W fazie paraelektrycznej protony w tych łańcuchach są nieuporządkowane, istnieje jednakowe prawdopodobieństwo znalezienia protonu przy obu mostkowych atomach tlenu.

Mechanizm przemian fazowych w innych ferroelektrykach z wiązaniem wodorowym jest podobny, tzn. w temperaturze przemiany dochodzi do zmiany krzywej potencjału dla ruchu protonu. Poniżej pewnej temperatury T_c sprzężenie dipol-dipol jest na tyle silne, że następuje ich uporządkowanie ferro- lub antyferroelektryczne. Powyżej T_c korzystny jest symetryczny potencjał z podwójnym minimum, co określa tzw. stała tunelowania.

Ciekawe, dynamiczne aspekty wiązania wodorowego przejawiają się w tzw. superjonowych przewodnikach protonowych. Posłużymy się tutaj przykładem kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [47]. W wysokotemperaturowej fazie przewodzącej sytuacja wygląda tak jak na rys. 17. Tetraedry selenianowe rozmieszczone są



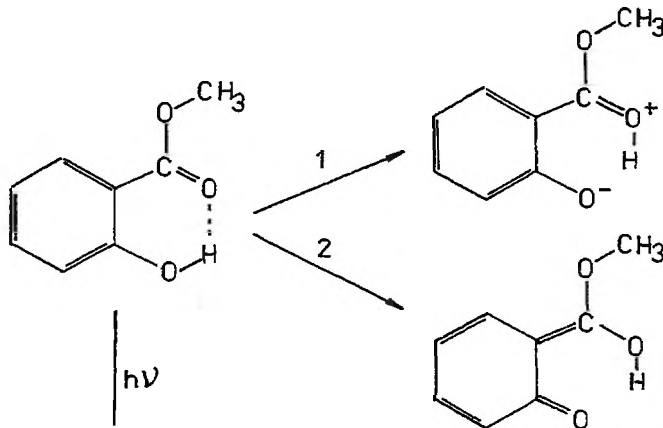
Rys. 17. Mechanizm protonowego transportu ładunku w fazie wysokotemperaturowej $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [47]

w warstwach. Na ich granicy jak gdyby zazębiają się poprzez pary elektronowe atomy tlenu, między którymi są protony w liczbie jeden na dwa. W fazie wysoko przewodzącej dochodzi do obrotów wokół osi C_3 poprzez przesłoki co 60° . W czasie takich przesłoków protony przekazywane są od jednego do drugiego tetraedru. Dodajmy, że podobny mechanizm przewodnictwa protonowego występuje w wodzie.

WYBRANE AKTUALNE ZAGADNIENIA

a) Fotoindukowane przeniesienie protonu. Wzbudzenie molekuł może prowadzić do istotnej zmiany rozkładu ładunku, co uzewnętrznia się wzrostem protonodonorowych lub protonoakceptorowych właściwości. Wartość pK_a może się zmieniać o wiele jednostek. Można w wielu wypadkach mówić np. o fotosuperkwasach. Obiektem zainteresowania jest wiele układów z wiązaniem wodorowym, gdyż bardzo często wzbudzenie optyczne prowadzi do przesłoku protonu. Interesujące są zarówno konsekwencje strukturalne, jak i elektronowe przeniesienia protonu oraz relaksacja stanów wzbudzonych z przeniesionym protonem.

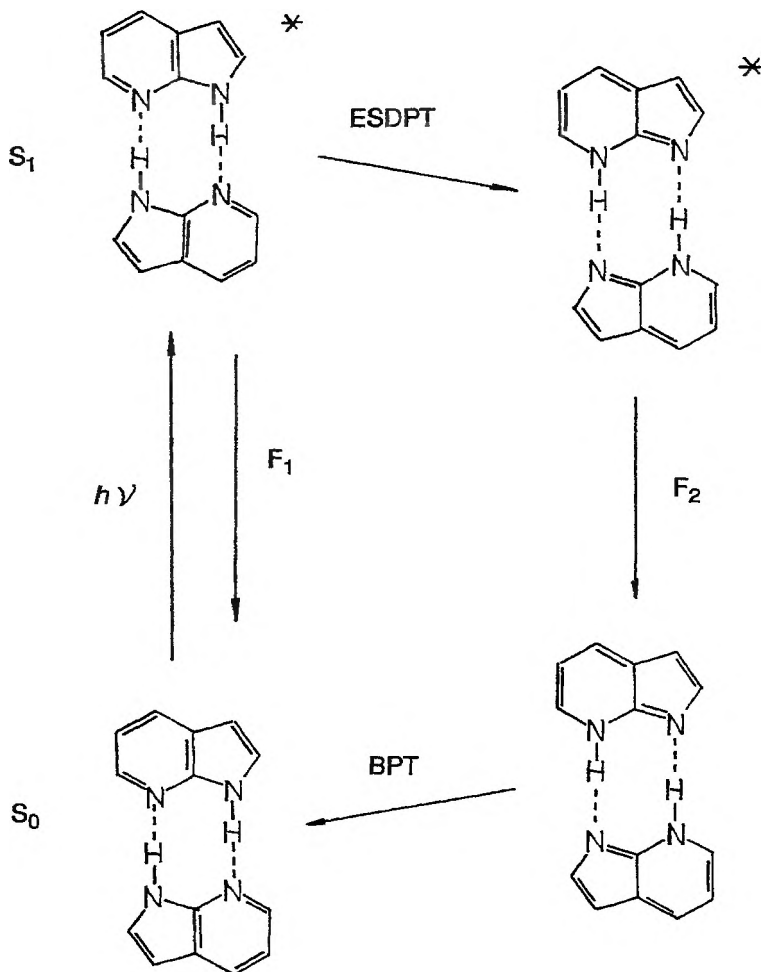
Istnieje już wiele klasycznych, można by powiedzieć, przykładów przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. Wyboru dokonałem na podstawie monografii Wałuka [48]. Jednym z nich jest pokazany na schemacie 6 salicylan etylu. Wzbudzenie prowadzi do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu, przy czym powstała molekula charakteryzuje się rozkładem ładunku wyrażonym dwoma formami mezomerycznymi.



Schemat 6. Fotoindukowane przeniesienie protonu w salicylanie etylu wg [48]

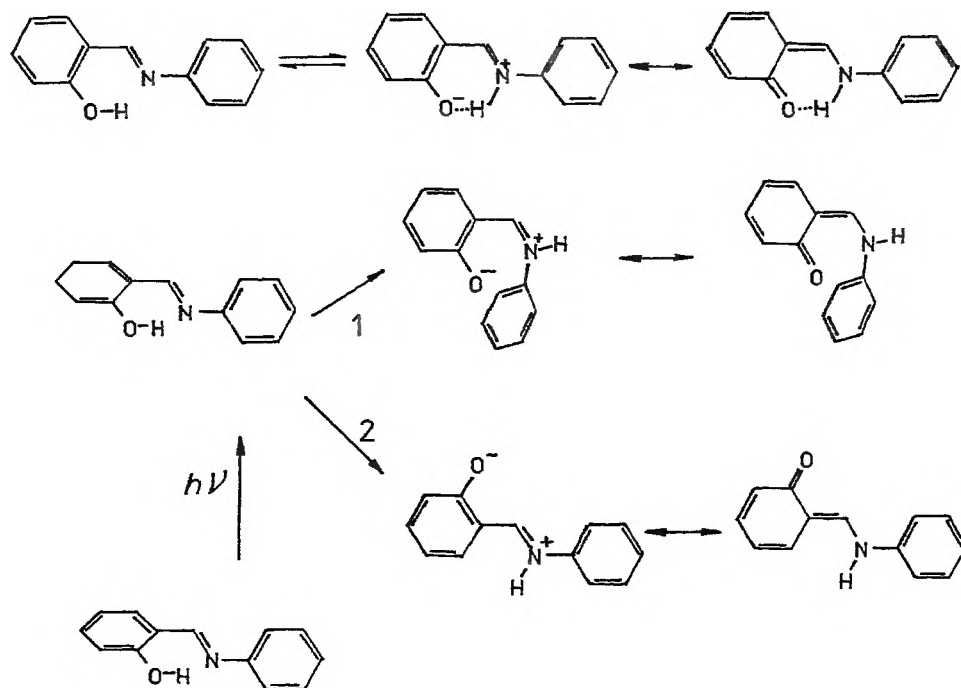
Innym klasycznym przykładem do dziś badanym i dyskutowanym jest dimer 7-azaindolu (schemat 7). W stanie wzbudzonym może dojść do podwójnego prze-

niesienia protonu. W widmie fluorescencji obserwowane są dwa pasma pochodzące od dwóch tautomerów dimerycznych z różną lokalizacją atomów wodoru.



Schemat 7. Fotoindukowane podwójne przeniesienie protonu w 7-azaindolu wg [48]

Do bardzo ciekawych układów należą zasady Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, o których była już mowa przy omawianiu bakteriorodopsyny. Na schemacie 8 pokazano najprostszy przykład, będący zasadą Schiffa, mianowicie N-salicylideneanilinę. Związki tego typu wykazują właściwości termochromowe. Pod wpływem temperatury może się zmieniać równowaga przeniesienia protonu, czemu towarzyszy zmiana barwy. W stanie wzbudzonym przeniesienie protonu może prowadzić do rozerwania wiązania wodorowego z utworzeniem dwóch możliwości konformacji takiej formy tautometrycznej. Materiały tego typu budzą wielkie zainteresowanie z punktu widzenia ewentualnych zastosowań jako materiały do zapisu informacji.



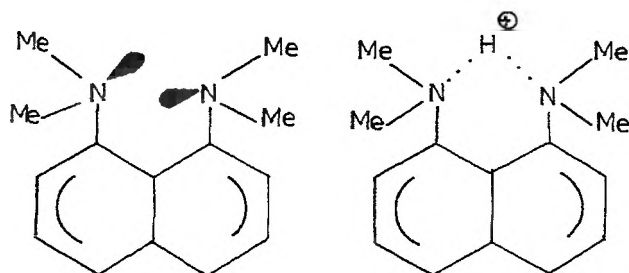
Schemat 8. Fotochromizm i termochromizm zasad Schiffa wg [48]

W tym miejscu warto zwrócić uwagę na ciekawe zjawiska fotofizyczne przeniesienia protonu z udziałem protoczynnych molekuł środowiska [49–51].

b) Wiązanie wodorowe z niską barierą. Zjawisko to rozpoczęto analizować całkiem niedawno, choć było wiadomo już od wielu lat, że istnieją kompleksy z wiązaniem wodorowym, w których protonu nie da się zlokalizować przy atomach mostka A i B, jeżeli bariera jest rzędu kT . Zainteresowanie takim typem wiązania wodorowego rośnie w związku z tym, że występują one w układach biologicznych [52]. Można łatwo sobie uzmysłowić, że wiązanie wodorowe tego typu jest niezwykle czułe na zewnętrzne pole, co już dawno postulował Zundel. Zewnętrzne bodźce, nawet subtelne, mogą prowadzić do przenoszenia protonu, co w sensie chemicznym jest czynnikiem reakcji. Takie mostki wodorowe można uważać za idealne przekaźniki impulsów reorganizujących rozkład ładunku w oddziałujących molekułach.

Chciałbym przytoczyć dwa przykłady, w których sugerowałbym istnienie wiązań wodorowych z niską barierą. Pierwszy to sprotonowana tzw. gąbka protonowa.

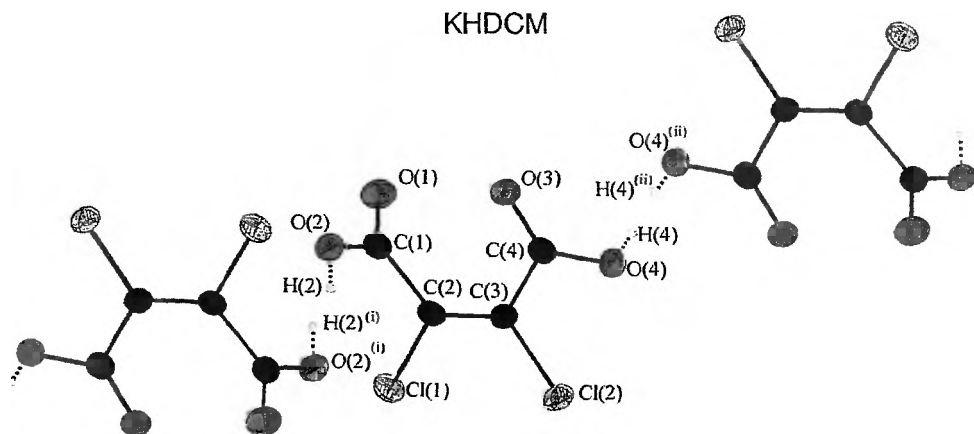
Na schemacie 9 przedstawiłem budowę sprotonowanej gąbki (DMAN), umieszczając atom wodoru pośrodku mostka. W sieci krystalicznej, kiedy potencjał wokół kationu nie jest symetryczny, atom wodoru przesunięty jest ku jedne-



Schemat 9. 1,8-bis-(dimetylamino)naftalen (DMAN – gąbka protonowa) oraz jego forma sprotonowana

mu lub drugiemu atomowi azotu. Istnieje kilka przypadków, kiedy występuje płaszczyna symetrii przechodząca przez atomy węgla 9, 10 i wtedy mostki NHN są bardzo krótkie, ok. 2,55 Å. Z obliczeń wynika, że w takich wypadkach bariera jest rzędu kT [53]. Badania rentgenostrukturalne w niskich temperaturach pokazują, że na różnicowych mapach rozkładu gęstości elektronowej występują dwa maksima, które niedwuznacznie mogą świadczyć o podwójnym minimum potencjału [54, 55].

Drugi przykład to sole kwasu dichloromaleinowego, które w sieci krystalicznej tworzą polianiony z krótkimi wiązaniami wodorowymi OHO, 2,45 Å [56]. Budowa takiego polianionu pokazana jest na rys. 18. Udokładnienie struktury wskazywałoby, że atomy wodoru podzielone są równo między atomami tlenu. Przykład polianionów dichloromaleinowych zasługuje na uwagę z następujących względów. Mianowicie wydawało się, że sole kwasu dichloromaleinowego powinny być dobrym kandydatem do rodziny jednowymiarowych ferroelektryków.



$$R(O(2)\dots O(2^{(i)})) \quad 2,452(2) \text{ \AA}$$

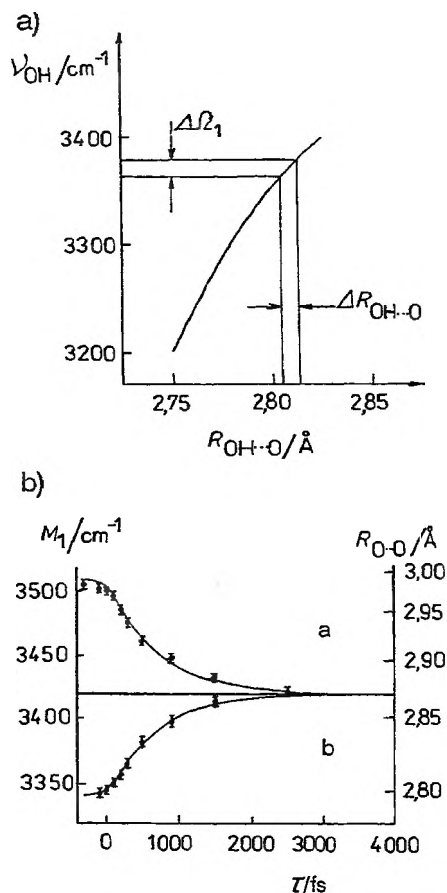
$$R(O(4)\dots O(4^{(ii)})) \quad 2,447(2) \text{ \AA}$$

Rys. 18. Struktura polianionu dichloromaleinianu potasu [56]

Okazało się, że kryształy te nie wykazują przejść fazowych aż do najniższych temperatur. Jest to możliwe albo w wypadku pojedynczego minimum potencjału, albo wtedy, gdy bariera jest niska i zachodzi intensywne tunelowanie. Warunki geometryczne są bardzo podobne do tych, które mają miejsce w anionach wodorobisfenolanowych [57]. Dodajmy, że widma absorpcyjne w podczerwieni są niemal identyczne w obu wypadkach. W bardzo niskich temperaturach można w wypadku anionu pokazać podwójne minimum potencjału.

Być może wiązania wodorowe o niskiej barierze występują w niektórych pochodnych wspomnianych zasad Schiffa, ale także zasad Mannicha [58].

c) **Spektroskopia IR rozdzielcza w czasie.** Dzięki konstrukcji laserów emitujących krótkie impulsy w podczerwieni było możliwe ostatnio „fotografowanie” ruchu wiązań wodorowych. Zasady eksperymentu i wyniki uzyskane dla modu $\nu(\text{OH})$ w rozcieńczonym roztworze HDO/H₂O pokazane są na rys. 19a,b [59].



Rys. 19. „Fotografowanie” ruchu wiązań wodorowych w roztworze HDO/H₂O z zastosowaniem 150 fs impulsów w podczerwieni w zakresie drgań $\nu(\text{OH})$; a) korelacja między częstotliwością drgań a długością mostka OHO, b) próbkowanie oscylatora $\nu(\text{OH})$ w czasie [59]

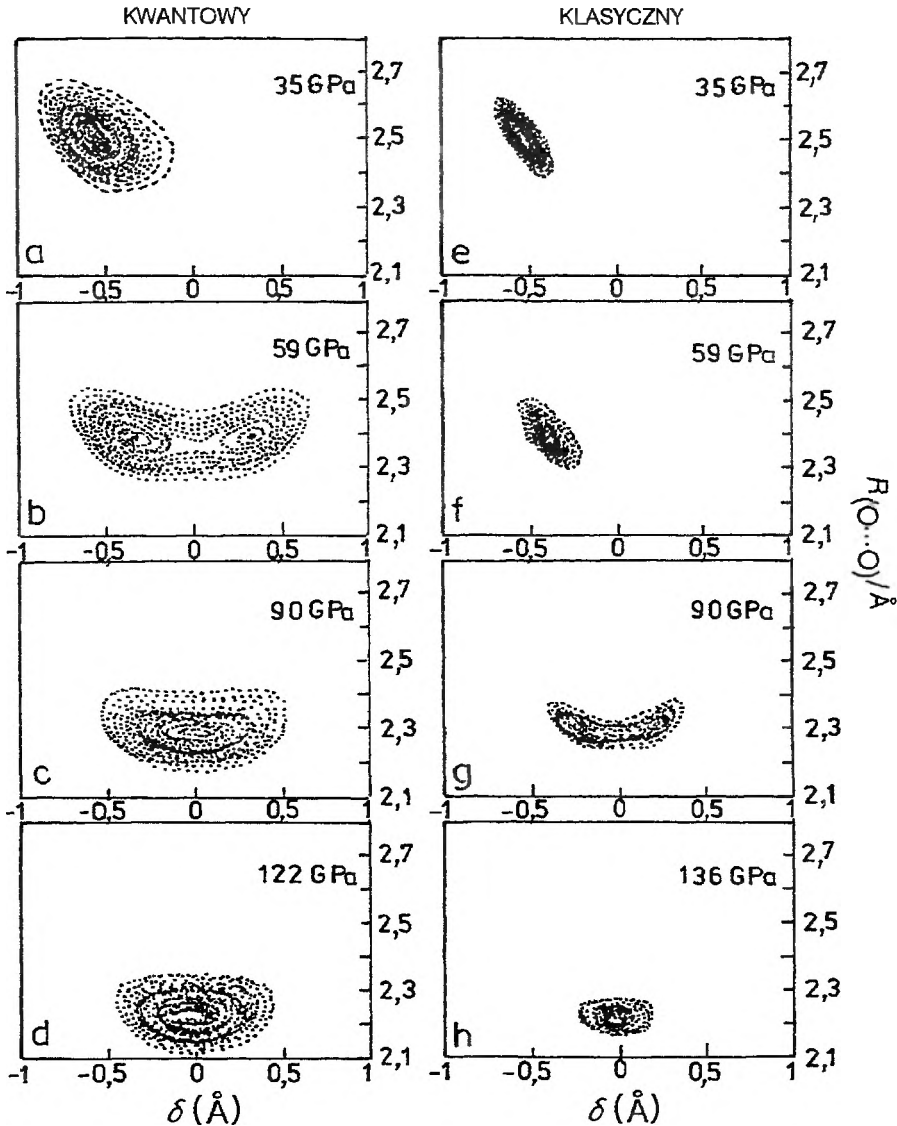
W roztworze mamy do czynienia z rozkładem długości wiązań wodorowych, którym odpowiadają określone częstotliwości drgań. Związek między długością a częstotliwością drgań rozciągających $\nu(\text{OH})$ przedstawia rys. 19a. Należy on do podstawowych korelacji spektroskopowych wiązań wodorowych. Działając impulsami o danej częstotliwości Ω_1 dokonujemy selekcji wiązań $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ o określonej długości. Pompująco-próbkujący sygnał ulega w czasie przesunięciu do wartości Ω_0 , tj. odpowiadającej równowadze termicznej oscylatora HDO. Jeśli $\Omega_1 > \Omega_0$, to mamy przesunięcie do niższych częstotliwości, jeżeli zaś $\Omega < \Omega_0$, to odwrotnie. Punkty na rys. 19b odpowiadają próbkowaniu w określonych odstępach czasu. Pierwszy moment sygnału zmienia się w czasie zbliżając się szybko do wartości 3420 cm^{-1} , co odpowiada długości mostka $2,87 \text{ \AA}$. Eksperyment pozwala więc śledzić krok po kroku, co się dzieje z wiązaniem wodorowym o długości innej niż równowagowa. Jest on możliwy, jeżeli dysponujemy źródłem krótkich (w wypadku cytowanej pracy 150 fs) impulsów podczerwonych. Praca Bratosa i wsp. [59] zawiera także ilościową interpretację relaksacji przy zastosowaniu mechaniki statystycznej nieliniowych procesów optycznych.

d) Kwantowa dynamika molekularna. Metody klasycznej dynamiki molekularnej stały się powszechnie stosowanym narzędziem modelowania równowagowych i nierównowagowych charakterystyk układów molekularnych. U podstaw tych metod leżą potencjały oddziaływań atom-atom traktowanych według praw mechaniki klasycznej. Jednakże metody te zawodzą, jeżeli chcemy przewidywać procesy uwzględniające dynamikę protonów. W tym wypadku konieczne jest traktowanie protonu jako kwantowego podukładu znajdującego się w klasycznym otoczeniu [60].

W tym miejscu posłużę się tylko jednym przykładem, który odzwierciedla różnicę w traktowaniu protonu klasycznie i kwantowo. Obliczenia dotyczyły zachowania się lodu pod wysokimi ciśnieniami, tak wysokimi, że dochodzi do drastycznego skracania wiązań wodorowych OHO [61]. Na rys. 20 porównano wyniki symulacji rozkładu gęstości protonu w zależności od długości mostka (realizowanego przy zastosowaniu wysokich ciśnień) i odległości od centrum mostka w ujęciu kwantowym i klasycznym. Ogólnie trzeba powiedzieć, że ujęcie kwantowe pokazuje znacznie większe, można by powiedzieć, rozmycie protonu. Ponadto widoczne jest pojawienie się podwójnego maksimum gęstości protonowej przy dużych ciśnieniach, znacznie wcześniej dla kwantowego ujęcia.

UWAGI KOŃCOWE

Jak się wydaje, wiązanie wodorowe należy do wciąż fascynujących zjawisk. Jest to związane przede wszystkim z tym, że odgrywa kluczową rolę w żywej przyrodzie. Badania nad genomem człowieka i innych żywych indywiduali, poznanie istotnych dla życia procesów biologicznych, poszukiwanie coraz skutecz-



Rys. 20. Klasyczny i kwantowy obraz rozkładu gęstości protonów w lodzie pod wysokimi ciśnieniami symulowany metodą dynamiki molekularnej [61]

niejszych leków, ochrona środowiska powodują, że środki materialne są przeznaczone głównie na rozwój właśnie tych dziedzin. A wiązanie wodorowe, jak widzieliśmy, odgrywa w nich kluczową rolę. Ale nie można zapominać, że w różnych dziedzinach nauki o materiałach ten specyficzny rodzaj oddziaływania jest bardzo ważny. Jak już była o tym mowa, wiązanie wodorowe ma istotny wpływ na powstawanie struktur molekularnych wyższego rzędu. Ma to znaczenie w tzw. inżynierii krystalicznej, polegającej na projektowaniu struktur o spodziewanych

właściwościach fizycznych. Zagadnieniom tym poświęca się coraz więcej miejsca na różnego rodzaju konferencjach, szkołach i sympozjach [62]. Według Etter można projektować struktury sieciowe, biorąc za podstawę określone zespoły atomowe zawarte w wyjściowych molekułach, a zdolne do rozpoznawania się poprzez wiązania wodorowe [63].

Z czysto poznawczego punktu widzenia stosowane są coraz bardziej wyrafinowane techniki badawcze. O niektórych była już mowa, ale z konieczności pobeżnie. Trzeba powiedzieć, że nowoczesne badania idą w kierunku poszukiwania nie tylko nowych obiektów, ale i warunków eksperymentu. I tak, istotne informacje można uzyskać, badając widma transmisyjne zorientowanych cienkich warstw monokrystalicznych [64]. Powszechnie stosowana jest technika matryc niskotemperaturowych gazów szlachetnych [65], krioroztworów gazów szlachetnych [66], roztworów w skroplonych freonach [67] i przede wszystkim w nadźwiękowych wiązkach molekularnych [68, 69]. W technice tej mamy do czynienia z w pełni izolowanymi pojedynczymi molekułami lub ich zespołami (klastarami) w bardzo niskich temperaturach kilku kelwinów. W warunkach tych możliwe są badania spektroskopowe bardzo wysokiej rozdzielczości, dostarczające nowych jakościowo i ilościowo informacji [70].

Autor wyraża podziękowanie Komitetowi Badań Naukowych za wsparcie finansowe badań objętych tematem niniejszego artykułu (grant nr 3T 09A 03416).

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A.R. Katritzky, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 1783.
- [2] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (red.), *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments*, Vol. I-III, North Holland, Amsterdam 1976.
- [3] G.A. Jeffrey, W. Sanger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [4] S. Scheiner (red.), *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford 1997.
- [5] G.A. Jeffrey, *Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford 1997.
- [6] D. Hadzi (red.), *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, J. Wiley, Chichester 1997.
- [7] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford 1999.
- [8] A. Jarczewski, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 199.
- [9] Z. Mielke, K.G. Tokhadze, *Chem. Phys. Lett.* 2000, **316**, 108.
- [10] J.A. Platts, S.T. Howard, K. Woźniak, *Chem. Commun.*, 1996, 63.
- [11] N.V. Belkova, E.S. Shubina, E.I. Gutsul, L.M. Epstein, I.L. Eremenko, S.E. Nefedov, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **610**, 58.
- [12] Na temat metody DFT zob. np. R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford 1989; Z. Latajka, Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 9793.

- [13] Gaussian 98, Rev. A.9 programme, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheesman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, K. Morokuma, D.K. Malicki, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, T. Keith, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Anders, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [14] P.L. Huyskens, L. Sobczyk, nieopublikowane.
- [15] P.L. Huyskens, W. Cleuren, H.M. Van Brabant-Govaerts, M.A. Vuylsteke, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 2740.
- [16] S.N. Smirnov, N.S. Golubev, G.S. Denisov, H. Benedict, P. Schah-Mahammedi, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4094.
- [17] B. Nogaj, E. Dulewicz, B. Brycki, A. Hrynió, P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, M. Szafran, P. Kozioł, A.R. Katritzky, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1279; Z. Dega-Szafran, M. Szafran, L. Stefaniak, C. Brevard, M. Bourdonneau, *Magn. Reson. Chem.*, 1986, **24**, 424.
- [18] E. Grech, J. Kalenik, L. Sobczyk, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1979, **1**, 1587.
- [19] E. Grech, J. Kalenik, L. Sobczyk, *ibid.*, 1985, **81**, 311.
- [20] Z. Malarski, M. Rospenk, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 401.
- [21] J. Kalenik, I. Majerz, L. Sobczyk, E. Grech, M.M.M. Habeeb, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1990, **55**, 80.
- [22] Z. Dega-Szafran, A. Hrynió, M. Szafran, *Spectrochim. Acta*, 1987, **A43**, 1553; B. Brycki, M. Szafran, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1984, 223; B. Brycki, M. Szafran *J. Mol. Liq.*, 1994, **59**, 83.
- [23] B. Brycki, *Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1997 i cytowane tam piśmiennictwo.
- [24] G.L. Hofacker, Y. Marechal, M.A. Ratner, [w:] [2], Vol. I, s. 295; Y. Marechal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 3697.
- [25] D. Hadži, S. Bratos, [w:] [2], Vol. II, s. 565; S. Bratos, *ibid.*, 1975, **63**, 3499; G.N. Robertson, J. Yarwood, *Chem. Phys.*, 1978, **32**, 267.
- [26] G. Zundel, [w:] [2], Vol. II., s. 683.
- [27] L. Sobczyk, *Mol. Phys. Reports*, 1996, **14**, 19.
- [28] G. Zundel, *Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Proton Transfer Processes in Electrochemistry and Biology*, [w:] *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 111, I. Prigogine S.A. Rice (red.), John Wiley, New York 2000.
- [29] J.P. Hawranek, A.S. Muszyński, *J. Mol. Struct.*, 2000, **552**, 205.
- [30] A. Nowak, [w:] *Structure and Bonding*, Vol. 18, Springer, Berlin 1974, s. 177.
- [31] S.E. Odinokov, A.A. Mashkovsky, V.P. Glazunov, A.V. Iogansen, B.V. Rassadin, *Spectrochim. Acta*, 1976, **A32**, 1355.
- [32] E. Grech, Z. Malarski, L. Sobczyk, *Chem. Phys. Letters*, 1986, **128**, 259.
- [33] Y. Guissani, H. Ratajczak, *Chem. Phys.*, 1981, **62**, 319.
- [34] T. Saitoh, K. Mori, R. Itoh, *ibid.*, 1981, **60**, 161.
- [35] N.D. Sokolov, M.V. Vener, V.A. Savelev, *J. Mol. Struct.*, 1988, **177**, 93.
- [36] L. Sobczyk, *Isotopic Effects in Hydrogen Bonded Systems*, [w:] *Progress in Molecular Spectroscopy*, Band 20, Teubner-Texte zur Physik, Leipzig 1988.
- [37] M. Ichikawa, *J. Mol. Struct.*, 2000, **552**, 63.
- [38] M. Ichikawa, *Acta Cryst.*, 1978, **B34**, 2074; M. Ichikawa, *Chem. Phys. Letters*, 1981, **79**, 583.
- [39] E. Matsushita, T. Matsubara, *Progr. Theor. Phys.*, 1982, **67**, 1.

- [40] K.B. Schowen, R.L. Schowen. *Methods Enzymol.*, 1982, **87**, 551.
- [41] C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1696.
- [42] T.K. Harris, A.S. Mildvan, *Proteins Struct. Funct. Gen.*, 1999, **35**, 275.
- [43] N. Ban, P. Nissen, J. Hansen, P.B. Moore, Th.A. Steitz, *Science*, 2000, **289**, 905.
- [44] J. Olejnik, B. Brzezinski, G. Zundel, *J. Mol. Struct.*, 1992, **271**, 157; J. Olejnik, B. Brzezinski, G. Zundel, *A Proton Pathway with Large Proton Polarizability in Bacteriorhodopsin*. [w:] *Future Directions of Nonlinear Dynamics in Physical and Biological Systems*, P.P. Christiansen et al. (red.), Plenum Press, New York 1993, s. 473.
- [45] Z. Czapla, T. Lis, L. Sobczyk, *Phys. Stat. Sol(a)*, 1979, **51**, 609.
- [46] Z. Czapla, *Ferroelectricity and Phase Transitions in Rubidium and Ammonium Hydrogen Selenates*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1985 i piśmiennictwo tam cytowane.
- [47] A. Pietraszko, B. Hilczner, A. Pawłowski, *Solid State Ionics*, 1999, **119**, 281.
- [48] J. Waluk, *Conformational Aspects of Intra- and Intermolecular Excited-State Proton Transfer in Conformational Analysis of Molecules in Excited States* (red. J. Waluk), J. Wiley-VCH, 2000, s. 57.
- [49] J. Dobkowski, J. Herbich, V. Galievsky, R.P. Thummel, F. Wu, J. Waluk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 469.
- [50] J. Herbich, J. Dobkowska, R.P. Thummel, V. Hegde, J. Waluk, *J. Phys. Chem.*, 1997, **A101**, 5839.
- [51] A. Kyrychenko, J. Herbich, M. Izydorczak, M. Gil, J. Dobkowski, F. Wu, R.P. Thummel, *J. Waluk, Israel J. Chem.*, 1999, **39**, 309.
- [52] J.A. Gerlt, M.M. Kreevoy, W.W. Cleland, P.A. Frey, *Chem. Biol.*, 1997, **4**, 259 i cytowane tam piśmiennictwo.
- [53] S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 376.
- [54] H.L. Ravers, J.A. Kanters, E. Grech, *J. Mol. Struct.*, 1992, **271**, 109.
- [55] E. Grech, Z. Malarski, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *J. Phys. Org. Chem.* 1999, **12**, 313.
- [56] L. Jerzykiewicz, I. Majerz, L. Sobczyk, nieopublikowane.
- [57] M.M. Kreevoy, S. Marimakkuppam, V.G. Young Jr., J. Baran, M. Szafran, A.J. Schultz, F. Trow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 370.
- [58] A. Koll, P. Wolschann, *Monatsh. Chem.*, 1996, **127**, 475; 1999, **130**, 983; L. Sobczyk, *Appl. Magn. Reson.*, 2000, **18**, 47.
- [59] S. Bratos, G.M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, J.-Cl. Leicknam, *Phys. Rev. E*, 2000, **61**, 5211.
- [60] H.J.C. Berendsen, J. Mavri, [w:] [6], s. 119.
- [61] M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello, *Nature* 1998, **392**, 258.
- [62] D. Braga, F. Grepioni, A.G. Orpen (red.), *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, NATO Science Series, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1999.
- [63] M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 120; V. Videnowa-Adrabińska, *The Hydrogen Bond as a Design Element in the Crystal Engineering. From Biology to Materials*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994.
- [64] J. Baran, M.K. Marchewka, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.*, 1997, **436-437**, 257; J. Baran, M.K. Marchewka, H. Ratajczak, Z. Czapla, *ibid.*, 1997, **436-437**; J. Baran, M.M. Ilczyszyn, M. Śledź, H. Ratajczak, *ibid.*, 2000, **526**, 235.
- [65] A.J. Barnes, A. Müller (red.), *Matrix Isolation Spectroscopy*, D. Reidel, Dordrecht, 1981; Z. Mielke, M. Wierzejewska, *Technika izolacji w matrycach i jej zastosowania*, [w:] *Metody pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej*, M. Handke, Cz. Paluszkiewicz (red.), Wydawnictwo Akapit, Kraków 1998, s. 75.
- [66] *Molecular Cryospectroscopy*, [w:] *Advances in Spectroscopy*, R.J.H. Clark, R.E. Hester (red.), Vol. 23, J. Wiley, Chichester 1995.

-
- [67] N.S. Golubev, G.S. Denisov, S.N. Smirnov, D.N. Shchepkin, H.-H. Limbach, *Z. Phys. Chem.*, 1996, **196**, 73 i piśmiennictwo tam cytowane.
- [68] T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1998, **17**, 331.
- [69] F. Huisken, *Adv. Chem. Phys.*, 1992, **81**, 63.
- [70] M. Quack, [w:] *Femtosecond Chemistry*, J. Manz, L. Woeste (red.), Verlag Chemie, Weinheim, 1995, s. 781; M. Quack, M.A. Suhm, [w:] *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*. Vol. III, Molecular Clusters JAT Press, 1998, s. 205.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 stycznia 2001

**MODELOWANIE ODDZIAŁYWANIA WODORU
Z METALAMI PRZEJŚCIOWYMI
ZA POMOCĄ TEORII FUNKCJONAŁÓW
GĘSTOŚCI (DFT).
PERSPEKTYWA KWANTOWYCH MODELI
KATALIZY HETEROGENICZNEJ**

**DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS
OF INTERACTION
OF MOLECULAR HYDROGEN
WITH TRANSITION METALS.
PERSPECTIVES OF QUANTUM MODELS
OF HETEROGENEOUS CATALYSIS**

**Witold M. Bartczak^{1,2}, Stanisław Romanowski¹,
Marcin Łandwajt²**

¹*Katedra Chemii Teoretycznej, Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź*

²*Instytut Techniki Radiacyjnej, Politechnika Łódzka
ul. Wróblewskiego 15, 93-590 Łódź*

Abstract

Wprowadzenie

1. Obliczenia dimerów metali metodami DFT
2. Obliczenia symulacyjne struktury stopów
3. Obliczenia rozkładów gęstości elektronowej dla układów H₂-dimer metali
4. Aktywność katalityczna metali i stopów

Piśmiennictwo cytowane

ADRES DO KORESPONDENCJI: Prof. dr hab. Witold Bartczak, Instytut Techniki Radiacyjnej,
Politechnika Łódzka, ul. Wróblewskiego 15, 93-590 Łódź, e-mail: wmb@mitr.p.lodz.pl



Prof. dr hab. Witold Bartczak kierownik Zespołu Informatyki Chemicznej i Chemii Teoretycznej w Instytucie Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej. Profesor zwyczajny w Katedrze Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Łódzkiego.

Studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (1971 r.) oraz na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Łódzkiego (matematyka, 1973; fizyka, 1978). Obrona pracy doktorskiej z zakresu nauk chemicznych na Politechnice Łódzkiej (Wydział Chemiczny) 1976. Praca habilitacyjna (chemia fizyczna i teoretyczna) na Politechnice Łódzkiej (Wydział Chemiczny) – 1980. Tytuł profesora nauk chemicznych uzyskany w 1989 r. Od 1971 r. zatrudniony w Instytucie Techniki Radiacyjnej, od 1981 r.

docent, od 1989 r. prof. nadzwyczajny, od 1992 r. profesor zwyczajny. Od 1996 r. pracuje również w Katedrze Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Łódzkiego.

W latach 1982–1985 „Postdoctoral Fellow” w Interuniversity Reactor Institute w Delft, Holandia. Po 1985 r. liczne wyjazdy do tego ośrodka jako „Visiting Professor”.

Laureat Nagrody Naukowej Polskiej Akademii Nauk im. Marii Skłodowskiej-Curie (1995). Działalność naukowa dotyczy zastosowań informatyki i technik obliczeniowych, w szczególności technik symulacji komputerowej, w fizyce i chemii. Dorobek naukowy liczy łącznie ok. 140 publikacji naukowych w recenzowanych czasopismach naukowych oraz ok. 130 doniesień konferencyjnych. Udział w dwóch wydawnictwach książkowych (PWN).



Prof. dr hab. Stanisław Romanowski kierownik Katedry Chemii Teoretycznej w Instytucie Chemii na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Mgr chemii – Uniwersytet Łódzki, Wydział Mat.-Fiz.-Chem., 1970; dr – Uniwersytet Łódzki, Wydział Mat.-Fiz.-Chem., 1975; dr hab. – Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, 1990; prof. – Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, 1997; od listopada 1998 profesor zwyczajny.

Tematyka badań: kwantowochemiczne modele katalizy na stopach metali przejściowych i tzw. „spillover” wodoru; elektrochemia kwantowa – metoda funkcji Greena i koherentnego potencjału; własności kwantowochemiczne klastrów metalicznych

i molekularnych; teoretyczna biofizyka membran biologicznych.

Jest autorem ponad 90 prac oryginalnych, głównie w czasopismach z listy filadelfijskiej, ponad 40 wykładów (w tym kilka na zaproszenia) i komunikatów na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych, 1 monografia (Kluwer Academic Publishers), 2 nagrody ministra i kilkanaście rektora UŁ.

Współpracuje z ośrodkami w Wielkiej Brytanii, Niemczech, Francji, Holandii, Portugalii, Czechach.

Mgr inż. Marcin Landwajt w 1999 r. ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, specjalizacja techniki fizykochemiczne i komputerowe. Jest doktorantem na Wydziale Chemicznym PŁ. Przygotowywana praca doktorska pt. „Symulacja komputerowa zjawiska „spillover” wodoru dla wybranych katalizatorów metalicznych”.

ABSTRACT

Computer modelling of catalytic effects of a series of the transition metals and their alloys on the process of dissociation of molecular hydrogen has been performed. The project was composed of three stages.

First, the binding energy versus the internuclear distance has been calculated for a series of metal dimers and mixed dimers: Ni₂, NiCu, Cu₂, Ag₂, AgPd, Pd₂, Au₂, Pt₂, AuPt. It has been shown that the traditional methods of quantum chemistry: the ZINDO semiempirical methods and the Hartree-Fock methods do not work properly in the case of the transition metal dimers. In contrast with these methods, the calculations based on the non-local version of the density functional theory (DFT) provide very good results, in full agreement with available experimental data concerning the dissociation energies and equilibrium bond lengths of the metal dimers.

Then, using the fitted Morse form of the potential interaction between the metal atoms, the Molecular Dynamics (MD) simulations have been performed in order to obtain the atomic structures appearing in the alloys.

The third part of the project includes the quantum-chemical calculations of hydrogen atom and hydrogen molecule positioned over the metallic dimers. The interatomic distances of the dimers were taken from the MD calculations. A range of the distances of hydrogen from the metal dimers was scanned. The evolution of energy and electron density with the hydrogen distance from certain dimers, like NiCu, AgPd and Pd₂, clearly exhibits the process of the hydrogen molecule dissociation. On a basis of these calculations a measure of catalytic power of the metals was defined and the series of metals and alloys was ordered according to their catalytic power. It was found that the highest catalytic power with respect to the hydrogen dissociation process is exhibited by NiCu alloys.

All the quantum-chemical calculations have been performed using the methods of the Density Functional Theory. The non-local version of the DFT was applied with the gradient-corrected hybrid functionals for electron exchange and correlation. The GAUSSIAN 98 suite of programs was employed in the calculations.

WPROWADZENIE

Procesy katalityczne zachodzące z udziałem metali przejściowych, metali szlachetnych lub stopów metali mają ogromne znaczenie zarówno od strony poznawczej, jak i aplikacyjnej. Dysocjacja wodoru i jego późniejsze reakcje, migracja wodoru atomowego po powierzchni katalizatora i nośnika, aktywacja wiązań węglowodorowych i procesy reformingu, to kilka zaledwie przykładów takich procesów, które zachodzą dzięki oddziaływaniu reagentów z atomami metali przejściowych. Znaczenie przemysłowe tych procesów jest tak ogromne, że poświęca się im zarówno rozdziały w podstawowych podręcznikach dotyczących katalizy [1, 2], jak i osobne monografie [3].

Przy tak dużym znaczeniu tych procesów zaskakujące wydaje się ich stosunkowo słabe opracowanie teoretyczno-obliczeniowe. Jako przykład może służyć zjawisko „spillover” (zob. [1] s. 202), czyli zjawisko migracji zaadsorbowanych form reagentów między fazą metaliczną a nośnikiem, niezależnie odkryte przez kilka grup badawczych około roku 1964. Poczynając od pierwszych prac na ten temat, powoli wyłaniało się fundamentalne znaczenie efektu „spillover” w wielu aspektach procesów katalizy heterogenicznej, znaczenie polegające na często dramatycznym wzroście efektywności procesów katalitycznych. Biorąc pod uwagę wagę problemu dla katalizy i ogromną liczbę prac eksperymentalnych, dziwić może bardzo niewielka liczba prac o charakterze teoretyczno-obliczeniowym poświęconych temu zjawisku. Przegląd literatury za lata 1993–1999 wykazuje zaledwie kilka prac teoretycznych, mimo że wiele stron mechanizmu zjawiska jest wciąż niejasnych.

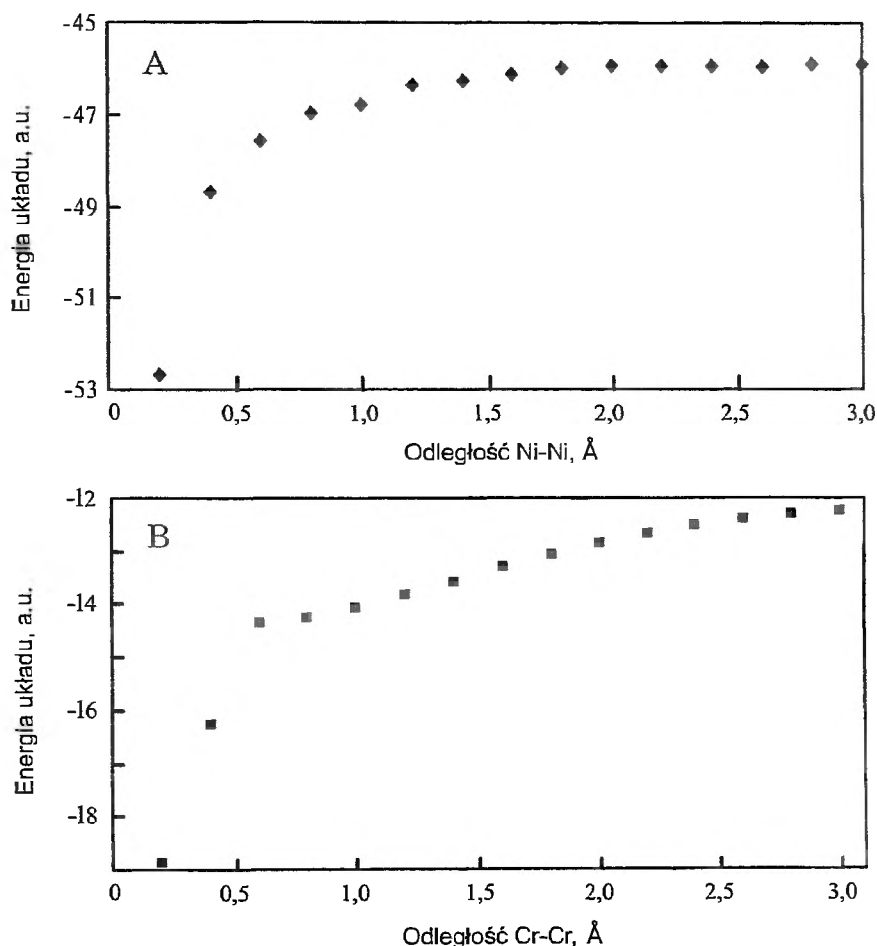
Po bliższym zapoznaniu się z przedmiotem, przyczyny takiego stanu rzeczy stają się zrozumiałe i wynikają zarówno ze złożoności samego zjawiska, jak i z tego, że zjawiska migracji wodoru występują w wyjątkowo trudnych dla chemii kwantowej materiałach. Zjawiska te mają z jednej strony charakter globalny, w tym sensie, że występuje tu przeniesienie materiału na znaczne odległości, współdziałanie wielkiej liczby obiektów atomowo-molekularnych i dynamiczny, zależny od czasu charakter procesów. Takie procesy znajdują się już obecnie w granicach możliwości obliczeniowych metod symulacyjnych, takich jak Dynamika Molekularna, Monte Carlo itp. Metody te mają jednak charakter klasyczny, tzn. obiekty symulowane podlegają klasycznym równaniom ruchu.

Z drugiej jednak strony mechanizm elementarnego aktu adsorpcji i dysocjacji wodoru, lokalne wiązanie aktywnego wodoru z metalem i z nośnikiem, transport wodoru na powierzchni metalu i nośnika, mają charakter kwantowy i jedynie obliczenia kwantowo-mechaniczne mogą oddać ich naturę.

Szczególne utrudnienie kwantowych obliczeń zjawisk katalitycznych powoduje rodzaj materiałów, dla których obserwujemy te zjawiska. W znacznej większości kataliza heterogeniczna wiąże się z zastosowaniem metali ciężkich, w tym metali szlachetnych i przejściowych. Chemia kwantowa była do niedawna niemal zupełnie bezradna w przypadku obliczeń takich atomów. Wielka liczba elektro-

nów, w tym elektrony na niezapełnionych powłokach *d*, i efekty relatywistyczne powodują, że metody klasy Hartree-Focka (H-F), świecące triumfy w chemii organicznej, całkowicie zawodziły w obliczeniach z udziałem Cr, Ni, Pd, Pt. Jak podaje Salahub w znanej publikacji poświęconej obliczeniom dimerów metali przejściowych [4], obliczenia H-F dimeru Cr₂ dają w wyniku brak wiązania, obliczenia dimeru Ni₂ dają energię wiązania 0,48 eV w porównaniu z wartością eksperymentalną ok. 2 eV. Jeżeli tak zawodzi metoda Hartree-Focka, to obliczenia metodami półempirycznymi dają wyniki w znacznym stopniu przypadkowe, zależące od wyboru konkretnej metody.

Seria rysunków, poczynając od rys. 1, a kończąc na rys. 4, stanowi ilustrację tych stwierdzeń. Dane przedstawione na rysunkach zostały otrzymane za pomocą oprogramowania Gaussian 98 [5].



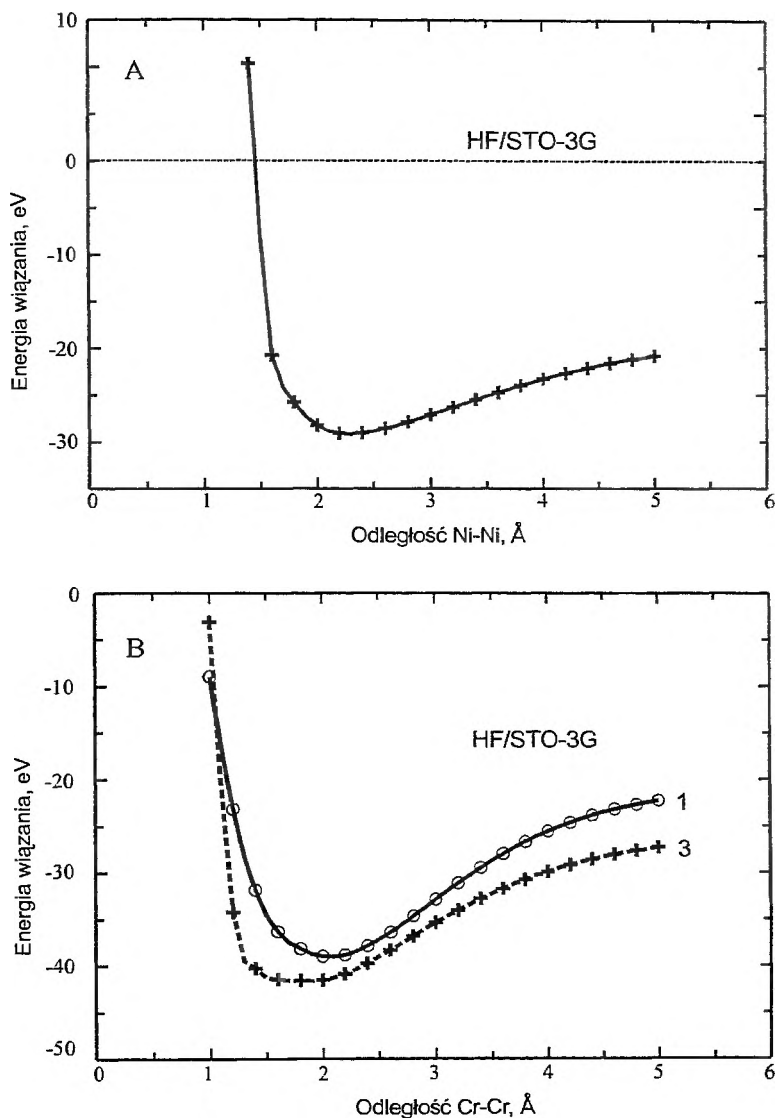
Rys. 1. Energia całkowita dimeru Ni₂ (część A) i energia całkowita dimeru Cr₂ (część B) obliczona jako funkcja odległości międzyjądrowej za pomocą metody półempirycznej ZINDO/1. Energia podana jest w jednostkach atomowych, odległość w Å

Na rys. 1 ukazano wyniki obliczeń energii całkowitej cząsteczek Ni_2 i Cr_2 przy użyciu metody półempirycznej ZINDO/1 [6]. Należy podkreślić, że wybór metody półempirycznej w wypadku obliczeń metali przejściowych jest mocno ograniczony – większość metod półempirycznych włączonych do znanych pakietów programowych (Gaussian, Hyperchem i wiele innych) nie ma parametryzacji dla tych pierwiastków. Z tych też przyczyn nie można stosować np. modnych ostatnio metod PM3 oraz AM1.

Przedstawione na rys. 1 wyniki obliczeń są wyraźnie błędne. Energia układu maleje monotonicznie wraz ze zmniejszaniem się odległości międzyjądrowej, nawet w zakresie tak małych odległości jak 0,25–0,5 Å, dla których oczekujemy dużych dodatnich wartości energii układu. Wyniki obliczeń są, ogólnie biorąc, dość przypadkowe i zależą np. od struktury początkowej optymalizowanej konfiguracji, a nawet od początkowych wartości parametrów w iteracyjnym procesie obliczania wartości własnych. Analiza rys. 1 i podobnych obliczeń wykonanych metodą ZINDO/S [6] wskazuje, że w obliczeniach układów zawierających metale przejściowe nie powinno się bezkrytycznie stosować metod półempirycznych chemii kwantowej. Metody te były, niestety, dosyć często stosowane w wypadku dużych układów, np. zawierających kilkadziesiąt czy kilkaset atomów metalu, zbyt skomplikowanych dla bardziej precyzyjnych metod chemii kwantowej. W wielu wypadkach wyniki takich obliczeń są, niestety, przypadkowe.

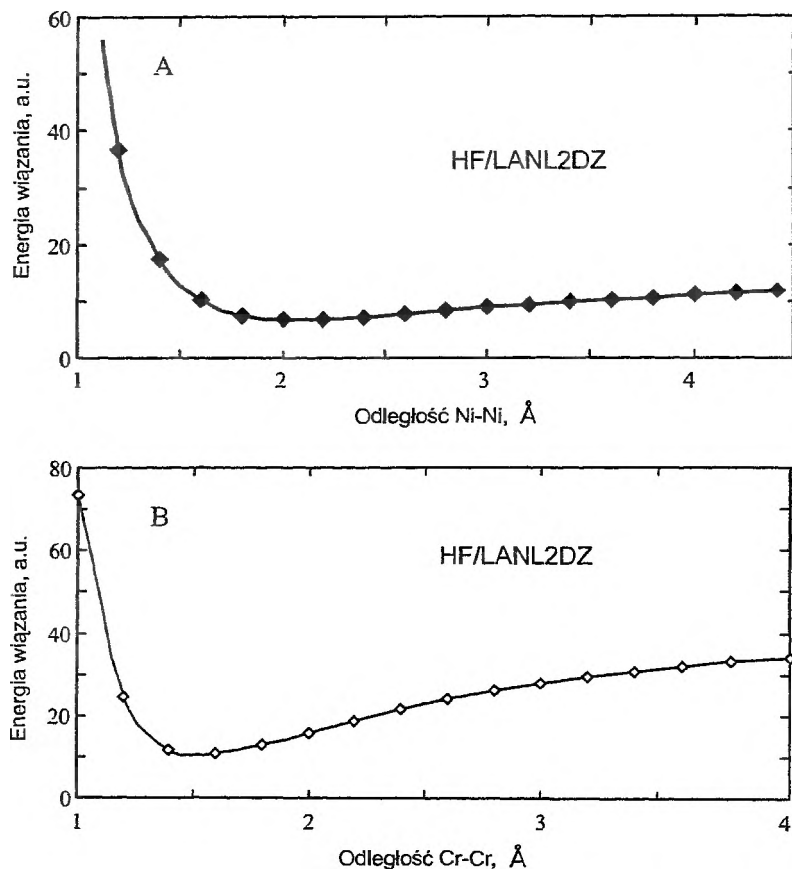
Nie lepiej sprawdzają się w wypadku metali przejściowych standardowe metody Hartree–Focka. Na rys. 2 przedstawiono energię wiązania Ni_2 i Cr_2 obliczoną metodą Hartree–Focka z bazą STO-3G. Dwie krzywe na rys. 2B odpowiadają stanowi singletowemu i tripletowemu dimeru Cr_2 . W wypadku obydwu metali obliczenia HF/STO-3G prowadzą do nieprawidłowych wyników. W przeciwieństwie do metody półempirycznej krzywe mają minima odpowiadające równowagowej odległości międzyjądrowej, ale zarówno odległości, jak i przede wszystkim wartości energii wiązania są nieprawidłowe i przypadają w zakresie od –30 do –40 eV. Należy podkreślić, że prawidłowe wartości przypadają w pobliżu –2 eV. Należy więc wnioskować, że metoda Hartree–Focka w wypadku ubogich baz funkcyjnych nie powinna być stosowana w obliczeniach metali przejściowych.

O ile nieprawidłowe wyniki pokazane na rys. 1 i 2 nie są zbyt zaskakujące, o tyle obliczenia pokazane na rys. 3 stanowią prawdziwą ilustrację, jak dalece metody obliczeniowe chemii kwantowej, uznane za dość dokładne, zawiodą w wypadku metali przejściowych. Rysunek ten przedstawia obliczenia dimerów Ni_2 i Cr_2 za pomocą metody H–F z bazą typu *double dzeta*. Baza LANL2DZ jest bazą zalecaną w obliczeniach cięższych pierwiastków [7], wykorzystującą efektywne potencjały rdzenia (*Effective Core Potentials*, ECP) dla elektronów na bardzo niskich orbitalach. Baza ta redukuje liczbę elektronów dla ciężkich pierwiastków i zawiera nawet pewne poprawki relatywistyczne. Rys. 3 pokazuje, że standardowa metoda H–F zawodzi nawet w wypadku dobrej bazy. Krzywe konfiguracyjne mają wprawdzie minima, ale wartości energii wiązania są dodatnie.



Rys. 2. Energia wiązania dimeru Ni₂ (część A) i energia wiązania dimeru Cr₂ (część B) obliczona jako funkcja odległości międzyjądrowej za pomocą metody Hartree-Focka z bazą STO-3G. Energia podana jest w eV, odległość w Å. Dwie krzywe na rys. B odpowiadają stanowi singletowemu (oznaczenie 1) i tripletowemu (3) cząsteczki Cr₂

Dopiero stosunkowo niedawno rozwinięte, jakościowo nowe metody chemii kwantowej, oparte na tzw. teorii funkcjonałów gęstości (*Density Functional Theory*, DFT, [8, 9, 10]), pozwoliły opisać poprawnie wiązania metali przejściowych. Metody te są zalecane zarówno przez Salahubę [4], jak i innych autorów [11]. Stosunkowo niedawno, na 215 National Meeting of the American Chemical Society w kwietniu 1998 r., pojawiła się znaczna liczba doniesień o bardzo



Rys. 3. Energia wiązania dimeru Ni₂ (część A) i energia wiązania dimeru Cr₂ (część B) obliczona jako funkcja odległości międzyjądrowej za pomocą metody Hartree-Focka z bazą double dzeta typu LANL2DZ. Energia podana jest w eV, odległość w Å

dobrych wynikach uzyskanych w teoretycznym opisie katalizy za pomocą metod DFT [12].

Teoria DFT przedstawia alternatywne podejście do opisu kwantowego układów wieloelektronowych. Podejście tradycyjne posługuje się opisem systemu poprzez N -elektronową funkcję falową $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ będącą rozwiązaniem równania Schrödingera. Podstawowym obiektem, którym posługuje się DFT, jest gęstość elektronowa $\rho(r)$, uzyskiwana w wyniku rozwiązania równania Kohna-Shama [17] (zob. także [8], s. 142).

Pierwszym w mechanice kwantowej modelem, który posługiwał się bezpośrednio gęstością elektronową, był słynny model atomu Thomasa-Fermiego-Diraca [13]. W chemii kwantowej rolę prekursora metod DFT odgrywa wprowadzona przez Slatera metoda $X\alpha$ obliczania energii wymiany gazu elektronowego [14, 15]. Formalne podstawy metody DFT zostały opracowane przez Hohenberga i Kohna [16] oraz przez Kohna i Shama [17] w połowie lat 60. Pierwsze oblicze-

nia metodą DFT dla metali przejściowych, aczkolwiek nieporównanie lepsze niż zwykłe obliczenia HF, ciągle jeszcze nie dawały dokładnych oszacowań energii wiązania Cr_2 , Ni_2 i innych dimerów. Bardzo wyczerpująca dyskusja tych wyników opublikowana została przez Salahuba [4].

Starsze metody obliczeniowe DFT były oparte na założeniu, że $\rho(\mathbf{r})$ jest wolno zmienną funkcją. Wprowadza się wtedy tzw. przybliżenie lokalne dla zależności energii wymiany i korelacji od funkcjonału gęstości (*Local Density Approximation*, LDA) w postaci:

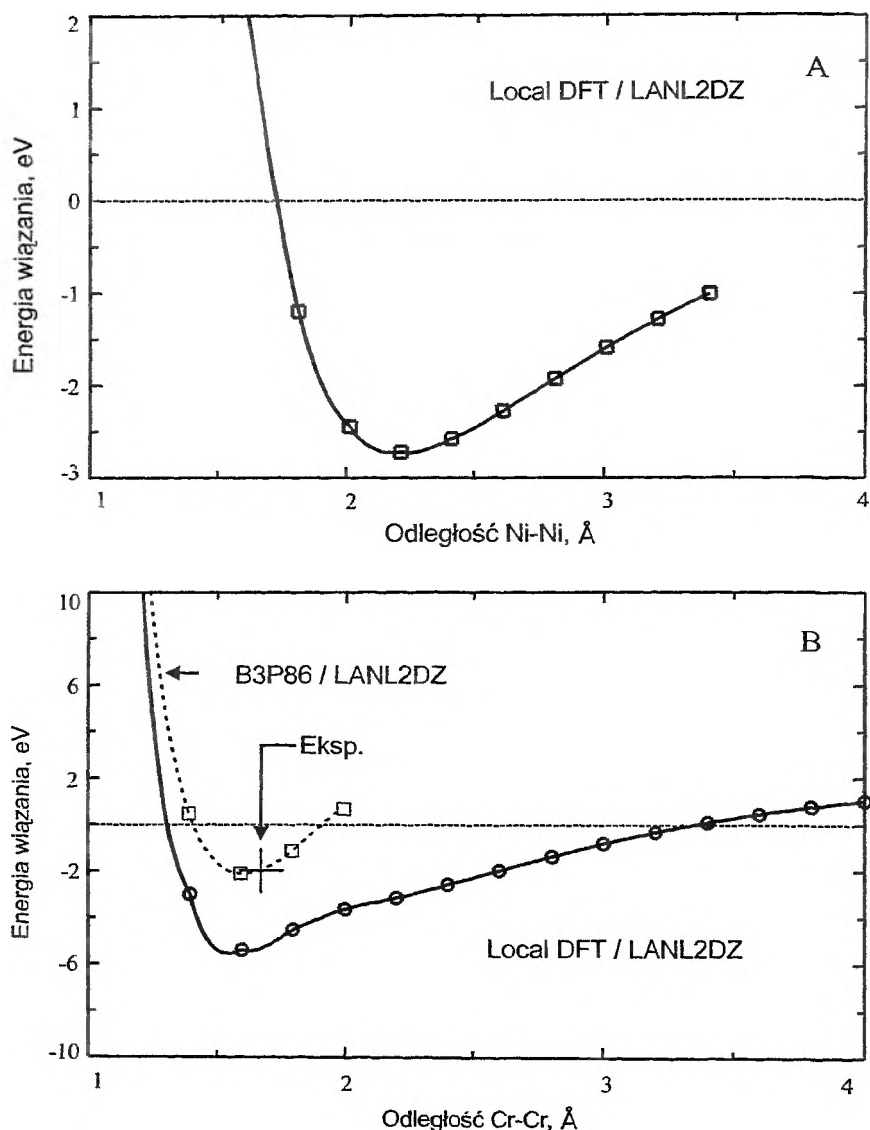
$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r},$$

gdzie $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ jest energią wymiany i korelacji dla jednorodnego gazu elektronowego o gęstości $\rho(\mathbf{r})$. Konkretnie wyrażenie na ε_{xc} zależy od przyjętych założeń, ale zazwyczaj przyjmuje się za Slaterem ([15], zob. także [8], s. 154), że $\varepsilon_{xc} \sim \rho^{1/3}$.

Znacznie lepsze wyniki dla metali przejściowych uzyskano, stosując tzw. nielokalne albo gradientowe formy funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Typowa nielokalna poprawka do ε_{xc} ma postać $(\nabla\rho)^2/\rho^{4/3}$ [18], aczkolwiek przyjmowane są obecnie najróżniejsze, niekiedy bardzo skomplikowane formy funkcjonałów. Najczęściej w praktyce stosowane są oczywiście te formuły, które uwzględnione są w najpopularniejszym obecnie oprogramowaniu z zakresu chemii kwantowej – Gaussian 98. Są to funkcjonały wymienne: Becke 88 (oznaczany jako B) [19], Perdew–Wang 91 (PW91) [20], Gill 96 (G96) [21], oraz funkcjonały korelacyjne Lee–Yang–Parr (LYP) [22], Perdew 86 (P86) [23], Perdew–Wang 91 [20] i Becke 96 [24]. Funkcjonały korelacyjno-wymienne używane są zwykle w formie hybrydowej, zawierającej człony wymienne wynikające z metody Hartree–Focka i człony DFT. Tak więc często używany funkcjonał B3LYP oznacza funkcjonał hybrydowy, zawierający trzy parametry A, B, C określające udziały energii wymiennej H–F ($1-A$), Slatera (A), funkcjonału wymiennego Beckego (B) i funkcjonału korelacyjnego LYP (C). W podobny sposób można interpretować inne nazwy funkcjonałów hybrydowych, np. B3P86, B3PW91 itp. Szczegółowe, a zarazem przystępne wprowadzenie w lokalną i nielokalną wersję DFT można znaleźć w klasycznej już książce Parra i Yanga [8] i w niedawno wydanej książce Kocha i Holthausena [10].

1. OBLICZENIA DIMERÓW METALI METODAMI DFT

Rys. 4 stanowi bezpośrednią kontynuację serii rysunków 1–3, w tym sensie, że pokazuje kolejne niedoskonałe obliczenia wykonane dla Ni_2 i Cr_2 , tym razem wykonane metodą DFT przy założeniu lokalnych funkcjonałów korelacyjnych VWN (Vosko, Wilk i Nusair [25]) i funkcjonału wymiennego Slatera [15]. Obliczenie wykonano w bazie LANL2DZ. Obydwie krzywe konfiguracyjne, zarówno dla Ni_2 , jak i dla Cr_2 , mają co prawda minima, które odpowiadają stanowi



Rys. 4. Energia wiązania dimeru Ni₂ (część A) i energia wiązania dimeru Cr₂ (część B) obliczona jako funkcja odległości międzyjądrowej za pomocą metody DFT w przybliżeniu LDA dla funkcjonału wymiennego Slatera i funkcjonału korelacyjnego typu VWN z bazą LANL2DZ. Energia podana jest w eV, odległość w Å. Krzywa przerywana na rys. B pokazuje energię wiązania Cr₂ obliczoną przy zastosowaniu nielokalnej wersji DFT, z funkcjonałem hybrydowym typu B3P86. Na rysunku zaznaczono też eksperymentalne wartości energii dysocjacji i odległości równowagowej cząsteczki Cr₂ w fazie gazowej

związanemu odpowiednich cząsteczek, ale obliczone wartości energii wiązania i odległości równowagowej różnią się dość znacznie od wartości eksperymentalnych. Wartości te wynoszą odpowiednio: dla molekuly Ni₂ w fazie gazowej

2,07 eV i 2,20 Å; dla Cr₂ 2,0 eV i 1,68 Å [4]. Obliczenia LDA dają energię dysocjacji dla cząsteczki niklu rzędu 2,8 eV, a dla cząsteczki chromu energię bliską 5,5 eV. Różnice, przynajmniej dla Cr₂, są więc ciągle znaczne, ale w porównaniu z wynikami pokazanymi na rys. 1–3 mamy znaczną poprawę dokładności obliczeń. Rys. 4B pokazuje również fragment krzywej konfiguracyjnej dla Cr₂ obliczonej metodą nielokalną DFT (funkcjonał hybrydowy B3P86). Wyniki otrzymane dla minimum energii oddziaływania są już bardzo bliskie wartościom eksperymentalnym. Sekwencja rysunków 1B, 2B, 3B i 4B wskazuje, że nielocalne metody DFT rzeczywiście stanowią właściwe narzędzie do kwantowych obliczeń procesów katalitycznych zachodzących z udziałem metali przejściowych.

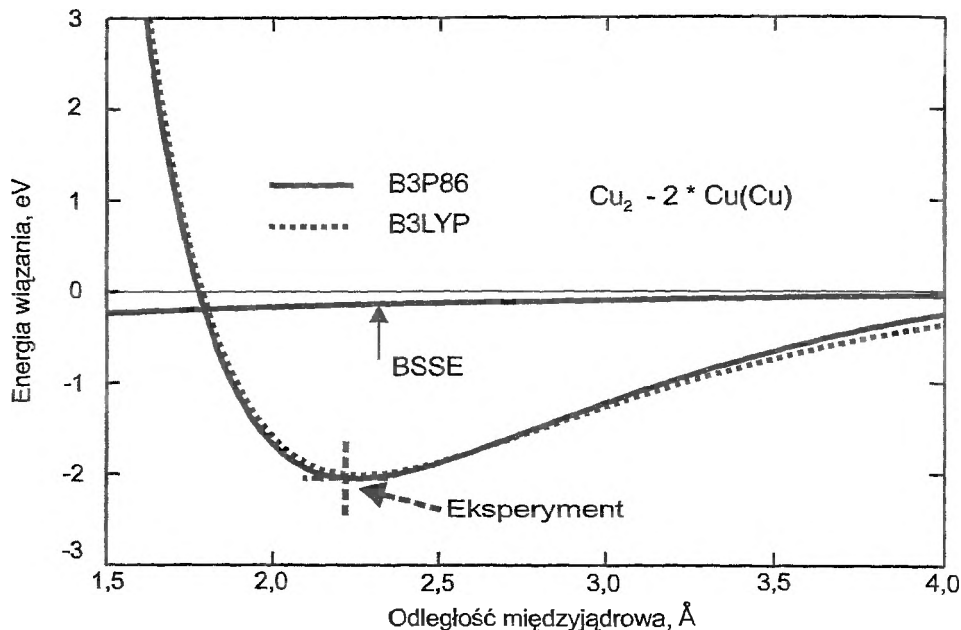
Obliczenia dimerów metali przejściowych mają duże znaczenie dla rozwoju modeli katalitycznych, gdyż otrzymane w wyniku tych obliczeń potencjały oddziaływania atom–atom mogą być wykorzystane do symulacji (np. symulacji metodą Dynamiki Molekularnej) struktury metali i ich stopów służących jako katalizatory. Poznanie struktury powierzchniowej katalizatora pozwala dalej zidentyfikować te konfiguracje powierzchniowe, które mogą spełniać funkcję centrów katalitycznych dla danego procesu.

Przedstawimy obecnie wyniki obliczeń potencjałów oddziaływania układów Ni-Cu służących jako katalizatory procesu dysocjacji wodoru molekularnego. Obliczenia wykonano przy użyciu pakietu Gaussian 98. Wypróbowano funkcjonały hybrydowe B3P86 i B3LYP i bazę funkcyjną LANL2DZ z ewentualnymi rozszerzeniami o funkcje polaryzacyjne typu *f*. Więcej szczegółów obliczeniowych podano w pracach [26, 27].

Energię oddziaływania między atomami A oraz B, $E_{\text{int}}(R)$, obliczano jako różnicę między całkowitą energią dimeru AB przy ustalonej odległości międzyjądrowej R i energią izolowanych atomów A i B: $E_{\text{int}}(R) = E_{\text{AB}}(R) - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}})$. Należy jednak zauważyć, że zbiory funkcji bazy użyte w obliczeniach są skończone, a więc niezupełne, i może to powodować systematyczny błąd obliczeń zwany błędem superpozycji bazy (BSSE). Dla skończonej odległości między atomami A i B zbiór funkcji bazy zlokalizowanych na atomie B stanowi dodatkowe rozszerzenie zbioru funkcji zlokalizowanych na atomie A. Zgodnie z zasadą wariacyjną, odpowiednie energie będą nieco niższe, niż gdybyśmy używali wyłącznie funkcji atomu A, bez rozszerzenia o funkcje atomu B. To samo dotyczy oczywiście oryginalnego zbioru funkcji atomu B rozszerzonego obecnie o funkcje zlokalizowane na A.

Błąd BSSE korygujemy w następujący sposób, zaproponowany przez Bøysa i Bernardiego [28]. Obliczamy energię izolowanego atomu A w taki sposób, że do bazy funkcji A dołączamy zbiór dodatkowych funkcji centrowanych na atomie B, w odległości R od A. Atom B zwany „duchem” (*ghost*) jest pozbawiony elektronów i ma zerowy ładunek jądra – chodzi tylko o to, by dołączyć dodatkowe funkcje bazy. Energię atomu A z rozszerzoną bazą funkcyjną oznaczamy jako $E_{\text{A(B)}}(R)$. Błąd BSSE dla atomu A wynosi więc $E_{\text{A(B)}}(R) - E_{\text{A}}$. W ten sam sposób obliczamy błąd dla atomu B. Prawidłowe wyrażenie dla energii oddziaływa-

nia atomów A i B ma więc postać: $E_{\text{int}}(R) = E_{\text{AB}}(R) - E_{\text{A(B)}}(R) - E_{\text{B(A)}}(R)$. Na rys. 5 ukazano energię oddziaływania dwóch atomów miedzi, a także wielkość błędu BSSE jako funkcję odległości międzyjądrowej R . Jak widać, błąd ten może sięgać nawet 0,1–0,2 eV, co jest już wielkością znaczącą.

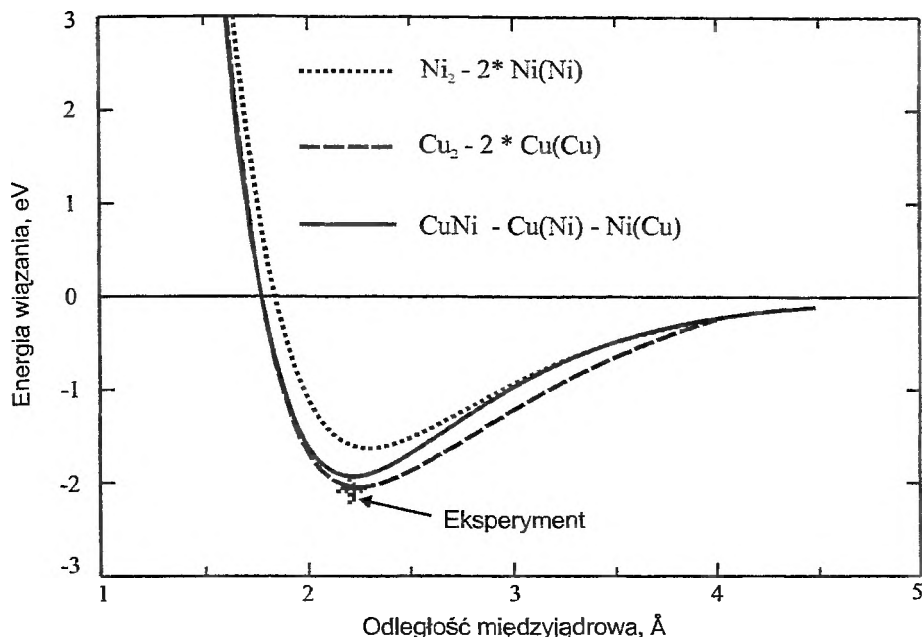


Rys. 5. Energia wiązania jako funkcja odległości międzyjądrowej dla dimeru Cu_2 . Obliczenia wykonano metodą DFT w wersji nielokalnej z bazą LANL2DZ. Krzywa ciągła obliczona została dla funkcjonału korelacyjno-wymiennego typu B3P86, krzywa przerywana dla funkcjonału typu B3LYP. Na rysunku podano także błąd superpozycji bazy (BSSE) oraz wskazano eksperymentalne wartości energii dysocjacji i odległości równowagowej cząsteczki Cu_2

Dwie krzywe oddziaływania Cu-Cu pokazane na rys. 5 odpowiadają różnym funkcjonałom korelacyjno-wymiennym: B3P86 i B3LYP. Różnice między obydwoimi zbiorami wyników są minimalne i z punktu widzenia dokładności obliczeń żaden z funkcjonałów nie ma przewagi. Podobnie niewielkie różnice między funkcjonałami zaobserwowaliśmy również dla innych atomów. Obserwacja ta jest potwierdzona również przez innych autorów. Dalsze obliczenia prowadziliśmy przy użyciu funkcjonału B3LYP.

Eksperymentalne wartości energii dysocjacji i odległości równowagowej cząsteczki Cu_2 są również pokazane na rys. 5. Widać bardzo dobrą zgodność obliczeń DFT z tymi danymi.

Na rys. 6 przedstawiono zbiór trzech energii oddziaływania: dla atomów Ni-Ni, Ni-Cu i znaną już krzywą Cu-Cu. W wypadku E_{NiNi} i E_{CuCu} zamieściliśmy również eksperymentalne wartości odpowiadające minimum krzywych. Jak



Rys. 6. Energia wiązania jako funkcja odległości międzyjądrowej dla dimeru Ni₂ (krzywa kropkowana), Cu₂ (krzywa przerywana) i cząsteczki NiCu (krzywa ciągła). Obliczenia wykonano metodą DFT w wersji nielokalnej, przy użyciu funkcjonału B3P86. Na rysunku pokazano wartości eksperymentalne energii dysocjacji i odległości równowagowej cząsteczek Ni₂ i Cu₂

widać, o ile zgodność obliczeń DFT Cr₂ (rys. 4) i Cu₂ z danymi eksperymentalnymi jest bardzo dobra, o tyle wyniki uzyskane dla niklu są nieco gorsze. W celu ich poprawy należy prawdopodobnie bardzo rozszerzyć bazę funkcyjną. Trzeba jednak podkreślić, że uzyskany przez nas wynik 1,63 eV dla energii dysocjacji Ni₂ nie jest wiele różny od wyniku obliczeń typu full CI uzyskanego znacznie większym kosztem obliczeniowym: 1,88 eV.

Podobne obliczenia wykonano dla wielu dimerów A₂ i cząsteczek heterojądrowych AB, przede wszystkim dla takich pierwiastków, jak Ag, Pd, Au, Pt, uzyskując wszędzie dobrą lub bardzo dobrą zgodność z dostępnymi danymi eksperymentalnymi [26, 27].

Wspomniane obliczenia dają energię oddziaływania atomów metalu jako funkcję odległości międzyjądrowej R . Wyniki te mogą służyć do symulacji struktury odpowiednich metali bądź stopów metali. W tym celu należy jednak dobrać odpowiednią postać przybliżenia analitycznego funkcji $E_{\text{int}}(R)$. Okazuje się, że wartości numeryczne funkcji $E_{\text{int}}(R)$ bardzo dobrze pasują do jednej z wersji potencjału typu Morsego. Potencjał ten, znany jako potencjał Matsuoki, Clementiego i Yoshimine (MCY) [29], ma postać:

$$E_{\text{int}}(R) = A \exp(-2BR) - C \exp(-BR).$$

Jako przykład podajemy współczynniki dopasowania dla układów Ni-Cu omawianych w dalszej części pracy. Dla krzywej oddziaływania Ni-Ni współczynniki wynoszą: $A = 160\,225$ kJ/mol, $B = 3,0114 \text{ \AA}^{-1}$, $C = 10\,039,2$ kJ/mol. Dla krzywej oddziaływania Cu-Cu mamy: $A = 206\,645$ kJ/mol, $B = 3,1194 \text{ \AA}^{-1}$, $C = 12\,755,3$ kJ/mol, i wreszcie dla układu Ni-Cu mamy: $A = 190\,416$ kJ/mol, $B = 3,1216 \text{ \AA}^{-1}$, $C = 11\,909,1$ kJ/mol. Tak opisane krzywe oddziaływania mogą być bezpośrednio użyte do symulacji typu Monte Carlo czy Dynamika Molekułarna.

2. OBLICZENIA SYMULACYJNE STRUKTURY STOPÓW

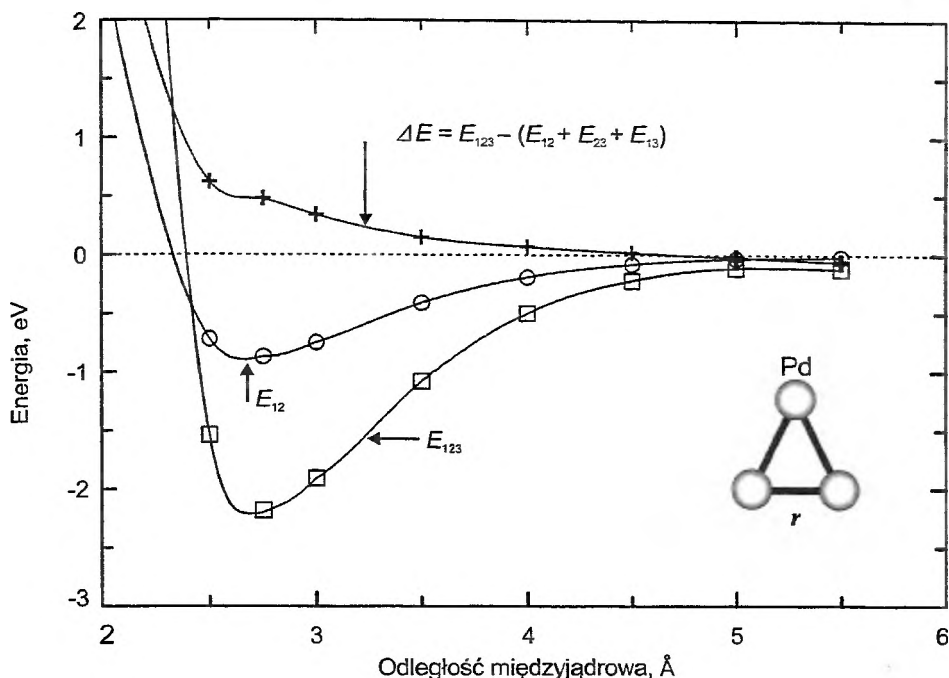
Energia potencjalna oddziaływania układu N atomów może być przedstawiona jako szereg oddziaływań dwuciałowych, trójciałowych itd.:

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{ij} V(r_i, r_j) + \sum_{ijk} V(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1)$$

Dla atomów lekkich potencjał można z dużą dokładnością przedstawić jako sumę potencjałów dwuciałowych. Większość kodów symulacyjnych stosuje wyłącznie potencjały dwuciałowe. W wypadku metali ciężkich okazuje się jednak, że musimy brać pod uwagę poprawki trójciałowe, a być może i poprawki wyższego rzędu.

Badanie efektów trójciałowych w metalach takich, jak Ni, Cu, Ag, Pd, nie zostało jeszcze przeprowadzone w sposób wyczerpujący. Wykonane przez nas wstępne obliczenia wskazują jednak na duże znaczenie tych efektów.

Na rys. 7 ukazano przykładowe obliczenia poprawek trójciałowych dla palladu. Krzywa oznaczona symbolem E_{123} pokazuje energię wiązania trzech atomów Pd w konfiguracji trójkąta równobocznego o boku r – jest to różnica całkowitej energii klastra Pd_3 i energii trzech indywidualnych atomów Pd. Podobnie jak poprzednio obliczenia przeprowadzono za pomocą metod DFT, przy założeniu nielokalnego funkcjonału hybrydowego B3LYP, w bazie LANL2DZ i z uwzględnieniem korekt BSSE. Gdyby efekty trójciałowe były pomijalne, energię oddziaływania E_{123} powinno się przedstawić jako sumę oddziaływań dwuciałowych $E_{12} + E_{23} + E_{13}$. Dwuciałowa energia oddziaływania, oznaczona jako E_{12} jest przedstawiona na rysunku. Różnica ΔE między E_{123} i sumą oddziaływań dwuciałowych jest więc miarą wielkości tych oddziaływań trójciałowych, które nie dadzą zredukować się do sum oddziaływań dwuciałowych. Na rys. 7 pokazano, że niestety wielkość ΔE ma dla palladu wartości znacznie różniące się od zera. W obszarze odległości równowagowych, ok. $2,7 \text{ \AA}$, wielkość nieredukowalnej poprawki trójciałowej wynosi ok. $0,5 \text{ eV}$. Podobne poprawki otrzymano dla innych metali.



Rys. 7. Energia wiązania cząsteczki Pd_3 o geometrii trójkąta równobocznego jak funkcja odległości międzyjądrowej r (krzywa oznaczona E_{123}). Na rysunku pokazano także energię wiązania dimeru Pd_2 (krzywa oznaczona E_{12}) oraz udział oddziaływania trójciałowego w energii wiązania Pd_3 : $\Delta E = E_{123} - (E_{12} + E_{23} + E_{13})$

Na szczęście okazuje się, że położenia minimów oddziaływań trójciałowych są bardzo zbliżone do odpowiednich minimów oddziaływań dwuciałowych. Dla przykładu, krzywa Ni_3 ma minimum dla odległości 2,31 Å w porównaniu z wartością 2,30 Å dla krzywej Ni_2 , krzywa Pd_3 ma minimum w 2,75 Å w porównaniu z 2,70 Å dla Pd_2 , krzywa Cu_3 ma minimum w 2,37 Å w porównaniu z 2,23 Å dla Cu_2 itd. Możemy na tej podstawie oczekiwać, że konfiguracje geometryczne generowane przez kody symulacyjne używające wyłącznie potencjałów dwuciałowych nie powinny być znacząco różne od konfiguracji wynikających z uwzględnienia efektów trójciałowych. Poprawki trójciałowe wpływają więc głównie na wartość energii całkowitej układu.

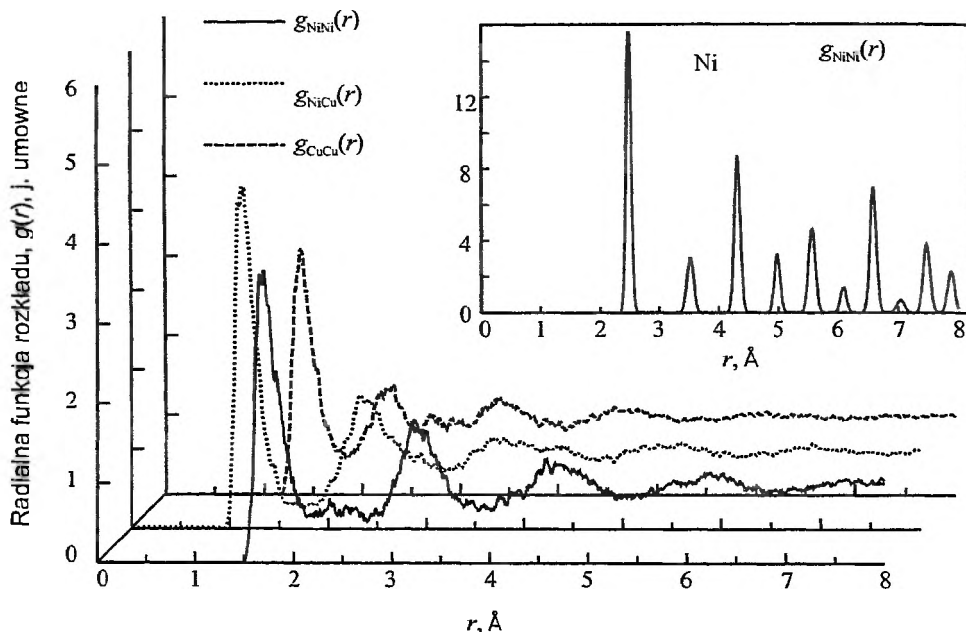
Dysponując funkcją energii oddziaływania między atomami metalu możemy wykonać symulację komputerową metali lub ich stopów o z góry założonym składzie. Obliczenia takie wykonano za pomocą standardowej metody Dynamiki Molekularnej, w zespole izotermiczno-izobarycznym NpT . Szczegółowy opis metody obliczeń i wyników podano w pracy [30], w tym miejscu omówimy krótko najważniejsze wyniki pracy.

Wykonano obliczenia czystych metali i stopów $A_x B_{1-x}$ o następującym składzie: $x = 0,8125, 0,625, 0,375, 0,1875$, dla następujących układów metali: Ni-Cu,

Ag-Pd, Au-Pt. Symulacje były przeprowadzane dla temperatury 300 K i ciśnienia 0,1 Mpa. Krok czasowy symulacji wyniósł 0,001 ps, symulacje prowadzono przez 20 000 kroków.

Wynikiem symulacji były duże ilości konfiguracji atomowych reprezentujących strukturę metali i stopów. Lokalna struktura ośrodka nieuporządkowanego może być opisana za pomocą zestawu funkcji rozkładu przestrzennego atomów ośrodka. Najczęściej używamy funkcji rozkładu par atomów $g_2(r_i, r_j)$, która z reguły obliczana jest jako funkcja skalarnej zmiennej $r = |r_i - r_j|$, $g(r)$, i zwana jest radialną funkcją rozkładu (*Radial Distribution Function, RDF*). Wartość funkcji $g(r)$ dla danego r reprezentuje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia dwóch atomów w założonej odległości r w ośrodku badanym w stosunku do analogicznej wielkości dla jednorodnego statystycznego rozkładu atomów o tej samej gęstości przestrzennej. Funkcja $g(r)$ pokazuje więc przestrzenne korelacje położenia atomów w ośrodku skondensowanym. Dla układu wieloskładnikowego definiuje się cząstkowe funkcje RDF dla wszystkich możliwych typów par atomów. Dla stopu typu A_xB_{1-x} oblicza się więc trzy funkcje rozkładu: $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$ oraz $g_{AB}(r)$.

Przykład wyników symulacji dla stopów NiCu pokazany został na rys. 8. Rysunek pokazuje radialne funkcje rozkładu typu: $g_{NiNi}(r)$ (linia ciągła), $g_{CuCu}(r)$ (linia przerywana) i $g_{NiCu}(r)$ (linia kropkowana) dla stopu Ni_xCu_{1-x} o składzie $x = 0,375$.



Rys. 8. Radialne funkcje rozkładu opisujące korelacje przestrzenne typu Ni-Ni, Ni-Cu oraz Cu-Cu obliczone dla stopu Ni_xCu_{1-x} dla składu $x = 0,375$. Funkcje obliczono metodą Dynamiki Molekularnej, stosując międzyatomowe energie oddziaływania pokazane na rys. 6. Osobna ramka pokazuje radialną funkcję rozkładu Ni-Ni obliczoną dla czystego niklu

W dodatkowej ramce pokazano funkcję g_{NiNi} dla czystego niklu wykazującą charakterystykę uporządkowania krystalicznego. Położenia maksimum tej funkcji są skorelowane z położeniami kolejnych sąsiadów w sieci kubicznej typu *fcc*. Pierwsze maksimum przypada w pobliżu 2,4 Å, co w przybliżeniu zgadza się z eksperymentalną wartością odległości najbliższego sąsiada w krystalicznym Ni: 2,49 Å.

Wszystkie trzy funkcje rozkładu w stopach $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, niezależnie od składu, mają cechy charakterystyczne RDF w układach ciekłych, a ogólnie w układach nieuporządkowanych. Nawet niewielki udział miedzi w stopie niszczy porządek krystaliczny niklu. Można jednak zaobserwować, że konfiguracje atomów niklu w stopie zachowują znacznie większy stopień uporządkowania niż konfiguracje atomów miedzi. Gdy porównujemy funkcje g_{NiNi} w stopie dla $x = 0,375$ (rys. 8) i g_{CuCu} w stopie dla $x = 0,625$, pierwsza z tych funkcji wykazuje bardzo dobrze zdefiniowane maksimum, podczas gdy g_{CuCu} dla tego samego stężenia Cu nie wykazuje wyraźnej struktury. Można jednocześnie zaobserwować, że funkcje typu g_{NiCu} wykazują ostre i wysokie maksimum, co świadczy o obecności w stopie znacznej ilości uporządkowanych centrów typu Ni-Cu.

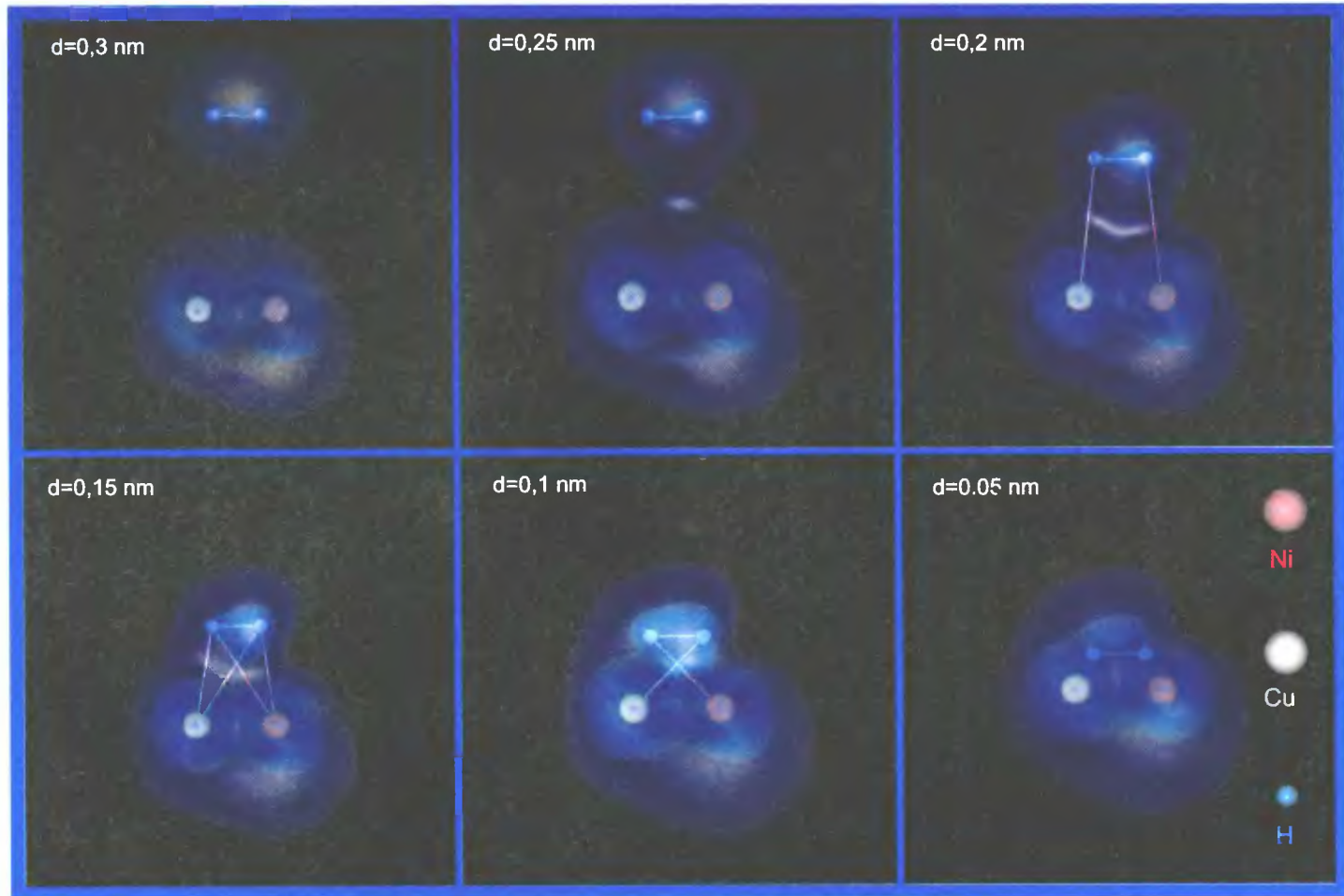
Podobna analiza wykonana dla stopów $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ pokazuje bardzo silny, porządkujący wpływ atomów Ag i znaczną liczbę uporządkowanych centrów Ag-Pd [30].

3. OBLICZENIA ROZKŁADÓW GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ DLA UKŁADÓW H_2 -DIMER METALU

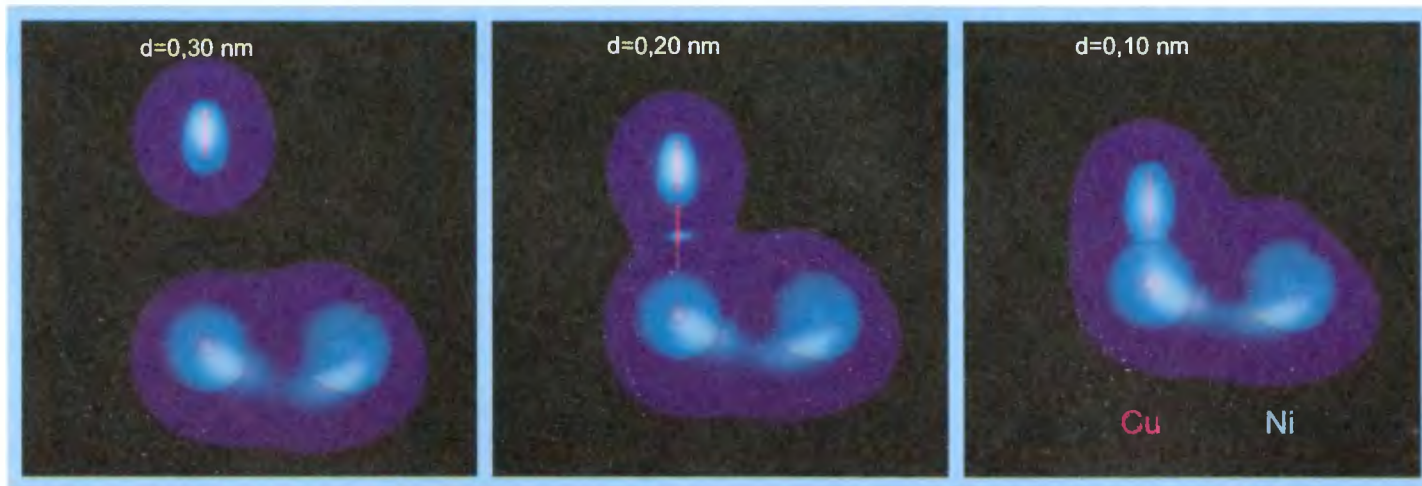
Seria rysunków 9-13 pokazuje ewolucję rozkładu gęstości elektronowej w układach H_2 -NiCu, H_2 -AgPd oraz H_2 -Pd₂, dla różnych odległości d między środkiem wiązania H-H i środkiem wiązania dimeru, od 3 do 0,5 Å. Rysunki pokazują położenia atomów i dwa poziomy gęstości elektronowej: gęstość wysoka jest reprezentowana przez kolor jasnoniebieski, gęstość niska (10 % gęstości wysokiej) jest reprezentowana przez obszary ciemnoniebieskie.

Na pierwszym z rysunków tej serii przedstawiono zbliżanie się wodoru molekularnego do cząsteczki NiCu i związaną z tym ewolucję gęstości elektronowej w układzie. Na rys. 9 pokazano system H_2 -NiCu dla równolegle ustawionych osi wiązań H_2 i NiCu, środek wiązania H_2 jest ustawiony ponad środkiem wiązania NiCu. Okazuje się, że nawet dla relatywnie dużej odległości obu składników ($d = 3$ Å), kiedy nie ma między nimi obszarów wysokiej gęstości elektronowej, obserwujemy wyraźną redystrybucję gęstości elektronowej w cząsteczce H_2 . Znaczna część ładunku elektronowego jest przesunięta w kierunku tego protonu, który jest ustawiony nad atomem Ni. Nieco mniejsze, ale wyraźne przesunięcie ładunków obserwujemy nawet dla $d = 4$ Å. Redystrybucja gęstości elektronowej w H_2 jest bardzo wyraźna dla odległości $d = 2$ Å i 1,5 Å.

Na rys. 10 ukazano ewolucję gęstości elektronowej w H_2 , gdy cząsteczka wodoru zbliża się prostopadle do osi wiązania NiCu, od strony atomu Cu. Dla



Rys. 9. Ewolucja rozkładu gęstości elektronowej w układzie H_2 -NiCu wraz ze zmianą odległości d ($d = 3,0 \text{ \AA}$, $2,5 \text{ \AA}$, $2,0 \text{ \AA}$, $1,5 \text{ \AA}$, $1,0 \text{ \AA}$ oraz $0,5 \text{ \AA}$) między środkiem wiązania H_2 i środkiem wiązania cząsteczki NiCu. Cząsteczka H_2 jest ustawiona równoległe do NiCu. Na rysunku pokazano położenia atomów (kolor czerwony odpowiada Cu, szary – Ni, niebieski – H) i rozkład gęstości elektronowej układu: poziom niski gęstości, oznaczony kolorem ciemnoniebieskim, odpowiada gęstości 10 razy niższej niż poziom wysoki (jasnoniebieski)



Rys. 10. Ewolucja rozkładu gęstości elektronowej w układzie $\text{H}_2\text{-NiCu}$ wraz ze zmianą odległości d ($d = 3,0 \text{ \AA}$, $2,0 \text{ \AA}$, $1,0 \text{ \AA}$) między środkiem wiązania H_2 i środkiem wiązania cząsteczki NiCu . Cząsteczka H_2 jest ustawiona prostopadłe do dimeru

większych odległości ($d = 3 \text{ \AA}$) obserwujemy nieznaczne przesunięcie gęstości elektronowej w H_2 w kierunku protonu bliższego Cu, ale przesunięcie to nie tylko nie rośnie wraz ze zbliżaniem się H_2 do Cu, ale dla odległości $d = 1 \text{ \AA}$ redystrybucja jest właściwie cofnięta. Być może za redystrybucję dla dużych odległości d jest odpowiedzialny atom nie tyle atom Cu, ile raczej atom Ni.

Bardzo interesująca jest obserwacja ewolucji układu $\text{H}_2\text{-NiCu}$, gdy pozwolimy na rekonfigurację układu tak, aby zapewnić optymalizację energii (rys. 11). Jako konfiguracja początkowa wybrana została konfiguracja równoległa, taka jak na rys. 9. Najpierw obserwujemy wspomnianą już redystrybucję elektronów w kierunku protonu bliższego atomowi Ni. W późniejszych stadiach następuje migracja całej cząsteczki H_2 w kierunku atomu Ni. W konfiguracji optymalnej cząsteczka H_2 ustawia się jak najbliżej atomu Ni, a jednocześnie daleko od atomu Cu.

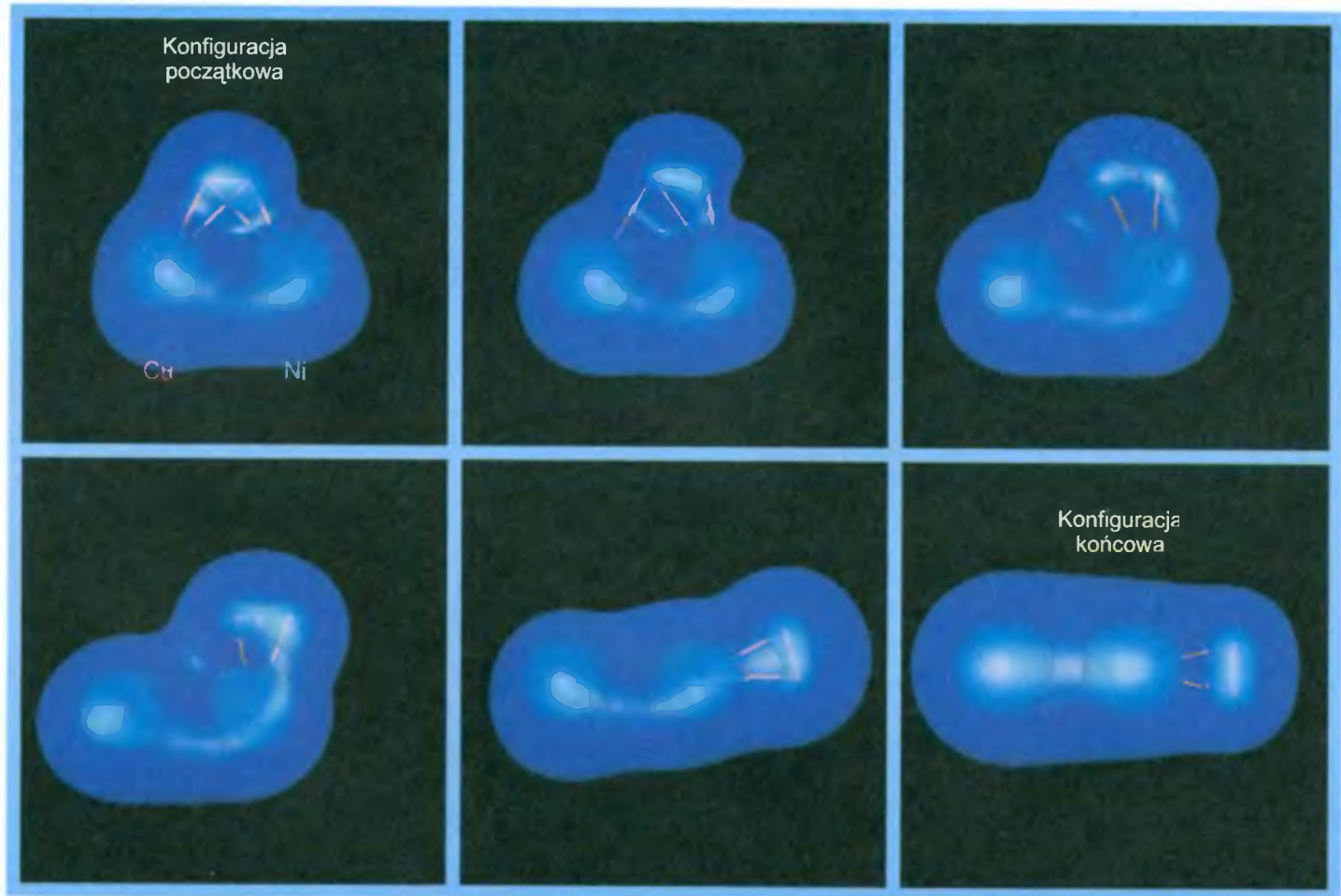
Na rys. 12 przedstawiono układ $\text{H}_2\text{-AgPd}$ w geometrii równoległej, podobnie jak na rys. 9. Również i w tym wypadku obserwujemy redystrybucję ładunku w cząsteczce H_2 w kierunku tego protonu, który jest bliższy atomowi Pd, nawet dla relatywnie dużych odległości d . Dla odległości niewielkich, np. $d = 1 \text{ \AA}$, redystrybucja jest bardzo znaczna. Proton bliższy atomowi Ag jest całkowicie poza obszarem wysokiej gęstości elektronowej. W rzeczywistości obserwujemy tu dysocjację cząsteczki H_2 na jony H^+ i H^- , przy czym anion H^- jest silnie związany z atomem palladu.

Interesujące jest również porównanie dysocjacji H_2 w układzie $\text{H}_2\text{-AgPd}$ z zachowaniem H_2 w układzie symetrycznym $\text{H}_2\text{-Pd}_2$ (rys. 13). Nie obserwujemy tu oczywiście przesunięć ładunku pomiędzy protonami, ale silne powinowactwo wodoru do palladu przejawia się tutaj przez kształt obszaru wysokiej gęstości elektronowej dla małych odległości d , np. $d = 1 \text{ \AA}$. Obszar wysokiej gęstości ma formę mostu od jednego z atomów Pd, poprzez obydwa protony, do drugiego atomu Pd. Należy zauważyć, że bez pośrednictwa wodoru nie ma obszaru wysokiej gęstości elektronowej między atomami palladu. Ogólny obraz ewolucji rozkładu elektronów w systemie $\text{H}_2\text{-Pd}_2$ w miarę zbliżania się wodoru do palladu przedstawia również dysocjację molekuly H_2 , ale w przeciwieństwie do przypadku AgPd jest to dysocjacja na atomy H, a nie na jony H^+ i H^- .

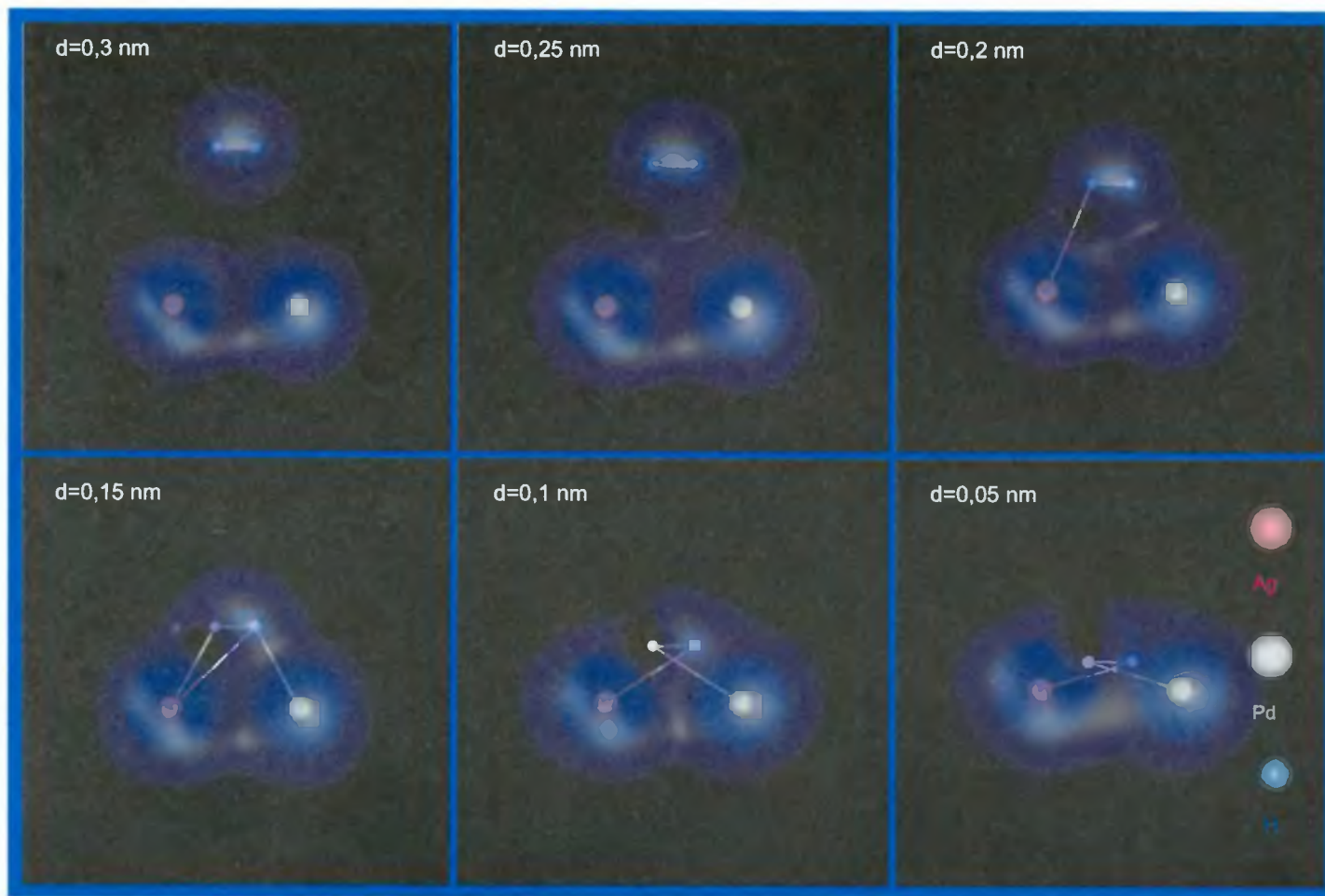
4. AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA METALI I STOPÓW

Ogólnym celem omawianych prac jest zdefiniowanie pewnego parametru charakteryzującego poszczególne metale i stopy i odzwierciedlającego ich aktywność katalityczną w reakcji dysocjacji wodoru molekularnego.

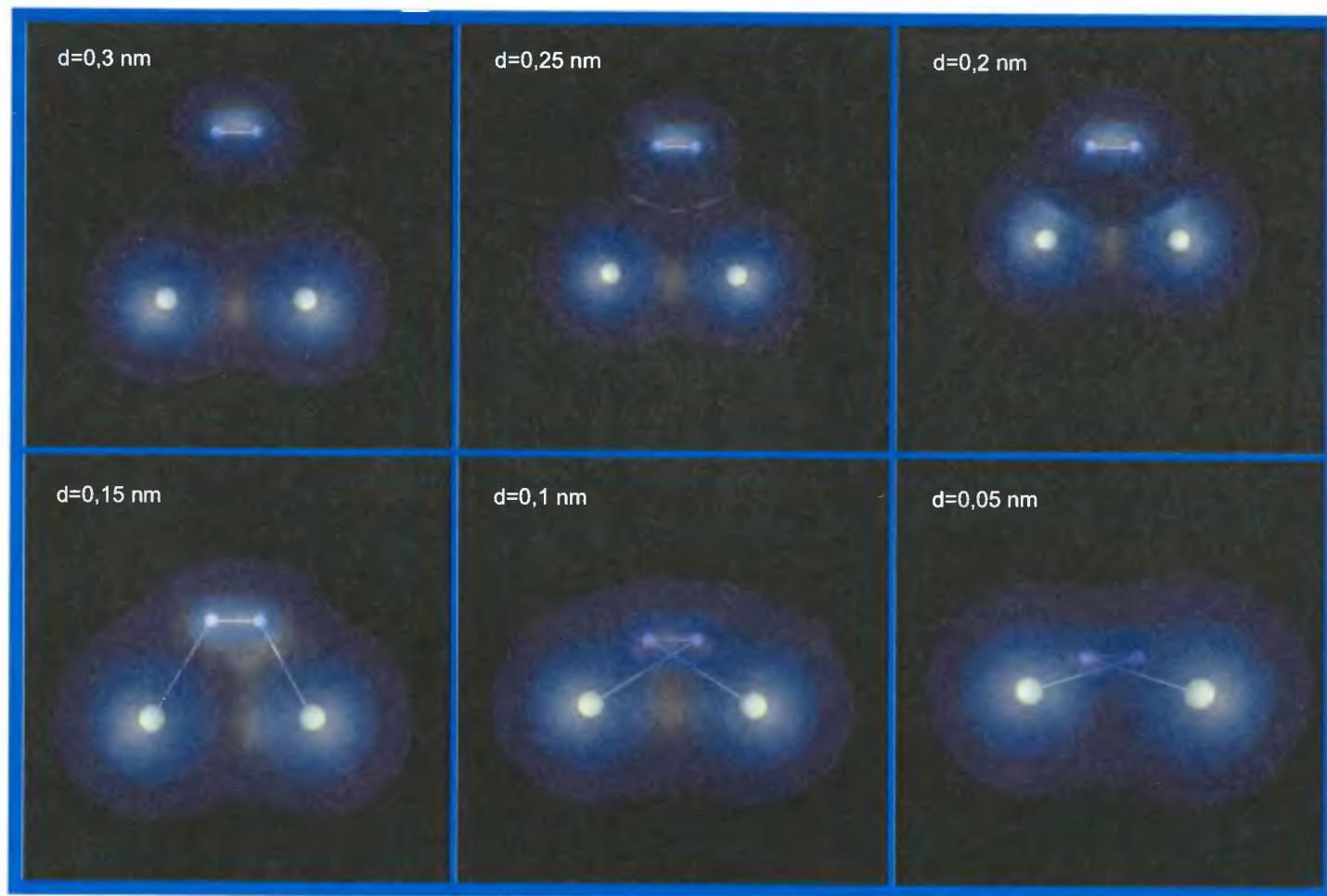
W celu uzyskania takiego parametru porównujemy energię wiązania wodoru molekularnego z energią wiązania wodoru atomowego do układów typu A_2 lub AB : $E(\text{A}_2\text{-H})$ i $E(\text{AB-H})$ (obie wartości energii przyjęto jako dodatnie). A i B oznaczają tutaj Ni, Cu, Ag, Pd, Au i Pt. Jako energię wiązania cząsteczki



Rys. 11. Optymalizacja geometrii układu H_2-NiCu . Na rysunku pokazano ewolucję rozkładu gęstości przy zmianie geometrii układu od konfiguracji początkowej (układ równoległy) do konfiguracji optymalnej energetycznie



Rys. 12. Ewolucja rozkładu gęstości elektronowej w układzie H_2 -AgPd wraz ze zmianą odległości d ($d = 3,0 \text{ \AA}$, $2,5 \text{ \AA}$, $2,0 \text{ \AA}$, $1,5 \text{ \AA}$, $1,0 \text{ \AA}$ oraz $0,5 \text{ \AA}$) między środkiem wiązania H_2 i środkiem wiązania cząsteczki AgPd. Cząsteczka H_2 jest ustawiona równoległe do AgPd. Na rysunku pokazano położenia atomów (kolor czerwony odpowiada Ag, szary – Pd, niebieski – H) i rozkłady wysokiej i niskiej gęstości elektronowej układu



Rys. 13. Ewolucja rozkładu gęstości elektronowej w układzie $\text{H}_2\text{-Pd}_2$ wraz ze zmianą odległości d ($d = 3,0 \text{ \AA}$, $2,5 \text{ \AA}$, $2,0 \text{ \AA}$, $1,5 \text{ \AA}$, $1,0 \text{ \AA}$ oraz $0,5 \text{ \AA}$) między środkiem wiązania H_2 i środkiem wiązania dimeru Pd_2

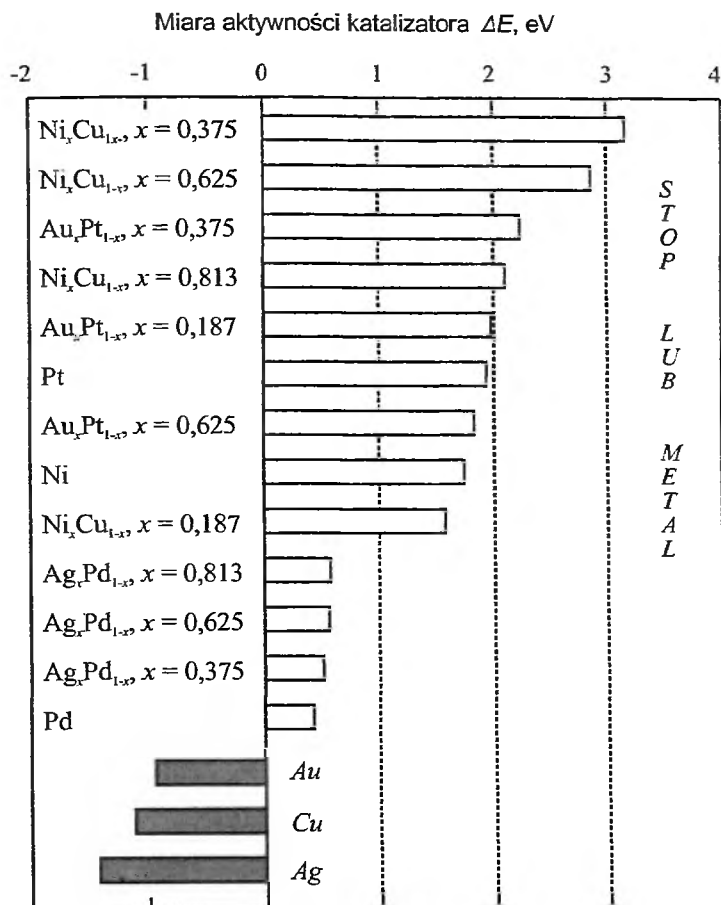
H_2 przyjęto 2,444 eV, wartość uzyskaną dla takich samych funkcji bazy, jakie wzięto do obliczeń klastrów H_2-A_2 lub H_2-AB . Przyjęto, że im większa jest różnica $E(A_2-H) - 2,444$ eV lub $E(AB-H) - 2,444$ eV, tym bardziej prawdopodobna jest dysocjacja wodoru molekularnego na powierzchni katalizatora. Energia układu A_2-H obliczana była dla dwóch pozycji wodoru: atom H mógł być umieszczony powyżej atomu A (tzw. pozycja *on top*) lub powyżej środka wiązania A-A (tzw. pozycja *on bridge*). W przypadku układu AB-H mamy do czynienia z trzema możliwościami: dwiema różnymi pozycjami typu *on top* i jedną pozycją *on bridge*. Odległości A-A lub A-B były w obliczeniach ustalone i przyjmowano wartości odpowiadające maksimum radialnych funkcji rozkładu g_{AA} lub g_{AB} uzyskanych z symulacji danego stopu lub metalu. Położenie wodoru było optymalizowane w celu uzyskania największej energii wiązania.

Dla danego stopu A_xB_{1-x} energia wiązania metal-wodór obliczana była dla różnych możliwych położenia wodoru i następnie uśredniana przy uwzględnieniu prawdopodobieństw występowania tych położenia otrzymanych z symulacji stopów. W efekcie uzyskiwano dla danego stopu pojedynczą wartość uśrednionej energii wiązania atomu wodoru.

W niektórych wypadkach energia ta była niższa od energii wiązania H_2 , a nawet nie obserwowano wiązania wodoru przez daną konfigurację metalu. Takie przypadki nie reprezentują centrów katalitycznych i nie wchodzi do obliczeń parametru aktywności katalizatora, w których uwzględnia się tylko aktywne centra katalityczne.

Zarówno procedura obliczeniowa, jak i wyniki obliczeń są omówione dokładniej w pracy [31]. Wyniki te są podsumowane na rys. 14. Parametr aktywności ΔE , czyli uśredniona po centrach katalitycznych dla danego stopu energia wiązania (bez znaku) wodoru atomowego pomniejszona o 2,444 eV, pokazany jest w formie histogramu dla różnych badanych stopów. Stopy są uszeregowane od największej wartości ΔE , reprezentującej najaktywniejsze katalizatory reakcji dysocjacji wodoru, do wartości ujemnych, reprezentujących katalizatory najmniej aktywne.

Najlepsze dwa katalizatory z listy to stopy Ni_xCu_{1-x} dla $x = 0,375$ ($\Delta E = 3,164$ eV) oraz dla $x = 0,625$ ($\Delta E = 2,861$ eV). Czysty nikiel zajmuje dość daleką, ósmą pozycję z $\Delta E = 1,736$ eV. Bardziej szczegółowa analiza wartości energii wiązania wodoru przez poszczególne centra katalityczne w stopach Ni_xCu_{1-x} wskazuje, że najsilniejszymi centrami są dimery Ni_2 , centra typu NiCu w większości wypadków mają drugorzędne znaczenie, natomiast centra Cu_2 właściwie zachowują się biernie w stosunku do procesu dysocjacji H_2 . Nasuwa się pytanie, dlaczego w takim razie czysty nikiel ma niższą wartość parametru ΔE niż stopy niklowo-miedziowe o porównywalnej ilości obu składników. Okazuje się, że energia wiązania wodoru przez dimer Ni_2 bardzo silnie zależy od odległości między atomami Ni. Rola składnika miedziowego w stopach polega na modyfikowaniu odległości w centrach Ni_2 . Centra o pewnych wartościach odległości Ni-Ni, wymuszonych przez obecność atomów Cu, wiążą wodór znacznie silniej



Rys. 14. Miara aktywności katalizacyjnej w reakcji dysocjacji wodoru ΔE (w eV) dla serii metali Ni, Cu, Ag, Pd, Au, Pt i wybranych stopów tych metali

niż centra występujące w czystym Ni. Wysokie wartości ΔE osiągają także katalizatory Au_xPt_{1-x} i sama platyna.

Pośrednie wartości ΔE są typowe dla stopów Ag_xPd_{1-x} (ΔE ok. 0,5 eV) i czystego Pd. Dominującą rolę w procesie dysocjacji wodoru odgrywają centra Pd_2 , przy czym obecność atomów Ag spełnia rolę modyfikującą geometrię tych centrów, podobnie jak w atomy Cu w przypadku stopów niklowo-miedziowych. Czyste Au, Cu i Ag natomiast są najgorszymi katalizatorami z badanej listy.

Przedstawione jakościowe oszacowania aktywności katalizacyjnej poszczególnych stopów i metali zgadzają się zasadniczo z trendami eksperymentalnymi. Pełne zrozumienie mechanizmu procesu dysocjacji wodoru katalizowanej przez metale przejściowe i szlachetne i uzyskanie w pełni ilościowego opisu tej dysocjacji wymaga jednak podjęcia dalszych obliczeń kwantowochemicznych.

Na podstawie obecnej pracy, jak i na podstawie cytowanych tu prac przeglądowych i monografii, wydaje się, że metody DFT, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod chemii kwantowej, powinny umożliwić rozwiązanie tego problemu. Obliczenia te muszą oczywiście zostać rozszerzone z modelowych układów dimerowych do znacznie większych klastrów metalicznych. Konfiguracje geometryczne tych klastrów będą pochodziły z symulacji stopów. Tak więc można stwierdzić, że połączenie metod symulacyjnych typu Dynamiki Molekularnej i kwantowych metod obliczeniowych opartych na formalizmie funkcjonałów gęstości elektronowej daje nadzieje na bliskie rozwiązanie problemu katalizy prostych reakcji chemicznych na powierzchniach katalizatorów metalicznych.

Niniejsza praca została wykonana w ramach grantu KBN nr 3 T09A 081 18.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993.
- [2] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York 1994.
- [3] F. Mathey, A. Sevin, *Molecular Chemistry of the Transition Elements*, Wiley, Chichester 1996.
- [4] D.R. Salahub, *Transition-metal atoms and dimers*, [w:] *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, red. K.P. Lawley, J. Wiley, New York 1987, vol. LXIX, s. 447.
- [5] *Gaussian 98 (Revision A.1)*: M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, M.A. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T.A. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople. Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
- [6] M.C. Zerner, *Semi empirical molecular orbital methods*, [w:] *Reviews of Computational Chemistry*, red. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, VCH Publishing, New York 1991, 2, 313.
- [7] J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh 1998.
- [8] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford U.P., New York 1989.
- [9] *Density Functional Theory, I. Functionals and Effective Potentials*, red. R.F. Nalewajski, Springer, Berlin 1996.
- [10] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [11] E. Broclawik, R. Vetrivel, A. Miyamoto, [w:] *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, red. J.M. Seminario, Elsevier, Amsterdam 1996.
- [12] *Transition State Modeling for Catalysis*, red. D.G. Truhlar, K. Morokuma, ACS Symposium Series vol. 215, American Chemical Society, Washington 1999.
- [13] L.D. Landau, E.M. Lifszyc, *Mechanika kwantowa*, wyd. 2, PWN, Warszawa 1979, s. 254.

- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385.
- [15] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 4. The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, McGraw-Hill, New York 1974.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, *ibid.*, 1965, **140**, A1133.
- [18] A. Becke, *Int. J. Quantum Chem.*, 1985, **27**, 585.
- [19] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- [20] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, [w:] *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, red. J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das, Plenum, New York 1998.
- [21] P.M.W. Gill, *Mol. Phys.*, 1996, **89**, 433.
- [22] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- [23] J.P. Perdew, *ibid.*, 1986, **33**, 8822.
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 1040.
- [25] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J. Phys.* 1980, **58**, 1200.
- [26] S. Romanowski, W.M. Bartczak, M. Sopek, T. Pietrzak, *Bull. Polish Acad. Sciences, Chemistry*, 1996, **44**, 123.
- [27] S. Romanowski, W.M. Bartczak, R. Wesółkowski, *Langmuir*, 1999, **15**, 5773.
- [28] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553.
- [29] O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 1976, **64**, 1351.
- [30] S. Romanowski, T. Pietrzak, W.M. Bartczak, *Bull. Polish Acad. Sciences, Chemistry*, 1998, **46**, 397.
- [31] S. Romanowski, T. Pietrzak, W.M. Bartczak, *Bull. Polish Acad. Sciences, Chemistry*, 1999, **47**, 143.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 sierpnia 2000

**ALKOKSYALLENY.
METODY OTRZYMYWANIA I ZASTOSOWANIE
W SYNTEZIE ORGANICZNEJ**

**ALKOXYALLENES.
METHODS OF PREPARATION AND APPLICATION
TO ORGANIC SYNTHESIS**

Robert Łysek, Marek Chmielewski

*Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Metody otrzymywania alkoksyalenów
 - 1.1. Reakcje eliminacji
 - 1.2. Reakcje substytucji; 1.2.1. Synteza alkoksyalenów z acetalu propargilowych
 - 1.3. Reakcje addycji
 - 1.4. Izomeryzacja eterów 2-alkinyłowych
 - 1.5. Reakcje alkilowania alkoksyalenów i eterów 2-alkinyłowych
 - 1.6. Inne metody syntezy
2. Zastosowanie alkoksyalenów w syntezie organicznej
 - 2.1. Reakcje deprotonowanych alkoksyalenów z odczynnikami elektrofilowymi
 - 2.2. Reakcje ze związkami metaloorganicznymi; 2.2.1. Związki miedzi; 2.2.2. Związki cynku, cyny i tytanu
 - 2.3. Kwasowa hydroliza alkoksyalenów
 - 2.4. Tworzenie 3-alkoksydihydrofuranów i dihydro-3(2*H*)-furanonów
 - 2.5. Reakcje cykloaddycji; 2.5.1. [4+2]Cykloaddycja. Reakcja Dielsa-Aldera; 2.5.2. [2+2]Cykloaddycja; 2.5.3. (1,3)-Dipolarna cykloaddycja
 - 2.6. Zastosowanie alkoksyalenów w syntezie produktów naturalnych; 2.6.1. Synteza α -metyleno- γ -butyrolaktonu; 2.6.2. Synteza (+)- β -kuparenonu
 - 2.7. Reakcje polimeryzacji
 - 2.8. Inne zastosowania syntetyczne alkoksyalenów

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Marek Chmielewski uzyskał dyplom magra inż. na Politechnice Warszawskiej w 1965 r. 1972 – dr, Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie; 1981 – dr hab., IChO PAN, 1991 – prof. Od 1987 r. jest zastępcą dyrektora IChO PAN; od 1994 r. zastępcą przewodniczącego Wydziału III PAN. Zainteresowania badawcze: chemia węglowodanów, synteza antybiotyków β -laktamowych, synteza asymetryczna.



Dr Robert Łysek ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach w 1995 r. Doktorat z wyróżnieniem – 2000 r., Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie. Od 2000 r. jest asystentem w Zespole II IChO PAN. W latach 1997–1999 przebywał trzykrotnie na Uniwersytecie w Tybindze (RFN), gdzie w ramach współpracy naukowej pracował w zespole prof. Wolfganga Voeltera. Zainteresowania badawcze: synteza antybiotyków β -laktamowych, synteza związków heterocyklicznych na stałym nośniku, synteza asymetryczna.

ABSTRACT

The present short review describes methods of preparation and synthetic applications of alkoxyallenes. The title compounds can be obtained by a variety of methods based on elimination, substitution, addition, isomerization and alkylation reactions. Methods based on elimination reactions (Schemes 1-2) [4, 5] and on substitution of halogen (Scheme 3) [1], or alkoxy substituent (Schemes 4-5) [7-9] in allenes, or in propargyl acetals are not of great importance. The most important method of preparation of alkoxyallenes is based on isomerization of propargyl ethers (Schemes 9-11) [15, 16, 18]. The rearrangement triple bond/allene offers possibility of introduction of alkyl or silyl substituents by consecutive deprotonation-alkylation and/or silylation steps (Schemes 12-16) [20, 21, 24, 26].

Alkoxyallenes undergo readily deprotonation α to the alkoxy group by treatment with *n*-butyl lithium [19]. The resulting lithium salt reacts with electrophiles such as carbonyl compounds (Schemes 12, 20, 22) [19] and alkyl halides (Scheme 14) [22] to afford substituted alkoxyallenes. Subsequent hydrolysis of alkoxyallene fragment provides α,β -unsaturated carbonyl compounds (Schemes 33, 34) [19, 54-56]. 1-Alkoxy-1-hydroxyalkylallenes in the presence of strong bases gave alkoxydihydrofurans or tetrahydrofuranones (Scheme 35) [57-59]. Alkoxyallenes subjected to [4+2]-, [2+2]-, and (1,3)-dipolar cycloaddition afford variety of heterocyclic compounds (Schemes 36-40, 43-48) [26, 61-66, 75-77]. Five- and six-membered heterocycles having *exo*-double bond may undergo rearrangements to form more stable compounds [75].

Attractive chemical properties prompted many laboratories to use alkoxyallenes for the synthesis of natural products. Syntheses of (+)-goniodiol **58** (Scheme 23) [34], methylenomycin B **71** [39], erigerol **89** (Scheme 32) [53], (+)-allopumilitoxin 267 A **91** (Scheme 33) [55], lacramin A **158** (Fig. 3) [80], cytochalastin B **159** (Fig. 3) [81] and (\pm)-xanthocidin **162** (Fig. 3) [84] are the most representative.

Alkoxyallenes undergo radical (Scheme 51) [89], cationic [90] and coordination (Scheme 53) [91, 92] polymerization providing polymers having *exo*-methylene groups. In certain cases, alkoxyallenes may undergo spontaneous polymerization [93] or polyaddition [94].

WSTĘP

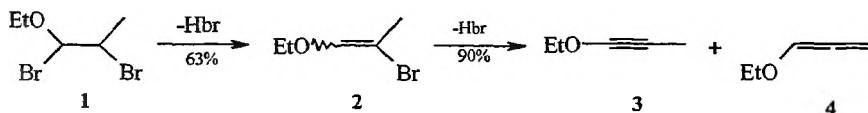
Alkoksyaleny łączą w sobie właściwości eteru winylowego, eteru allilowego i kumulenu, z łatwością deprotonowania w sąsiedztwie atomu tlenu. Mimo tych wielu interesujących możliwości aplikacyjnych opisane w literaturze metody syntezy alkoksyalenów są nieliczne, a historia pierwszych sięga roku 1951 [1]. Niniejszy przegląd podaje przykłady syntez alkoksyalenów, omówione według typów reakcji i stosowanych substratów oraz najważniejsze zastosowania tych związków w syntezie docelowej.

W ciągu ostatnich dwudziestu lat ukazało się wiele prac poświęconych syntetycznym zastosowaniom alkoksyalenów, które zostały zaprezentowane w artykułach przeglądowych [2, 3]. Proste alkoksyaleny, jak i bardziej złożone, będące pochodnymi chiralnych, enancjomerycznie czystych alkoholi, są cennymi substratami w syntezie organicznej. Stosuje się je m.in. w reakcjach z reagentami metaloorganicznymi, a także po deprotonowaniu ze związkami elektrofilowymi. Równie ważne są reakcje cykloaddycji między alkoksyalenami i ubogimi w elektrony heterodienami lub dipolami, prowadzące do powstania różnorodnych połączeń heterocyklicznych.

1. METODY OTRZYMYWANIA ALKOKSYALENÓW

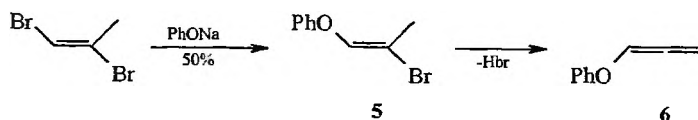
1.1. REAKCJE ELIMINACJI

Jedną z pierwszych metod syntezy alkoksyalenów była reakcja eliminacji bromowodoru z 1,2-dibromo-1-etoksypropanu **1** [4]. Oderwanie drugiej cząsteczki bromowodoru od związku **2** prowadziło do powstania eteru alkinyłowego **3**, któremu towarzyszył w niewielkich ilościach etoksyallen **4** (schemat 1).



Schemat 1

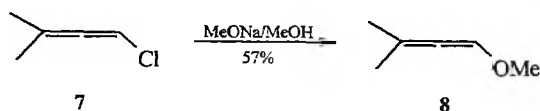
Zdaniem autorów eter alkinyłowy **3** powstaje w wyniku oderwania cząsteczki HBr z izomeru (*Z*) 2-bromo-1-etoksy-1-propenu **2**, podczas gdy etoksyallen **4** powstaje w wyniku eliminacji cząsteczki HBr z izomeru (*E*). Obserwację tę potwierdzili Hatch i Weiss [5], którzy (*E*) 2-bromo-1-fenoksy-1-propen **5** wykorzystali w syntezie fenoksyallenu **6**. Związek **6** uzyskano z wydajnością 50% jako jedyny produkt reakcji (schemat 2).



Schemat 2

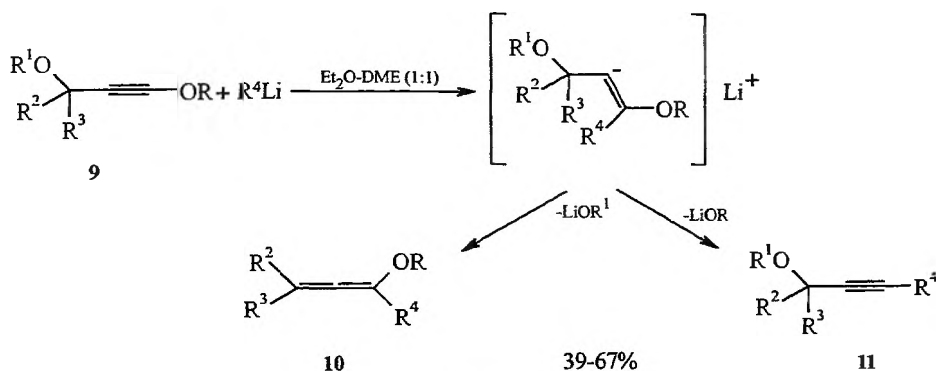
1.2. REAKCJE SUBSTYTUCJI

Rzadziej stosowaną metodą syntezy alkoksyalenów jest reakcja chloroallenów z alkoholanami [1, 6]. Allen 7 np. pod działaniem metanolanu sodu w metanolu, w czasie 300 godz., tworzy odpowiedni alkoksyalen 8 z wydajnością 57% (schemat 3) [1].



Schemat 3

Reakcja 1,3-dialkoksy-1-alkinów 9 ze związkami litoorganicznymi prowadzi do powstania mieszaniny alkoksyalenów 10 i eterów 2-alkinylowych 11 (schemat 4) [7].

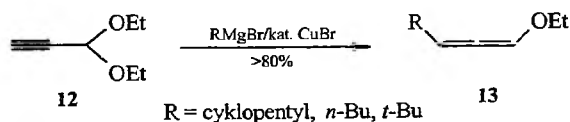


Schemat 4

W wypadku gdy $R^2 = R^3 = H$, nie obserwowano tworzenia się eteru propargilowego 11. Stosunek tworzącego się allenu 10 do acetyleny 11 zależy od rodzaju związku litoorganicznego, grup odchodzących OR i OR^1 oraz użytego rozpuszczalnika [7].

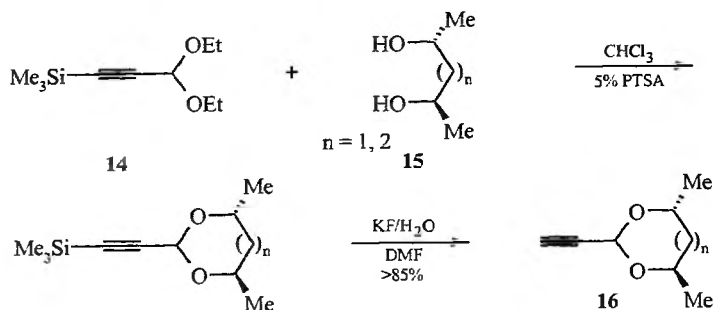
1.2.1. Synteza alkoksyalenów z acetalu propargilowych

Reakcja acetalu propargilowych ze związkami magnez- i litoorganicznymi w obecności bromku miedzi(I) prowadzi do alkoksyalenów [8, 9]. Działając na acetal 12 bromkiem alkylmagnezowym, Brandsma i wsp. [8] otrzymali odpowiednio alkoksyaleny 13 z wysokimi wydajnościami (schemat 5).



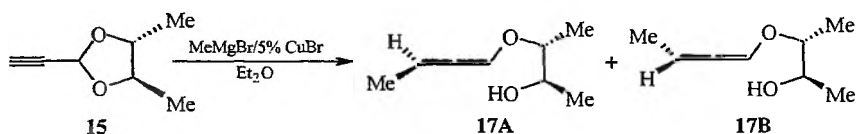
Schemat 5

Chiralne acetale propargilowe **16**, które można otrzymać w prosty sposób z odpowiednich dioli **15** i acetalu **14** (schemat 6) [10], reagują z wysoką diastereoselektywnością z odczynnikami Grignarda w obecności jonów Cu(I) z utworzeniem chiralnych alkoksyalenów (schemat 7). Uważa się, że proces ten obejmuje *syn* addycję związku metaloorganicznego do potrójnego wiązania, po czym następuje selektywna *anti* β -eliminacja części alkoksylowej [9].



Schemat 6

Alkoksyaleny **17A, B** ulegają powolnej epimeryzacji w części kumulenowej w obecności soli Cu(I). Proces ten można spowolnić przez dodanie fosfin lub fosforynów [9]. Np. chiralny 1,3-dioskolan **15** w reakcji z MeMgBr, w obecności 5% CuBr, daje mieszaninę alkoksyalenów **17A, B** z umiarkowaną diastereoselektywnością i wysoką wydajnością wynoszącą 95% (schemat 7). W opisanych przypadkach (tab. 1) nadmiar diastereomeryczny uzależniony był m.in. od rodzaju użytego związku fosforu trójwartościowego, charakteru grupy alkilowej, wchodzącej w skład związku magnezoorganicznego, oraz budowy użytego diolu [9]. Najlepszą diastereoselektywność (**17A/17B** = 89/11) obserwowano po dodaniu do reakcji dwóch równoważników fosforynu trietylu [9].



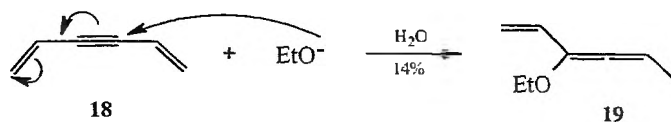
Schemat 7

Tabela 1. Obserwowana diastereoselektywność w reakcji 1,3-dioskolanu **15** z MeMgBr w zależności od użytego związku fosforowego

Typ użytego liganda	Stosunek diastereoizomerów 17A/17B
–	78/22
P(OEt) ₃	84/16
2P(OEt) ₃	89/11
P(NMe) ₃	78/22
2P(NMe) ₃	52/48
PBu ₃	74/26
2PBu ₃	62/38

1.3. REAKCJE ADDYCJI

Badając reakcję addycji etanolanu sodu do heksa-1,5-dienu-3-ynu **18**, Klebanski i Krasinska [11] zauważyli, że w temperaturze 60 °C, w czasie 300 godz. można otrzymać eter etylowoallenowy **19** z wydajnością 14% (schemat 8).

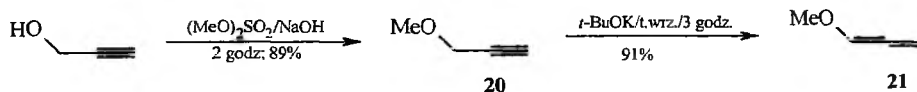


Schemat 8

1.4. IZOMERYZACJA ETERÓW 2-ALKINYLOWYCH

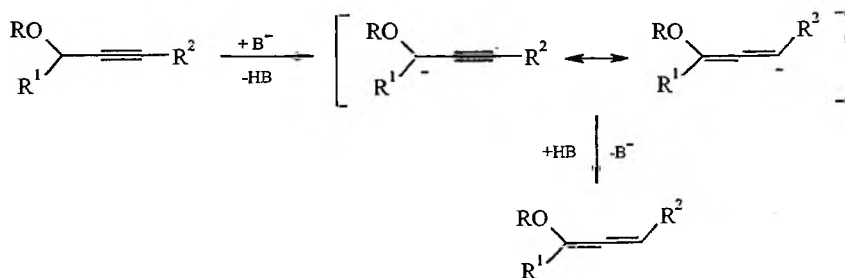
Jedną z najbardziej popularnych metod syntezy alkoksyallenów jest reakcja izomeryzacji eterów 2-alkinylowych pod działaniem mocnych zasad [12]. Wydajności otrzymanych produktów zależą do rodzaju użytej zasady, temperatury i charakteru rozpuszczalnika.

Schemat 9 przedstawia preparatykę metoksyallenu **21**, substancji mającej powszechne zastosowanie w syntezie organicznej [13]. Substratem jest otrzymywany standardową metodą eter propargilowy **20** [14], który pod działaniem *t*-BuOK w wrzącej wodzie przez 3 godziny tworzy metoksyallen **21** z wysoką wydajnością [15].



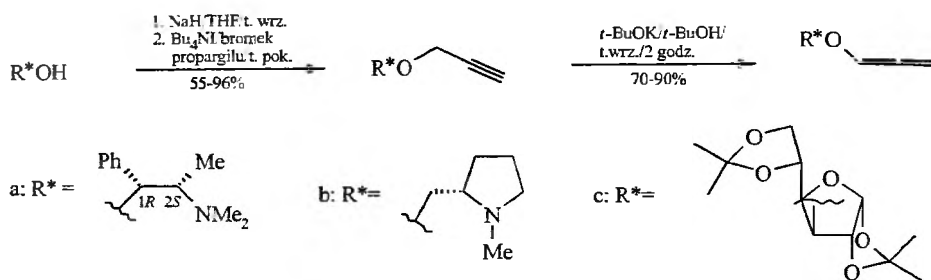
Schemat 9

Nieskomplikowane warunki prowadzenia reakcji izomeryzacji eteru propargilowego do alkoksyallenu sprawiły, że metoda ta ma zastosowanie do syntezy wielu prostych alkoksyallenów (m.in. etoksyallenu, *n*-butoksyallenu) [16]. Proponowany mechanizm dla tej przemiany przedstawia schemat 10 [17].



Schemat 10

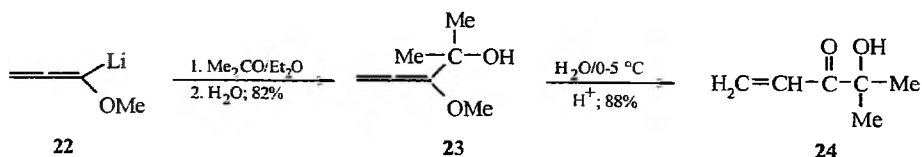
Wiele uwagi poświęcono syntezie optycznie czystych 1-alkoksyallenów z bromku propargilu i chiralnych alkoholi pochodnych cukrów i aminoalkoholi [18]. Alkohole przekształcono w etery propargilowe przy użyciu bromku propargilu w obecności katalitycznych ilości jodku tetrabutylamoniowego w THF. Uzyskane etery poddano izomeryzacji w alkoholu *t*-butylowym, wobec *t*-BuOK, otrzymując produkty z wysokimi wydajnościami w granicach 70–90%. Przykłady takich syntez przedstawia schemat 11 [18].



Schemat 11

1.5. REAKCJE ALKILOWANIA ALKOKSYALLENÓW I ETERÓW 2-ALKINYLOWYCH

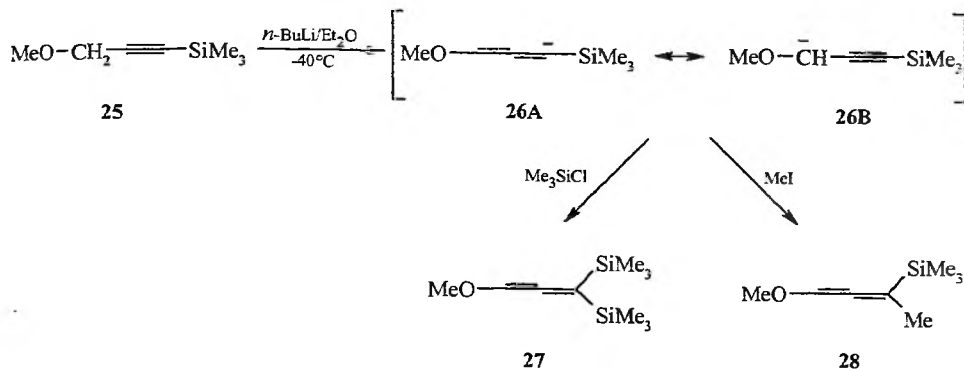
Reakcje metalacji alkoksyallenów są możliwe w pozycji α , a otrzymane produkty zostały praktycznie wykorzystane w syntezie organicznej. Litowe pochodne alkoksyallenów pod działaniem halogenków alkilowych lub aldehydów oraz ketonów tworzą α -alkilowane pochodne [19]. Pochodna litowa metoksyallenu **22** w reakcji z acetonem tworzy alkohol **23**, który po hydrolizie w warunkach kwaśnych daje nienasycony hydroksyketon **24** (schemat 12) [19].



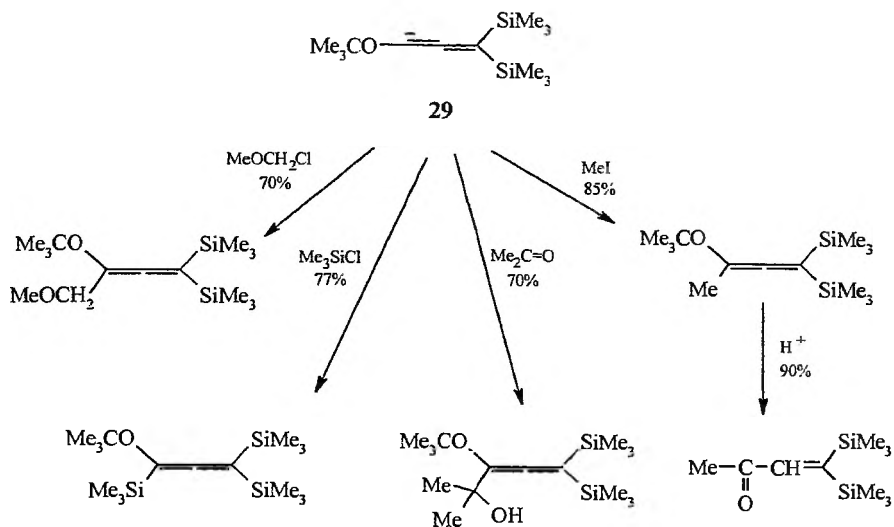
Schemat 12

Sililowane etery propargilowe są ważnym źródłem w syntezie alkoksyallenów [20, 21]. Eter propargilowy **25** pod działaniem *n*-BuLi w $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ tworzy mezoizomeryczny karboanion (**26A** \leftrightarrow **26B**). Alkilowanie karboanionu przy użyciu chlorotrimetylosilanu lub jodku metylu daje prawie wyłącznie odpowiednie alkoksyalleny **27** i **28** z wydajnością ponad 60% (schemat 13) [20].

Alleeny **27** i **28** można łatwo deprotonować w pozycji C-1 działaniem *n*-BuLi w Et_2O z utworzeniem odpowiedniego karboanionu. Disililowany allen **27** daje karboanion **29**, który w reakcji z czynnikami elektrofilowymi tworzy różnorodne produkty (schemat 14) [20, 21].

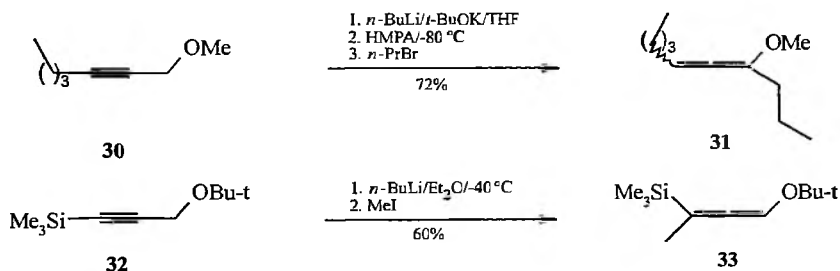


Schemat 13



Schemat 14

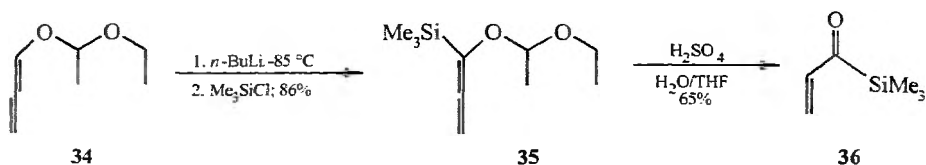
Metalacja alkinu **30** przy użyciu *n*-BuLi, a następnie alkilowanie bromkiem *n*-propyłu prowadzi do pochodnej **31** (schemat 15). Zasadnicze znaczenie ma



Schemat 15

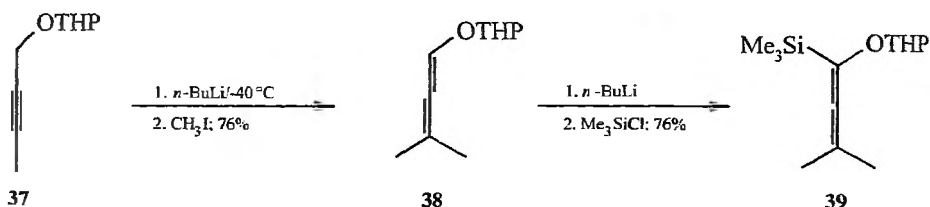
w tym przypadku dodanie *t*-BuOK i użycie jako współrozpuszczalnika HMPA [22]. W obecności układu *t*-BuOK/HMPA alkirowanie ma miejsce w pozycji α do atomu tlenu. Alkirowanie acetylenu **32** bez dodatku HMPA i *t*-BuOK prowadzi do powstania 3-podstawionych alkoksyalenów **33** [21, 23].

α -Sililowane alkoksyaleny są dogodnym materiałem wyjściowym w syntezie nienasyconych ketonów sililowych [24]. Alkoksyalen **34** pod działaniem *n*-BuLi i chlorotrimetylosilanu prowadzi do pochodnej **35** podstawionej w pozycji α , która po hydrolizie daje keton sililowowinylowy **36** i eter etylowowinylowy (schemat 16) [24].



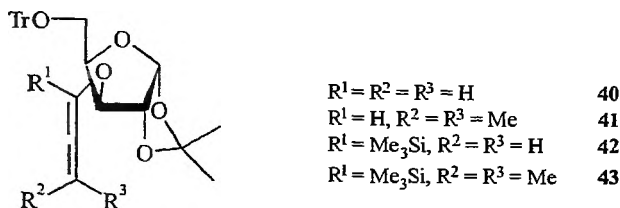
Schemat 16

W wyniku metylowania reszty butynyłowej eteru **37** uzyskano alkoksyalen **38** podstawiony dwoma grupami metylowymi przy terminalnym atomie węgla kumulenu, który przekształcono w tetrapodstawioną pochodną **39** (schemat 17) [24].



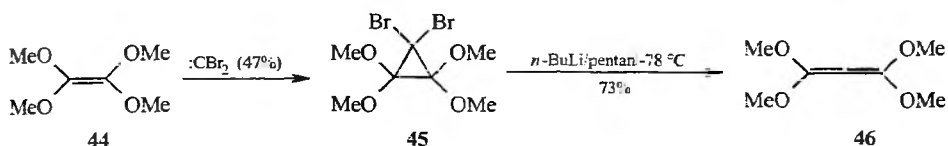
Schemat 17

Metodę przedstawioną na schemacie 17 wykorzystano w syntezie alkoksyalenów **40-43** pochodnych 1,2-*O*-izopropylideno- α -D-ksylofuranozy (rys. 1) [25, 26].

Rys. 1. Alkoksyaleny pochodne 1,2-*O*-izopropylideno- α -D-ksylofuranozy

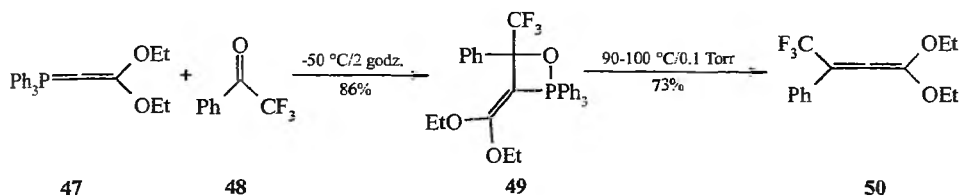
1.6. INNE METODY SYNTEZY

Otrzymane w reakcjach addycji dihalokarbenu do alkenów, geminalne dihalogenocyklopropany pozwalają uzyskać podstawione alkoksyaleny z dobrymi wydajnościami [27, 28]. Tetrametoksyallen **46** np. uzyskano przyłączając dibromokarben do alkenu **44**, a następnie eliminując cząsteczkę bromu ze związku **45** działaniem *n*-BuLi (schemat 18) [28].



Schemat 18

Alkoksyalen **50** typu „push-pull” otrzymał Saalfrank ze wsp. [29] w reakcji Wittiga. Utworzony w reakcji między fosforanem **47** a ketonem fenyłowotrifluorometylowym **48**, oksafosfetan **49** ulega rozkładowi w podwyższonej temperaturze, dając allen **50** z wydajnością 73% (schemat 19).



Schemat 19

2. ZASTOSOWANIE ALKOKSYALLENÓW
W SYNTEZIE ORGANICZNEJ2.1. REAKCJE DEPROTONOWANYCH ALKOKSYALLENÓW
Z ODCZYNNIKAMI ELEKTROFILOWYMI

Najczęściej stosowany jest najprostszy z alkoksyalenów, metoksyallen **21** (schemat 9), który można łatwo deprotonować w pozycji C-1 działaniem *n*-BuLi w Et_2O [16]. Pochodna litowa metoksyallenu **22** może następnie reagować *in situ* z różnymi elektrofilami z utworzeniem allenów podstawionych przy C-1 (schemat 12).

Zastosowanie enancjomerycznie czystych α -aminoaldehydów w syntezie asymetrycznej jest przedmiotem większego zainteresowania dopiero od dwudziestu lat [30]. Homochiralne *N,N*-dibenzyl- α -aminoaldehydy **51** w reakcji z pochodną litową **22** dają allenowe aminoalkohole **52** z wysoką *anti*-selektyw-

nością (schemat 20, tab. 2) [31, 32]. Najlepszą diastereoselektywność (*de* ~ 80%) Hormuth i Reissig [32] obserwowali dla pochodnej *N,N*-dibenzylowej L-alaninalu **51c**.

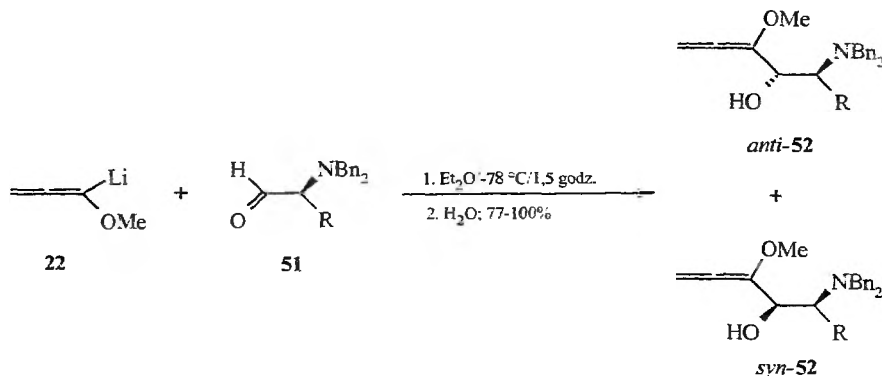
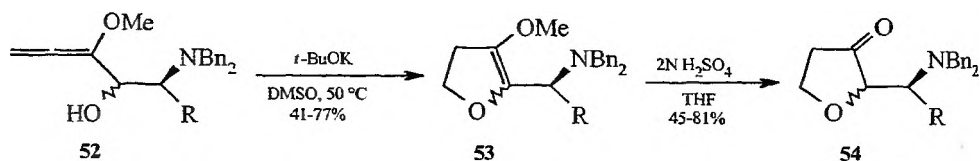


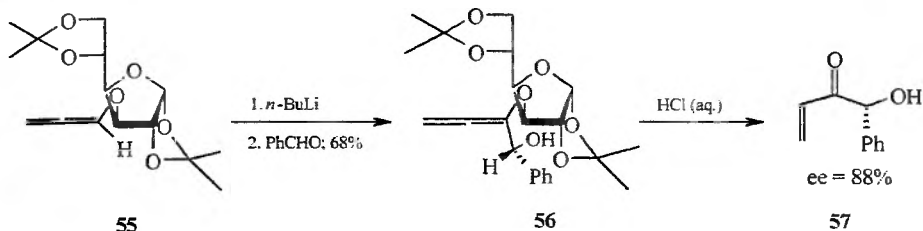
Tabela 2. Obserwowana diastereoselektywność dla pochodnej *N,N*-dibenzylowej L-alaninalu

51	R	<i>anti/syn</i> 52	51	R	<i>anti/syn</i> 52
a	H	—	c	Bn	89 : 11
b	Me	95 : 5	d	CH ₂ CHMe ₂	80 : 20

Alkohole **52** pod działaniem *t*-BuOK w DMSO przeprowadzono w pochodne 2,5-dihydro-3-metoksyfuranu **53**, które po hydrolizie dały odpowiednie 3(2*H*)-dihydrofuranony **54** (schemat 21) [32].

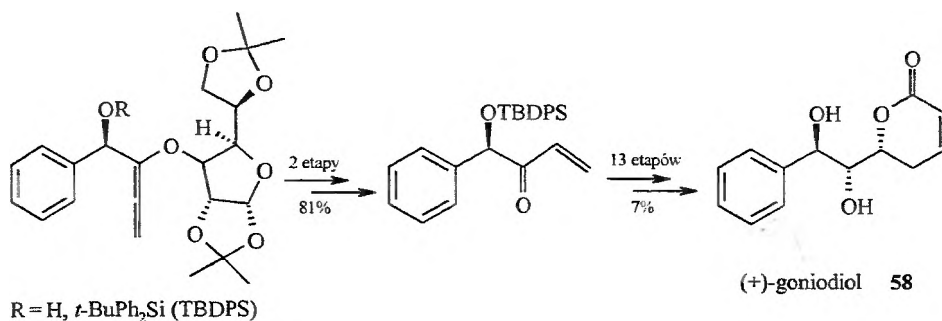


Enancjomerycznie wzbogacone α -hydroksyenony otrzymano w reakcji anionów generowanych z chiralnych alkoksyalienów z aldehydami [33]. Jako chiralne pomocniki wykorzystano pochodne monosacharydów, aminoalkohole i terpeny. Najlepszą diastereoselektywność (*de* 85%) osiągnięto w reakcji allenowej pochodnej D-glukofuranozy **55** z benzaldehydem. Enon **57** odłączono od chiralnego pomocnika w wyniku kwasowej hydrolizy fragmentu eteru winylowego **56** (schemat 22) [33].



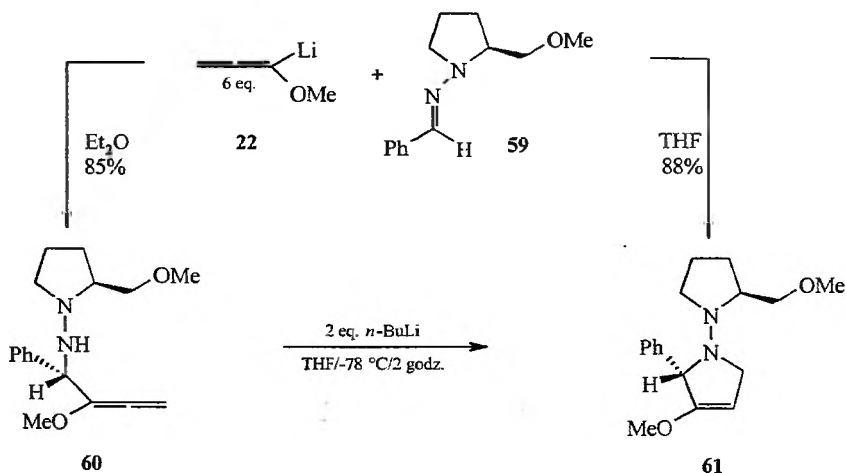
Schemat 22

Użyteczność tej metody została zilustrowana na przykładzie syntezy cytoto-
ksycznego styrylolaktonu, (+)-goniodiolu **58** (schemat 23) [34].



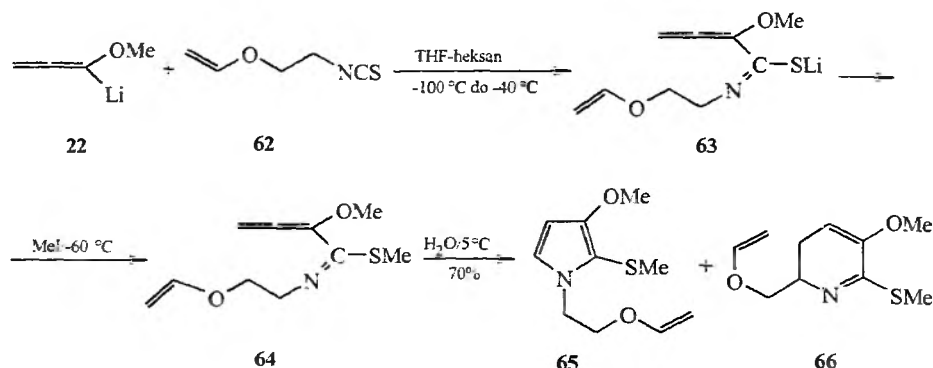
Schemat 23

Interesujące wyniki otrzymał ostatnio Goré ze wsp. [35]. Pochodna litowa
metoksyallenu **22** w reakcji z hydrazonem **59** daje w roztworze eterowym α -al-
lenuowy hydrazon **60**, natomiast w roztworze THF związek **60** ulega cyklizacji
do 3-metoksy-3-piroliny **61** (schemat 24). Oba związki otrzymano z *de* > 99%.



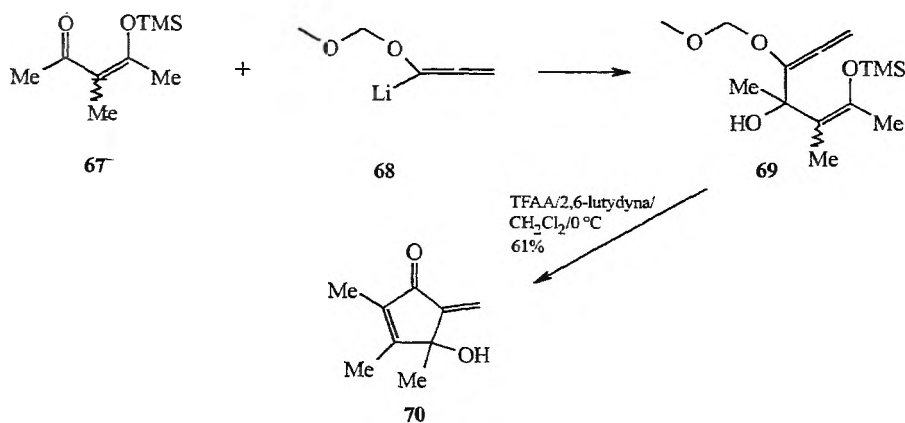
Schemat 24

Syntetycznie użyteczną metodą syntezy pirolu i dihydropirydyn jest proces rozpoczynający się reakcją alkoksyalenów z izotiocyanianami [36, 37]. Izotiocyanian 2-winyloksyetylowy **62** reaguje z litową pochodną metoksyalenu **22** z utworzeniem tiolanu **63**, który pod działaniem MeI zostaje przekształcony w reaktywny iminotioester **64**, spontanicznie cyklizujący do równomolowej mieszaniny pochodnej pirolu **65** i 5,6-dihydropirydyny **66** (schemat 25) [36].



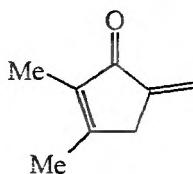
Schemat 25

Tius i wsp. [38] użyli siliłowanej pochodnej 3-metylopenta-2,4-dionu **67** w syntezie cyklopentenonu **70**. Enon **67** dodano do generowanego *in situ* allenolitu **68**. Uzyskany w ten sposób trzeciorzędowy alkohol **69** pod działaniem bezwodnika kwasu trifluorooctowego (TFAA) utworzył cyklopentenon **70** z dobrą wydajnością (schemat 26).



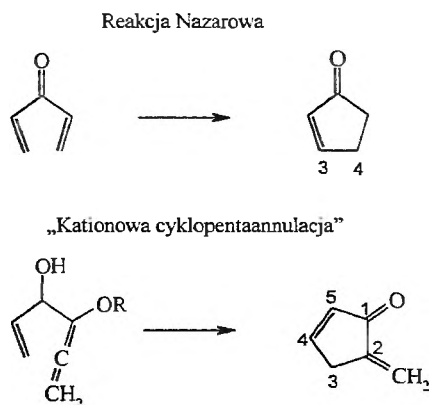
Schemat 26

W ten sam sposób ta sama grupa [39] otrzymała wcześniej metylenomycynę B **71** – aktywny antybiotyk wyizolowany ze *Streptomyces violaceouruber* No. 2416 [40].



metylenomycyna B 71

Opisany przykład można uważać za szczególny przypadek reakcji Nazarowa [41]. Podczas gdy w klasycznej reakcji Nazarowa pięciocłonowy pierścień powstaje z ketonu diwinylowego w wyniku utworzenia wiązania między atomami węgla C3 i C4, w omawianej reakcji wiązanie tworzy się między atomami C2-C3, a terminalne wiązanie podwójne allenu pojawia się w produkcie jako grupa *egzo*-metylenowa (schemat 27). Reakcję tę określa się jako „kationowa cyklopentaannulacja” [38, 39].



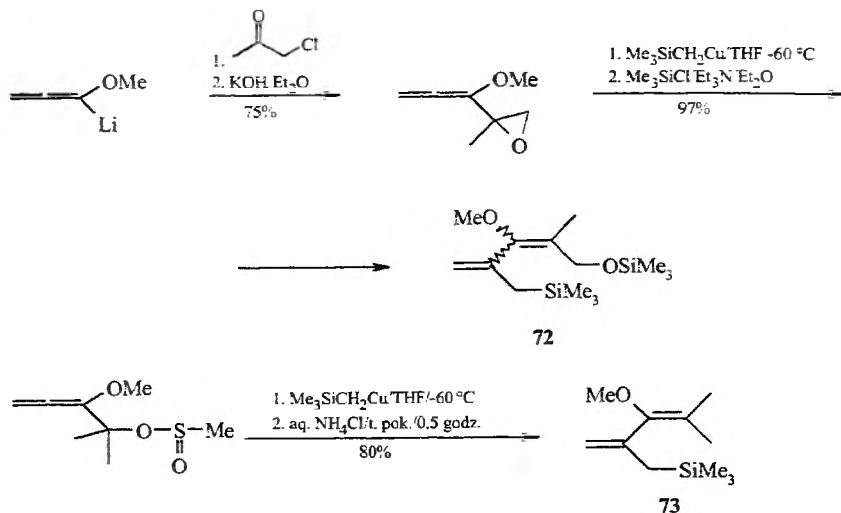
Schemat 27

2.2. REAKCJE ZE ZWIĄZKAMI METALOORGANICZNYMI

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono reakcjom alkoksyallenów ze związkami metaloorganicznymi. Badano reakcje ze związkami żelaza [42, 43], miedzi [9, 44, 45], cynku [46, 47], cyny [48, 49] i tytanu [50].

2.2.1. Związki miedzi

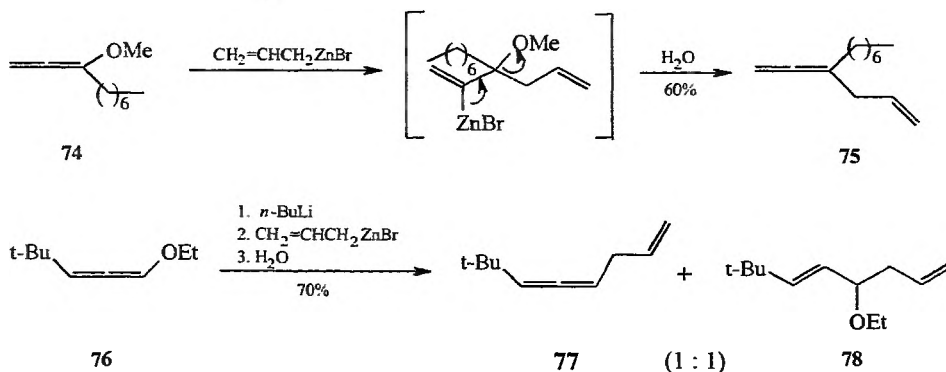
Podstawione allilosilany **72** i **73** można otrzymać w prosty sposób według procedury opracowanej przez Vermeera i Kleijna [45]. W obu syntezach wykorzystano [(trimetylosililo)metylo]miedź(I) i stwierdzono regiospecyficzną reakcję. W przypadku związku **72** nie określono konfiguracji tetrapodstawionego wiązania C=C (schemat 28).



Schemat 28

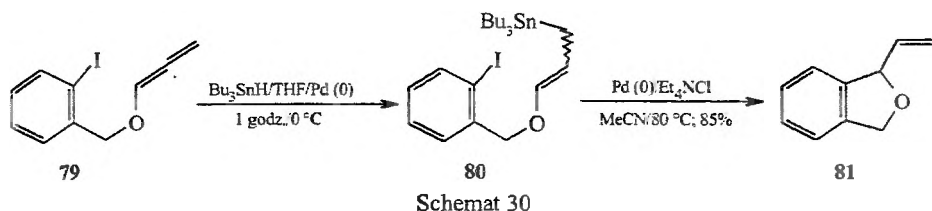
2.2.2. Związki cynku, cyny i tytanu

Regiospecyficzna addycja bromku allilocynku do 3-metoksy-1,2-dekadienu **74** zachodzi poprzez pośrednio tworzący się kompleks, który po β -eliminacji alkoholu cynku tworzy alliloallen **75**. Przemiana allenu **76** w tych samych warunkach prowadzi do powstania mieszaniny produktu allilowania **77** i eteru **78**, w stosunku 1:1 (schemat 29) [47].

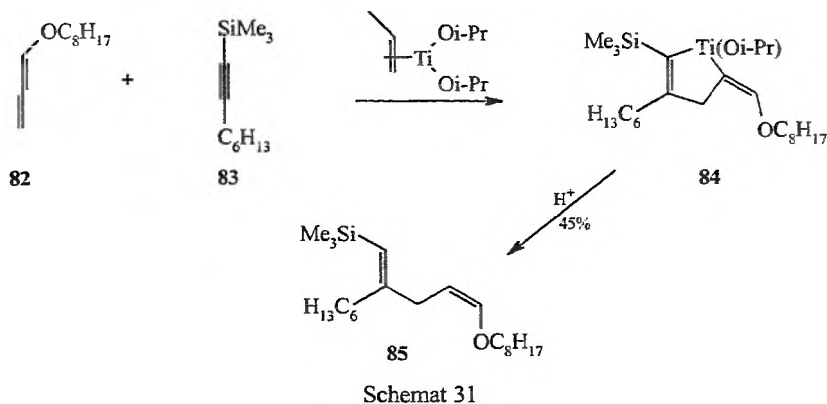


Schemat 29

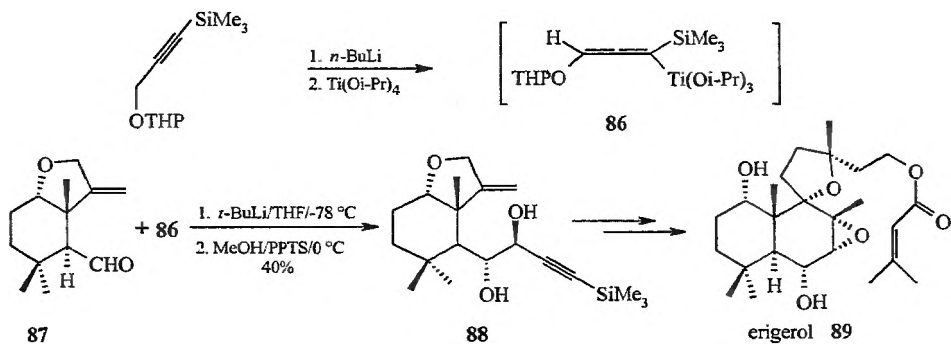
Grigg i Sansano [51] wykorzystali w syntezie pierścieni heterocyklicznych katalizowaną związkami palladu(0) reakcję przyłączenia Bu_3SnH do eterów allenylowoarylowych. W ten sposób wychodząc z eteru **79**, w dwuetapowym procesie obejmującym przyłączenie Bu_3SnH i cyklizację związku **80**, uzyskano 1-winylo-1,3-dihydroizobenzofuran **81** (schemat 30).



Sato i wsp. [52] wykorzystali kompleks tytanu (η^2 -propen)Ti(Oi-Pr)₂ w reakcji sprzęgania allenów z acetylenami lub allenów między sobą. Oktyloksyallen 82 w reakcji z acetylenem 83, w obecności kompleksu tytanu, tworzy cykliczny produkt 84, który po hydrolizie daje olefinę 85 o konfiguracji (*Z*) wiązania podwójnego przy podstawniku alkoksylowym (schemat 31). Niska wydajność produktu (45%) spowodowana była częściowym rozkładem allenu w obecności alkoholu tytanu.



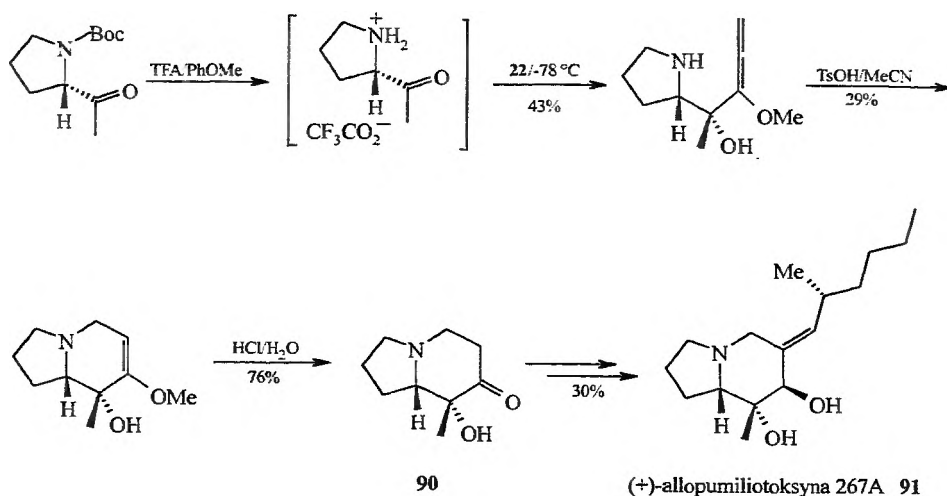
Kompleksy alkoksytitanu i alkoksyaleny zastosowano w syntezie erigerolu 89 [53]. Wychodząc z eteru tetrahydropiranylopropargilowego, otrzymano związek tytanu 86. W kolejnej reakcji allenylotytan 86 potraktowano aldehydem 87, otrzymując diol acetylenowy o konfiguracji *anti* 88, który następnie przeprowadzono w seskwiterpen 89 (schemat 32).



2.3. KWASOWA HYDROLIZA ALKOKSYALLENÓW

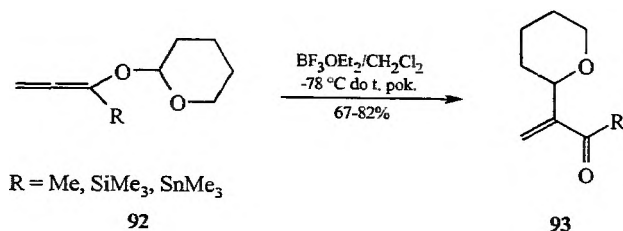
α,β -Nienasycone związki karbonylowe można otrzymać w prosty sposób z alkoksyalienów w warunkach kwasowej hydrolizy przy użyciu kwasu trifluoroctowego, rozcieńczonego kwasu siarkowego lub rozcieńczonego kwasu solnego [54]. W ten sposób, dokonując alkilowania alkoksyalienu, a następnie poddając hydrolizie addukt, można otrzymać odpowiednie enony.

Overman i wsp. [55] zrealizowali syntezę pochodnych oktahydroindolizydy metodą katalizowanej kwasem hydrolizy 1-hydroksyalkilowanych 1-metoksyalienów. (-)-Indolizydynon **90**, kluczowy związek w syntezie alkaloidu (+)-allopumiliotoksyny **267A** **91**, otrzymano w sekwencji reakcji przedstawionej na schemacie 33.



Schemat 33

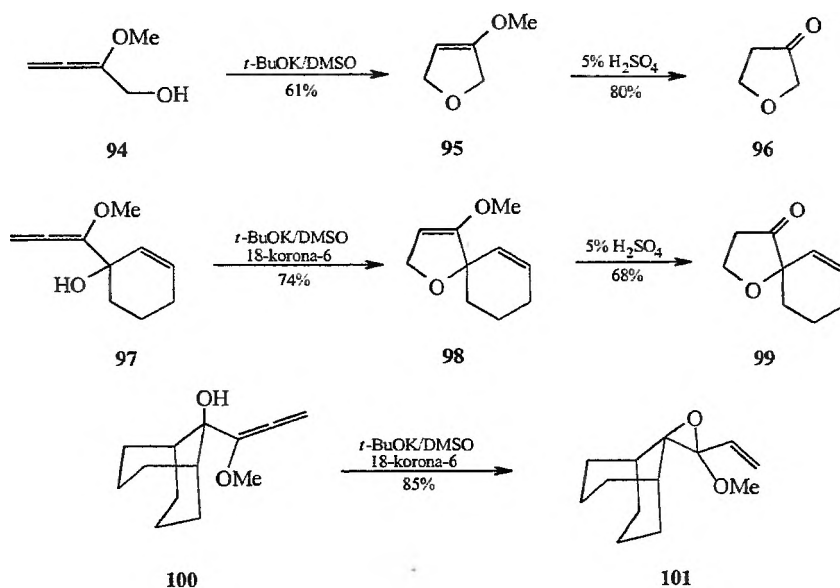
W 1990 r. opisano wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie 1,3-alkoksyalienów **92** katalizowane $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Produktami były uzyskane z dobrymi wydajnościami α,β -nienasycone związki karbonylowe **93** (schemat 34) [56].



Schemat 34

2.4. TWORZENIE 3-ALKOKSYDIHYDROFURANÓW I DIHYDRO-3(2H)-FURANONÓW

Interesujące zastosowanie mają 1-metoksy-1-hydroksyalkiloalleny. Zostały one wykorzystane w syntezie 3-alkoksy-2,5-dihydrofuranów [57–59]. Cyklizacja związku **94** i **97** pod działaniem *t*-BuOK lub *t*-BuOK/18-korona-6 prowadzi do 2,5-dihydrofuranów **95** i **98** (schemat 35) [57, 58]. Związek **100** w podobnych warunkach tworzy epoksyd **101** [59], który nie ulega przegrupowaniu do odpowiednich dihydrofuranów ani w warunkach cyklizacji, ani w warunkach termicznych. Reakcja tworzenia epoksydu **101** może być rozważana jako proces 3-*egzo*-trig, podczas gdy addycja części alkoholowej do terminalnej grupy metylenowej allenu z utworzeniem **95** i **98** jest procesem 5-*endo*-trig. Zgodnie z regułami Baldwina [60] proces 3-*egzo*-trig jest dozwolony, podczas gdy 5-*endo*-trig jest wzbroniony. Biorąc pod uwagę przeciwwskazania wynikające z reguł Baldwina, Magnus i Albaugh-Robertson [59] zaproponowali dla cyklizacji, która prowadzi do pochodnych dihydrofuranu, mechanizm przebiegający z przeniesieniem jednego elektronu (*single electron-transfer*). Ten sam mechanizm można zaproponować dla innych procesów 5-*endo*-trig przedstawionych na schematach 21 i 24.



Schemat 35

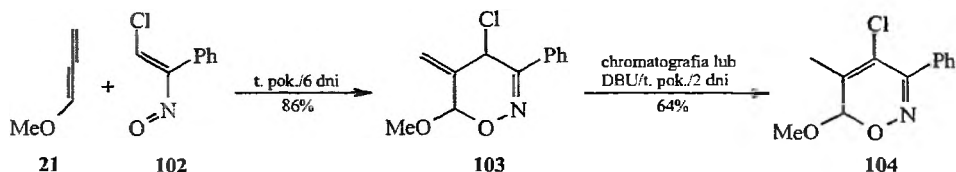
3-Alkoksydihydrofurany **95** i **98** pod wpływem rozcieńczonego kwasu siarkowego tworzą dihydro-3(2H)-furanony **96** i **99** z wysokimi wydajnościami (schemat 35) [57, 58].

2.5. REAKCJE CYKLOADDYCJI

2.5.1. [4+2]Cykloaddycja. Reakcja Dielsa–Aldera

Reakcja [4+2]cykloaddycji zachodzi zwykle z wysoką wydajnością, gdy dienofil ma grupę elektroakceptorową, a dien elektronodonorową. Dien zachowuje się wówczas jak odczynnik nukleofilowy, a dienofil jak elektrofilowy. Znane są również przykłady reakcji dienowych, w których charakter elektronowy dienu i dienofilu jest odwrócony. W wypadku eterów enoli, a więc i alkoksyalienów, nukleofilowy alken ulega reakcji [4+2]cykloaddycji z elektrofilowymi dienami, dając cykliczne addukty.

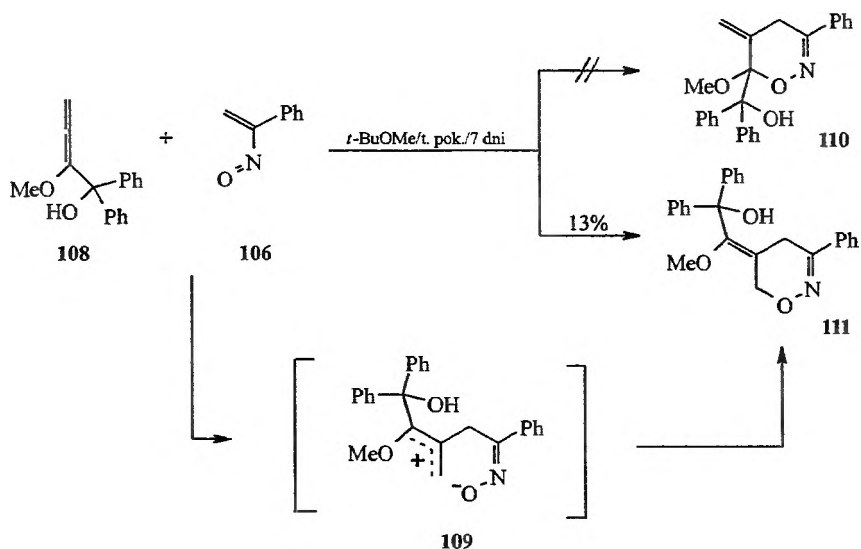
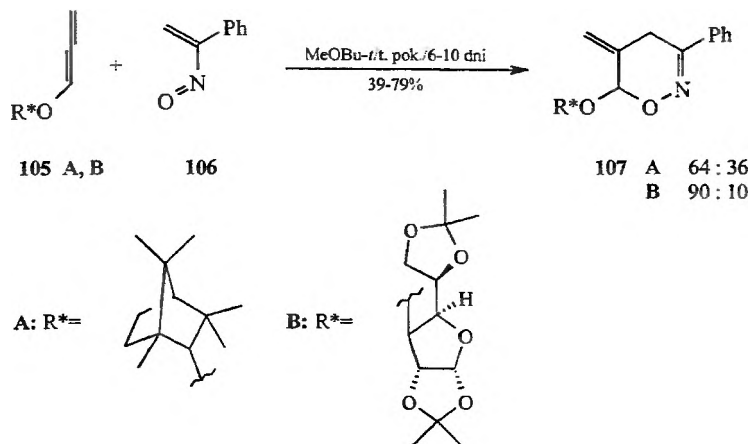
Heterodienowa [4+2]cykloaddycja zachodząca z udziałem alkoksyalienów została wykorzystana w syntezie 5,6-dihydro-4*H*-1,2-oksazyn [61] i 3,6-dihydro-2*H*-1,2-oksazyn [62]. Przykładem może być synteza 1,2-oksazyny **103**, z egzocyklicznym wiązaniem podwójnym, z 2-chloro-1-nitrozo-1-fenyletenu **102** i 1-metoksyalenu **21** [61]. Reakcja przebiega z dobrą wydajnością i prowadzi do utworzenia mieszaniny izomerów w stosunku ok. 83:17 (schemat 36). Pod działaniem DBU następuje migracja wiązania podwójnego w związku **103**, w wyniku której powstaje 4-chloro-4*H*-1,2-oksazyna **104** [61].



Schemat 36

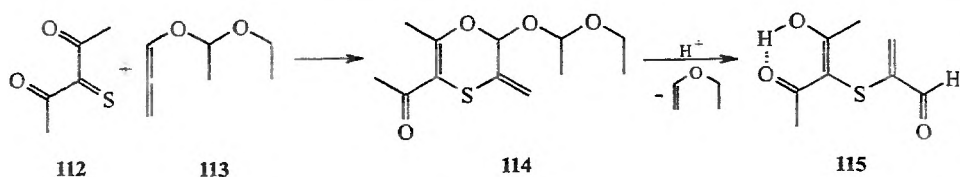
Reissig i wsp. [63, 64] wykazali, że możliwe jest uzyskanie dobrych indukcji asymetrycznych w reakcjach cykloaddycji przebiegających z udziałem chiralnych eterów **105A, B** i nitrozoolefiny **106** (schemat 37). Etery allenowe **105A, B** są łatwo dostępne z odpowiednich eterów propargilowych [63]. Najlepszą wydajność i diastereoselektywność otrzymano dla pochodnych D-glukofuranozy **105B** [63, 64].

Odmianą regiochemię [4+2]cykloaddycji obserwowano w reakcji sterycznie zatłoczonego allenu **108** z α -nitrozostyrenem **106** (schemat 38) [65]. W mieszaninie poreakcyjnej nie stwierdzono obecności 1,2-oksazyny **110** podstawionej w pozycji C-6 grupą metoksyłową, ale związek **111**. Tworzenie związku **111** autorzy tłumaczą dwuetapowym mechanizmem cykloaddycji. W pierwszym etapie następuje elektrofilowy atak heterodienu **106** na centralny allenowy atom węgla w związku **108**. O kierunku zamknięcia pierścienia [1,6] decyduje rozkład ładunku w mezomerycznym związku przejściowym **109** i względy steryczne, które w wypadku addycji do **108** umożliwiają zamknięcie pierścienia sześciocząłowego jedynie do terminalnego atomu węgla [65].



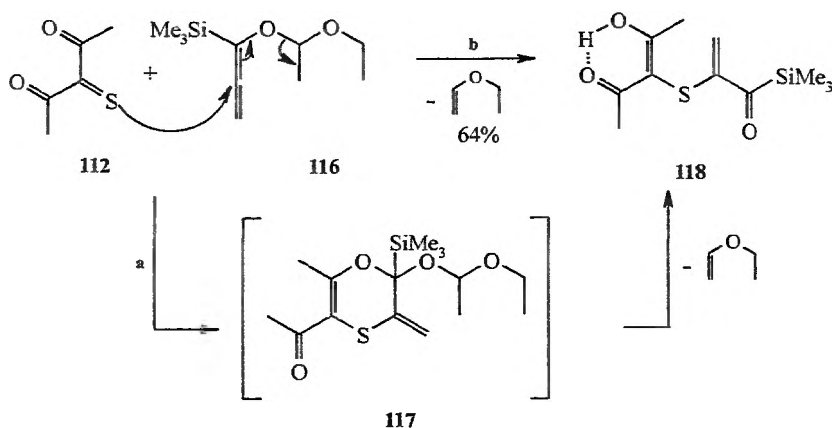
Opisana przez Menichettiego i wsp. [66] reakcja α,α' -dioksytonu **112** z allenem **113** prowadzi do powstania cykloadduktu **114** (mieszanka diastereoizomerów w stosunku 4:1) z wydajnością wynoszącą 42%. Związek **114** w warunkach kwaśnych łatwo ulega eliminacji cząsteczki eteru etylowinyloвого z utworzeniem α,β -nienasyconego aldehydu **115** (schemat 39).

W wypadku gdy tion **112** reaguje z allenem **116** zawierającym grupę trimetylosililową, jako jedyny produkt tworzy się α,β -nienasycony tioacylosilan **118** [66]. Autorzy proponują dwa mechanizmy. W pierwszym, produkt końcowy powstaje w wyniku bardzo szybkiego rozkładu tworzącego się [4+2]cykloadduktu



Schemat 39

117 (schemat 40, droga a). Mechanizm ten dobrze koresponduje z sekwencją reakcji przedstawioną na schemacie 38. W drugim, związek **118** powstaje w wyniku elektrofilowego ataku atomu siarki grupy tiokarbonylowej na allenowy atom węgla w związku **116** (schemat 40, droga b).



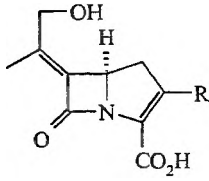
Schemat 40

2.5.2. [2+2]Cykloaddycja

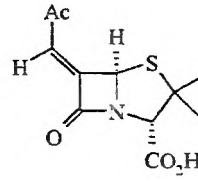
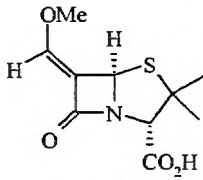
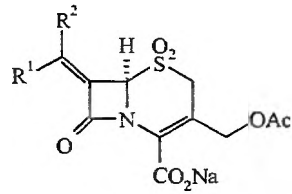
Wiele nowo odkrytych antybiotyków wykazuje wysoką aktywność antybakteryjną i wysoką aktywność jako inhibitory β -laktamaz. Do tej klasy związków, nazywanych antybiotykami β -laktamowymi typu „enowego”, należą: asparenomyliny A **119**, B **120**, C **121**, 6643-X **122** [67]; Ro 15-1903 **123** [68], kwas 6-[(Z)-metoksymetyleno]-penicylanowy **124** [69] i cefemy **125** [70] (rys. 2).

Opisana przez Buynaka i wsp. [71] [2+2]cykloaddycja izocyjanianu chlorosulfonylowego (CSI) do 1-acetoksy-3-metylo-1,2-butadienu **126** prowadzi do 3-(1'-metyloetylideno)-4-acetoksy-azetydyn-2-onu **127** (schemat 41), który został wykorzystany w syntezie (\pm)-asparenomyliny C [72]. Istotnym mankamentem reakcji była jej niska wydajność spowodowana dużą nietrwałością [2+2]cykloadduktu.

Ta sama grupa wykorzystała [2+2]cykloaddycję izocyjanianu chlorosulfonylowego do allenów w syntezie bicyklicznych β -laktamów [73]. Addycja CSI do siarczku **128** daje azetydyn-2-on **129** z grupą alkilidenową w pozycji C-3, który został następnie przekształcony w prosty sposób w β -laktam **130** (schemat 42).

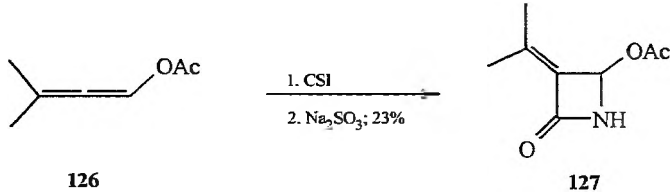


Asparenomycyna A; R = SOCH=CHNHAc **119**
 Asparenomycyna B; R = SOCH₂CH₂NHAc **120**
 Asparenomycyna C; R = SCH=CHNHAc **121**
 6643-X; R = SCH₂CH₂NHAc **122**

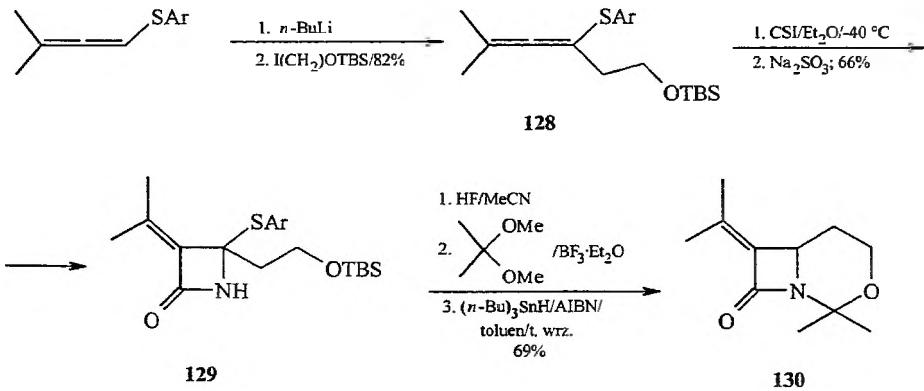
**123****124****125**

R¹, R² = H, Halogen, Alkil, Aryl,
 CO₂ *t*-Bu, CHO, COCH₃

Rys. 2. Antybiotyki β-laktamowe typu „enowego”



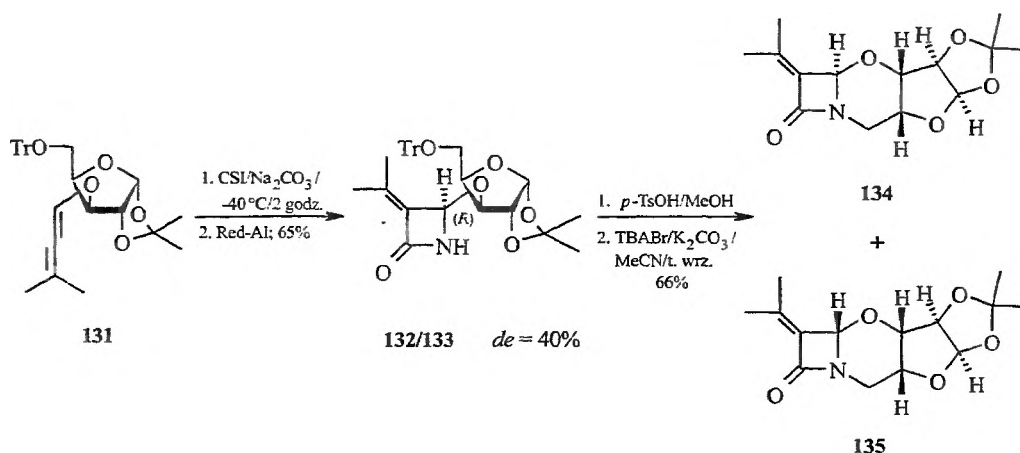
Schemat 41



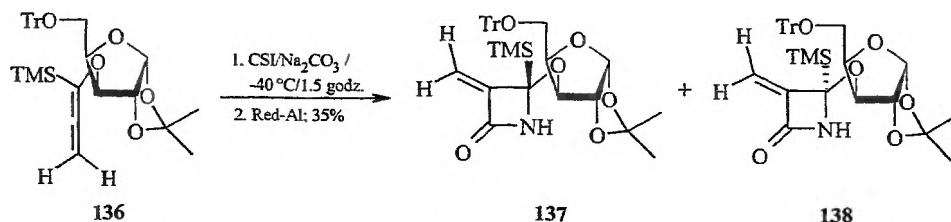
Schemat 42

Interesujące właściwości enowych β -laktamów oraz prace zespołu Buynaka [70–73] zainspirowały w naszym zespole badania nad syntezą 5-oksacefamów z funkcją α -alkilidenową. Istotną motywacją podjęcia tej tematyki była również możliwość przemiany fragmentu egzo-alkilidenowego w inne podstawniki występujące w wielu aktywnych antybiotykach lub inhibitorach β -laktamaz [74].

[2+2]Cykloaddycja CSI do alkoksyalenu **131** daje mieszaninę dwóch azetydyn-2-onów **132/133**, w proporcji ok. 2,5 : 1 [26]. Główny diastereomer ma konfigurację (*R*) przy atomie węgla C-4' pierścienia azetydyn-2-onu. Drogą wewnątrzcząsteczkowego alkilowania β -laktamowego atomu azotu, związki **132/133** zostały przekształcone w 5-oksacefamy **134** i **135** (schemat 43), które umożliwiły jednoznaczne przypisanie konfiguracyjne.



W wyniku [2+2]cykloaddycji CSI do α -silylowanego alkoksyalenu **136** otrzymano mieszaninę diastereomerycznych 4-alkoksy-4-sililoazetydyn-2-onów **137** i **138** w proporcji ok. 18:1 (*de* 89%) (schemat 44) [26].

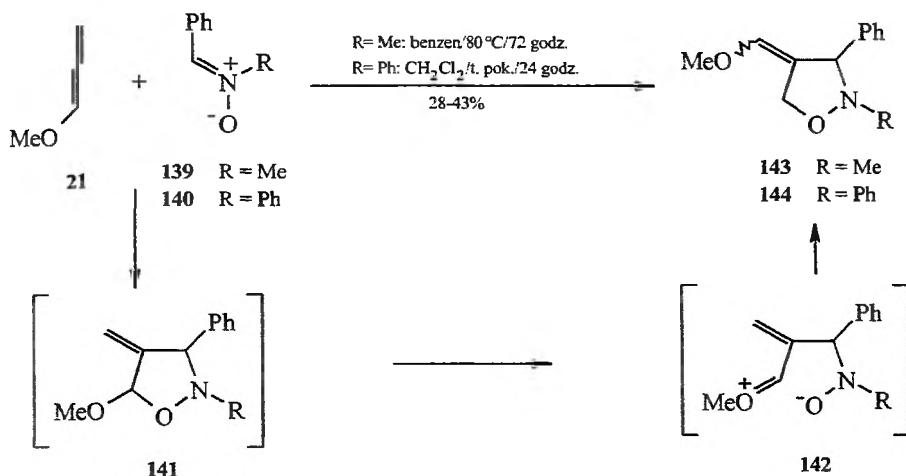


Konfiguracja absolutna na nowo generowanym centrum stereogenicznym C-4' w związkach **132/133**, **137** i **138** została ustalona za pomocą badań dyfraktometrycznych, pomiarów dichroizmu kołowego (CD) oraz techniką ^1H NMR [26].

Zaproponowano stereochemiczny model stanu przejściowego [2+2]cykloaddycji CSI do alkoksyalenów 3-*O*-pochodnych α -D-ksylofuranozy, który zakłada *s-cis* konformację fragmentu eteru winylowego [26]. Przyjęty model tłumaczy fakty doświadczalne i umożliwia zaplanowanie syntezy w taki sposób, aby uzyskiwać pełną kontrolę stereochemiczną etapu cykloaddycji.

2.5.3. (1,3)-Dipolarna cykloaddycja

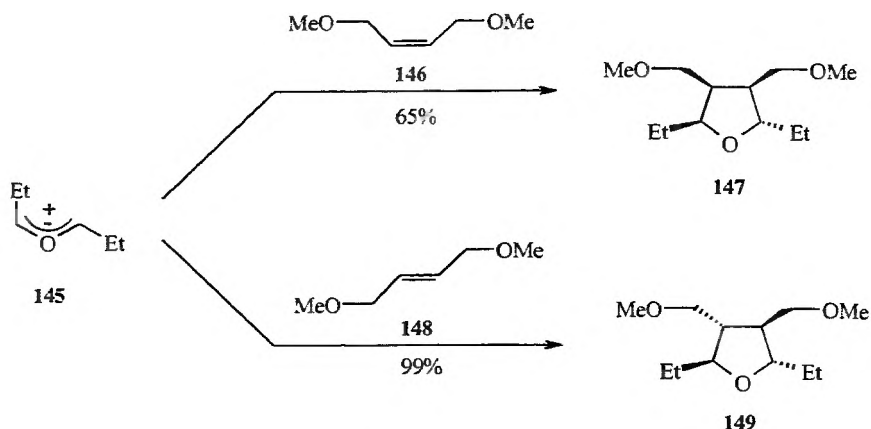
Padwa i wsp. [75] wykorzystali cykloaddycję nitronów **139** i **140** do metoksyalenu **21** w syntezie izoksazolidyn **143** i **144**. Zdaniem autorów, produktem kinetycznym jest związek **141**, który ulega przegrupowaniu do związków **143** i **144** przez dwubiegunową formę **142** (schemat 45).



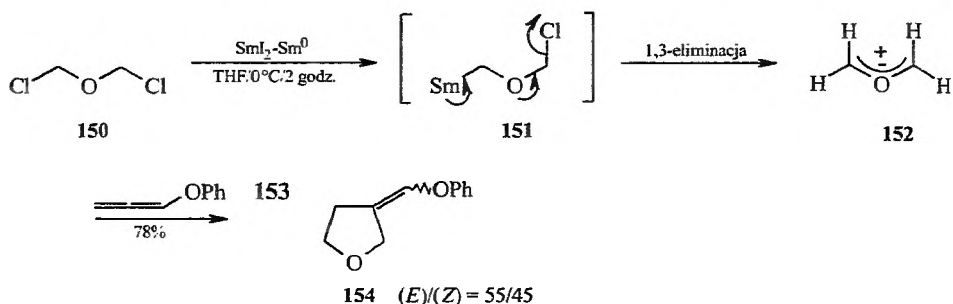
Schemat 45

Węglowe dipolarofile, alkeny, aleny i alkiny reagują z niestabilizowanymi ylidami karbonyłowymi z utworzeniem odpowiednich cykloadduktów: tetrahydrofuranów i dihydrofuranów [76, 77]. Udowodniono, że (1,3)-dipolarna cykloaddycja przebiega stereospecyficznie z zachowaniem konfiguracji podwójnego wiązania węgiel-węgiel dipolarofila [76, 77]. Dipolarofil **146** o konfiguracji (*Z*) w wyniku addycji ylidu karbonyłowego **145** tworzy wyłącznie *cis*-3,4-dipodstawiony tetrahydrofuran **147**, podczas gdy dipolarofil **148** o konfiguracji (*E*) daje wyłącznie *trans* podstawiony produkt **149** (schemat 46) [77]. Użycie podstawionych i stereochemicznie zdefiniowanych substratów pozwala uzyskać z góry założone produkty.

W 1996 r. opisano „szczególne właściwości” ylidów karbonyłowych generowanych z łatwo dostępnych eterów bis(chloroalkilowych) w obecności układu $\text{SmI}_2\text{-Sm}^0$ (schemat 47) [76]. Ylidy tego typu zaliczane są do 1,3-dipoli o strukturze allilowej [78]. Eter bis(chlorometylowy) **150** pod działaniem $\text{SmI}_2\text{-Sm}^0$



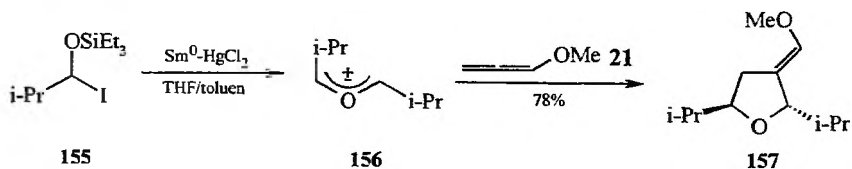
Schemat 46



Schemat 47

tworzy ylid **152**, który w reakcji z 1-fenoksyallenem **153** daje tetrahydrofuran **154**. Postulowany mechanizm zakłada, że samar redukuje eter chlorometylowy **150** z utworzeniem (chlorometoksy)metylosamaru **151**, który po 1,3-eliminacji samaru, a następnie atomu chloru tworzy ylid karbonylowy **152** (schemat 47) [76, 79].

Z kolei cykloaddycja 1-metoksyallenu **21** do niestabilizowanego ylidu karbonylowego **156** generowanego z eteru **155** metalicznym samarem, pozwala uzyskać 2,3,5-tripodstawiony tetrahydrofuran **157** z wysoką wydajnością (schemat 48) [77].

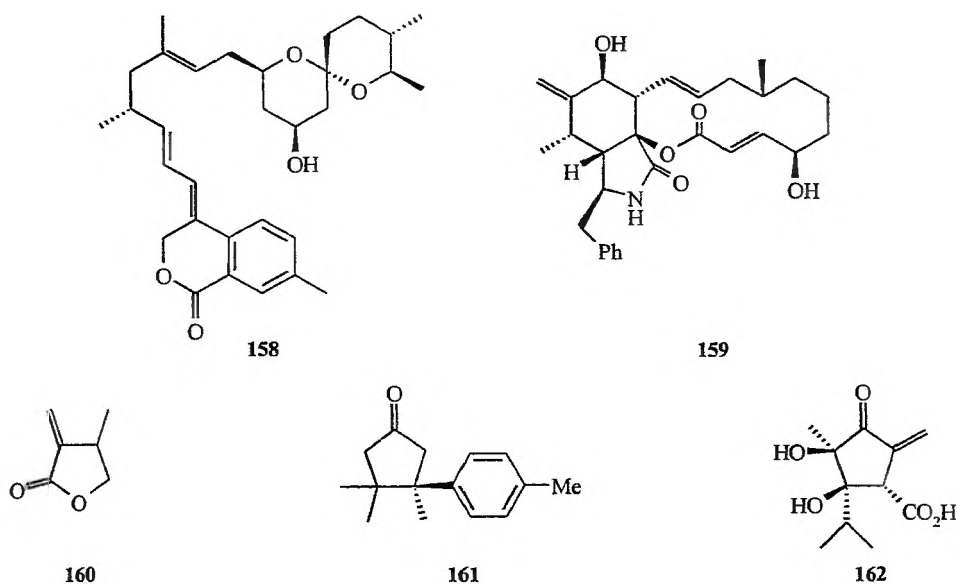


Schemat 48

2.6. ZASTOSOWANIE ALKOKSYALLENÓW W SYNTEZIE PRODUKTÓW NATURALNYCH

Interesujące możliwości wykorzystania prostych alkoksyalenów w syntezie organicznej zaowocowały opracowaniem licznych syntez produktów naturalnych i innych biologicznie ważnych połączeń. Większość z tych syntez wykorzystuje alkoksyaleny jako materiał wyjściowy, lecz znane są również syntezы, w których etery allenowe powstają na jednym z kluczowych etapów.

Do najbardziej znanych syntez produktów naturalnych wykorzystujących alkoksyaleny należą m.in.: (+)-goniodiol **58** [34], metylenomycyna B **71** [39], erigerol **89** [53], (+)-allopumiliotoksyna 267A **91** [55], lakramina A **158** [80], cytochalastyna B **159** [81], γ -butyrolakton **160** [82], (+)- β -kuparenon **161** [83] oraz (\pm)-ksantocydyna **162** [84] (rys. 3). Syntezы pierwszych czterech związków opisano wcześniej przy okazji prezentowania sposobu otrzymywania i właściwości alkoksyalenów. Kolejne dwa przykłady, syntezę γ -butyrolaktanu **160** i (+)- β -kuparenonu **161**, opisano poniżej.

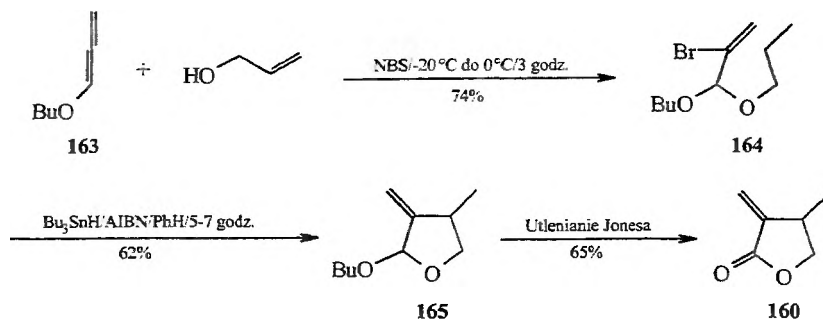


Rys. 3. Związki naturalne uzyskane z udziałem alkoksyalenów

2.6.1. Synteza α -metyleno- γ -butyrolaktanu

Pierwszą efektywną i prostą syntezę γ -butyrolaktanu **160** z alkoksyalenu **163** opracowano w 1984 r. [82]. Wyjściowy bromoacetal **164** przygotowano w reakcji 1-butoksyalenu **163** z nadmiarem alkoholu allilowego w obecności *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego. Wygenerowanie z bromoacetanu **164**, pod działaniem wodoru tri-*n*-butylowy i AIBN, rodnika winylowego prowadziło do

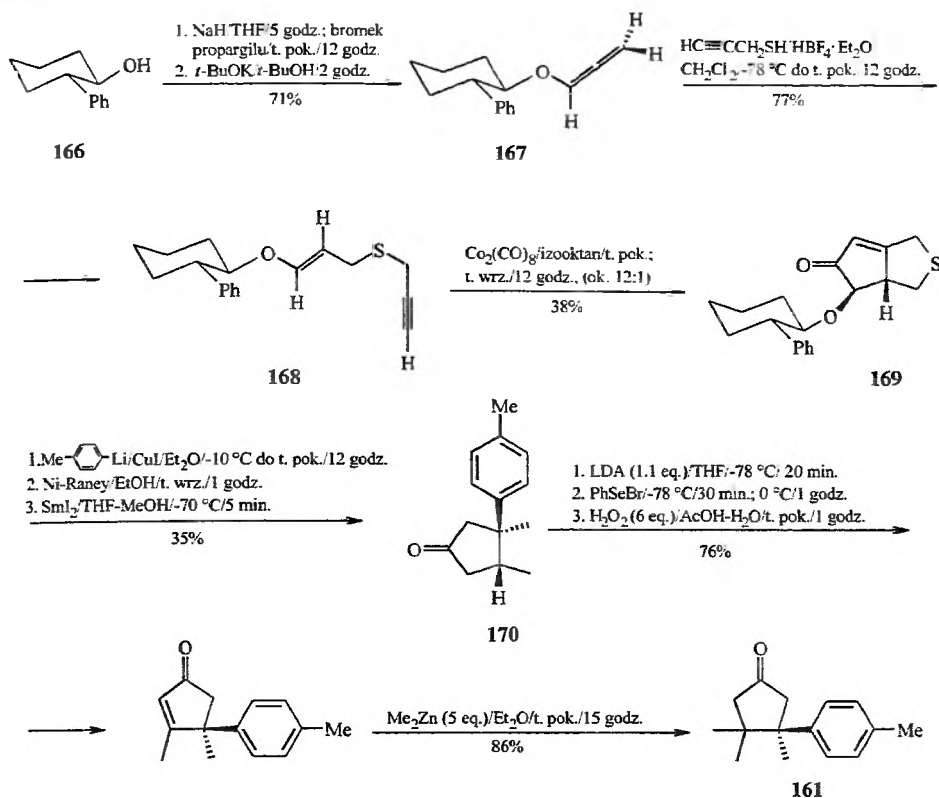
zamknięcia pierścienia i utworzenia pierścienia tetrahydrofuranu **165**. Utlenienie cyklicznego acetalu **165** odczynnikami Jonesa zachodziło z dobrą wydajnością i prowadziło do α -metyleno- γ -butyrolaktonu **160** (schemat 49).



Dowodem na użyteczność tego sposobu postępowania są syntezy mono- i bicyklicznych α -metyleno- γ -butyrolaktonów wykonane przez Dulcère'a i wsp. [85].

2.6.2. Synteza (+)- β -kuparenonu

Odkryta 26 lat temu reakcja Pausena–Khanda [86, 87], dzięki swej prostocie i dostępności substratów wyjściowych jest jedną z najdogodniejszych metod otrzymywania cyklopentenonów i bicyklicznych enonów, będących cennymi związkami w syntezie licznych produktów naturalnych, a także ich syntetycznych analogów. Ostatnio reakcja ta została z powodzeniem wykorzystana przez grupę Pericàs [83] w syntezie (+)- β -kuparenonu **161**. Łatwy do otrzymania z enancjomerycznie czystego (–)-(1*R*,2*S*)-2-fenylocykloheksanolu **166** 1-alkoksyallen **167** poddano katalizowanej $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ reakcji z 2-propyniolem. Uzyskany w ten sposób (*E*)-1-alkoksy-4-tiohepten-6-yn **168** w warunkach Pausena–Khanda ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /izooktan/t. pok./30 min.; t. wrz./2,5 godz.) przekształcono w układ bicyklicznego enonu **169**, otrzymując mieszaninę produktów w stosunku ok. 12 : 1. Kolejne przejścia, które wykonano na mieszaninie, obejmowały: sprzężoną addycję związku miedziorganicznego, promowaną niklem Raneya przemianę 7-tiobicyklo[3.3.0]okta-nonu **169** w odpowiedni cyklopentanon i reduktywne usunięcie chiralnego pomocnika układem $\text{SmI}_2\text{-MeOH}$. Uzyskany w ten sposób związek **170** poddano dalszym przemianom, które prowadziły do wprowadzenia kolejnej grupy metylowej i do uzyskania (+)- β -kuparenonu **180** (schemat 50) [83].

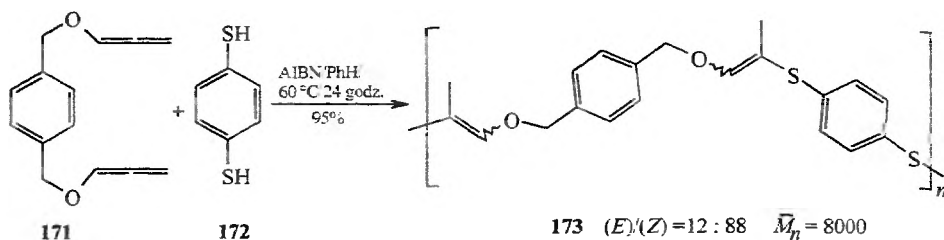


Schemat 50

2.7. REAKCJE POLIMERYZACJI

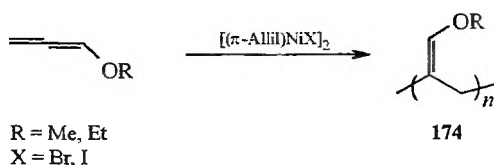
Cząsteczki allenów zawierające skumulowane wiązanie podwójne C=C są reaktywnymi monomerami winylowymi. Dzięki temu są atrakcyjnym materiałem wyjściowym w wielu procesach polimeryzacji. Mogą być przekształcone m.in. w reakcjach selektywnej polimeryzacji jednego lub obu wiązań podwójnych w polimery mające grupę egzometylenową [88]. Alkoksyaleny można wykorzystać w polimeryzacji wolnorodnikowej [89], kationowej [90] lub koordynacyjnej [91, 92]. Znane są także przykłady spontanicznej polimeryzacji [93] i poliaddycji [94].

Wolnorodnikowa polimeryzacja 1,4-benzenoditiolu **172** z 1,4-bis(allenoksy)ksylilenem **171** prowadzi do powstania niskocząsteczkowego polimeru **173** (schemat 51) [89]. Grupy tiolowe ulegają selektywnej addycji do terminalnych wiązań podwójnych grup allenoksylowych z utworzeniem polimeru zawierającego dwa reaktywne wiązania podwójne w łańcuchu głównym i grupy metylowe w łańcuchu bocznym. Polimery te pod wpływem kwasów Lewisa ulegają szybkiemu usieciowaniu.



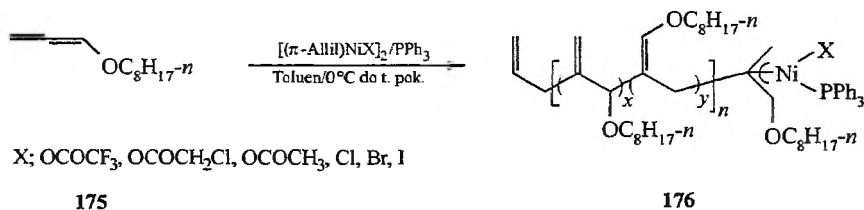
Schemat 51

Polimeryzacja koordynacyjna niektórych pochodnych allenowych prowadzi do polimerów o interesującej strukturze. W przypadku allenów podstawionych grupą alkilową polimeryzacja przy udziale związków Ni(0) (np. $[(\pi\text{-allil})\text{NiBr}]_2$) daje bezbarwne, krystaliczne polimery, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych [95]. W obecności tego samego katalizatora niektóre proste alkoksyaleny tworzą krystaliczne, nierozpuszczalne polimery **174** (schemat 52) [96].



Schemat 52

Polimeryzacja koordynacyjna (*n*-oktyloksy)allenu **175** zachodzi przy udziale π -alliloniklu mającego różne anionowe ligandy i prowadzi do powstania polimeru **176** o strukturze przedstawionej poniżej (schemat 53) [92].

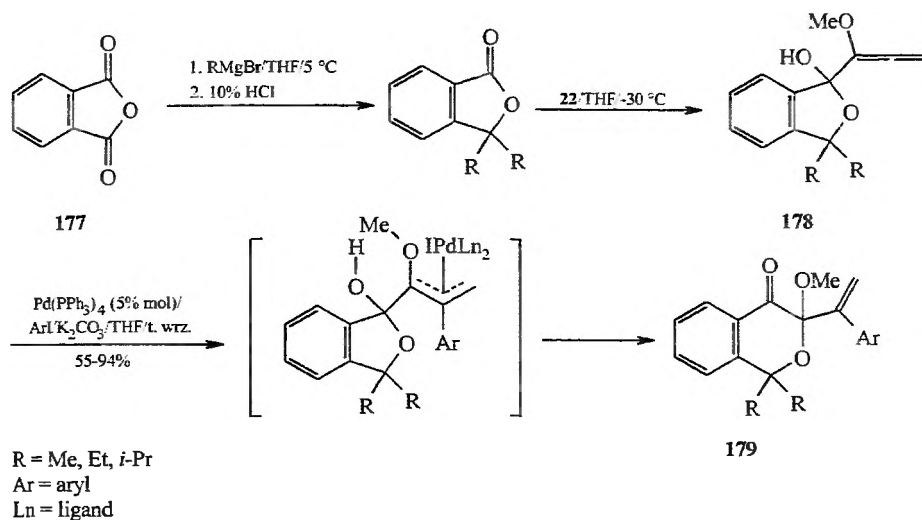


Schemat 53

Charakter ligandów wywiera zasadniczy wpływ na proces polimeryzacji. Grupy elektroakceptorowe dają związki, które prowadzą do powstania polimerów o dobrze zdefiniowanym ciężarze cząsteczkowym, mieszczącym się w wąskim zakresie ($M_w/M_n < 1,1$). W przypadku gdy grupy elektroakceptorowe są nieobecne, powstają produkty oligomeryczne [92].

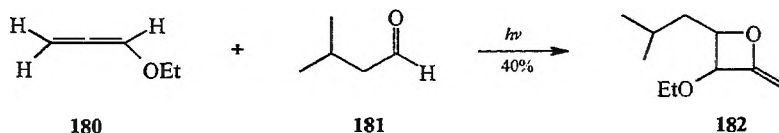
2.8. INNE ZASTOSOWANIA SYNTETYCZNE ALKOKSYALLENÓW

Spośród wielu zastosowań eterów allenowych na uwagę zasługuje prosta, czteroetapowa synteza pochodnych 4-izochromanonu **179** (schemat 54) [97]. W syntezie tej kluczowym związkiem jest 1-hydroksy-1-metoksyallenilo-3,3-dialkiloftalan **178** powstający w dwóch etapach z bezwodnika ftalowego **177**. Katalizowana związkami palladu [np. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] reakcja ekspansji pierścienia w allenie **178** prowadzi do pochodnych 4-izochromanonu **179** z wysokimi wydajnościami.



Schemat 54

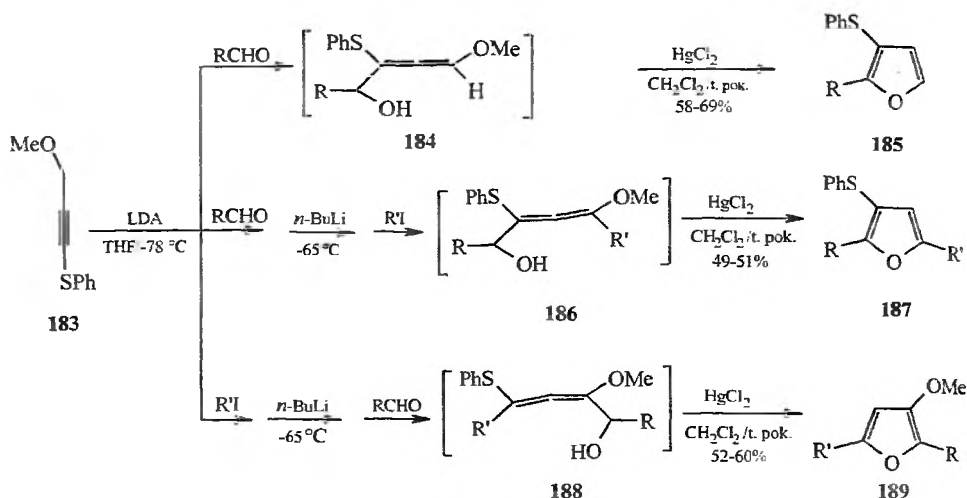
Wiele uwagi poświęcono badaniu reakcji Paterno-Büchi między prostymi aldehydami alifatycznymi i podstawionymi allenami [98]. Fotochemiczna [2+2]cykloaddycja eteru enolu **180** do aldehydu izowalerianowego **181** daje z dobrą wydajnością związek **182**, który jest mieszaniną diastereomerów w proporcjach 2:1 (schemat 55) [98].



Schemat 55

Ostatnio przedstawiono interesujące metody syntezy podstawionych tiofenów [99], furanów [100] i pirolu [101]. Otrzymane z 3-metoksy-1-fenyltio-1-propynu **183** i odpowiednich aldehydów połączenia allenowe **184**, **186** i **188**,

pod działaniem HgCl_2 ulegają eliminacji z utworzeniem odpowiednich furanów 185, 187 i 189 (schemat 56) [100].



Schemat 56

Przedstawione w niniejszym przeglądzie syntezy nie wyczerpują wszystkich znanych, zarówno z udziałem prostych, jak i chiralnych alkoksyallenów. Zamierzaliśmy, przede wszystkim, pokazać możliwości wykorzystania alkoksyallenów w syntezie organicznej i zademonstrować, iż użycie alkoksyallenów i ich pochodnych pozwala w wielu przypadkach uzyskać w prosty sposób związki, które trudno otrzymać innymi metodami.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim., 1951, 21, 1462.
- [2] R. Zimmer, Synthesis, 1993, 165.
- [3] H.F. Schuster, G.M. Copola, *Allenes in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York 1984.
- [4] J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1955, 74, 271.
- [5] L.F. Hatch, H.D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1798.
- [6] T.L. Jacobs, S. Hoff, J. Org. Chem., 1968, 33, 2986.
- [7] J.F.H. Braams, P.P. Montijn, H.J.T. Bos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1972, 91, 700.
- [8] G. Tadema, P. Vermeer, J. Meijer, L. Brandsma, *ibid.*, 1976, 95, 66.
- [9] I. Marek, A. Alexakis, P. Mangeney, J.F. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., 1992, 129, 171.
- [10] M. Julia, B. Badet, *ibid.*, 1975, 1363.
- [11] A.L. Klebanski, D.M. Krasinska, Zh. Obshch. Khim., 1958, 28, 2061.
- [12] R. Mantione, Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 4514; T. Yokozawa, E. Sato, T. Endo, Chem. Lett., 1991, 5, 823; J.-P. Dulcère, J. Crandall, R. Faure, M. Santelli, V. Agati, M.N. Mihoubi, J. Org.

- Chem., 1993, **58**, 5702; J.H. Van Boom, P.P. Montijn, L. Brandsma, J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1965, **84**, 31.
- [13] R. Zimmer, F.A. Khan, *J. Prakt. Chem.*, 1996, **338**, 92.
- [14] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, 1955, **596**, 1.
- [15] F.J. Weiberth, S.S. Hall, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 5308.
- [16] S. Hoff, L. Brandsma, J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1968, **87**, 916.
- [17] M. Huché, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1978, 313.
- [18] P. Rochet, J.-M. Vatéle, J. Goré, *Synthesis*, 1994, 795; A. Hausherr, B. Orschel, S. Scherer, H.-U. Reissig, *ibid.*, 2000, 1377.
- [19] S. Hoff, L. Brandsma, J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1968, **87**, 1179.
- [20] R. Mantione, Y. Leroux, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **31**, 5.
- [21] R. Mantione, Y. Leroux, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 593.
- [22] H.D. Verkruisje, W. Verboom, P.E. von Rijn, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **232**, C1.
- [23] Y. Leroux, C. Roman, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2585.
- [24] H.J. Reich, M.J. Kelly, R.E. Olson, R.C. Holtan, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 949.
- [25] R. Łysek, P. Krajewski, Z. Urbańczyk-Lipkowska, B. Furman, Z. Kałuża, L. Kozerski, M. Chmielewski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2000, 61.
- [26] R. Łysek, B. Furman, Z. Kałuża, J. Frelek, K. Suwińska, Z. Urbańczyk-Lipkowska, M. Chmielewski, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, **11**, 3131.
- [27] D.P.G. Hamon, V.C. Trenerry, *Austr. J. Chem.*, 1980, **33**, 809.
- [28] R. W. Hoffmann, U. Bressel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1967, **6**, 808.
- [29] R. W. Saalfrank, F. Schutz, U. Moenius, *Synthesis*, 1985, 1062.
- [30] J. Jurczak, A. Gołębiowski, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 149.
- [31] S. Hormuth, H.-U. Reissig, *Synlett*, 1991, 179.
- [32] S. Hormuth, H.-U. Reissig, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 67.
- [33] P. Rochet, J.-M. Vatéle, J. Goré, *Synlett*, 1993, 105.
- [34] J.-P. Surivet, J. Goré, J.-M. Vatéle, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 14877.
- [35] V. Breuil-Desvergens, P. Compain, J.-M. Vatéle, J. Goré, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 5009.
- [36] N.A. Nedolya, L. Brandsma, W.P. Zinovieva, B.A. Trofimov, *Zhur. Org. Khim.*, 1997, **33**, 91.
- [37] N.A. Nedolya, L. Brandsma, O.A. Tarasowa, H.D. Verkruisje, B.A. Trofimov, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 2409.
- [38] M.A. Tius, Ch.-K. Kwok, X.-G. Gu, Ch. Zhao, *Synth. Commun.*, 1994, **24**, 871.
- [39] M.A. Tius, D.P. Astrab, A.H. Fauq, J.B. Ousset, S. Trehan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3438.
- [40] T. Haneishi, N. Kitahara, Y. Takiguchi, M. Arai, *J. Antibiot.*, 1974, **27**, 386.
- [41] C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *Synthesis*, 1983, 429.
- [42] D. Seyferth, C.M. Archer, J.C. Dewan, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **308**, C5.
- [43] D. Seyferth, L.L. Anderson, W.M. Davies, *Organometalics*, 1989, **8**, 1371.
- [44] H. Kleijn, H. Westmijze, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1133.
- [45] H. Kleijn, P. Vermeer, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 5143.
- [46] J.-F. Normant, J.-Ch. Quirion, A. Alexakis, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 3955.
- [47] J.-F. Normant, J.-Ch. Quirion, Y. Masuda, A. Alexakis, *ibid.*, 1990, **31**, 2879.
- [48] K. Koerber, J. Goré, J.-M. Vatéle, *ibid.*, 1991, **33**, 1187.
- [49] T.N. Mitchel, U. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **405**, 195.
- [50] R.W. Hoffmann, J. Lanz, R. Metternich, G. Tařara, D. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, **99**, 1145.
- [51] R. Grigg, J. Sansano, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 13441.
- [52] D. Hideura, H. Urabe, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1998, 271.
- [53] C. Anies, J.-Y. Lallemand, A. Pancrazi, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **31**, 5519; *ibid.*, 1996, **31**, 5523.

- [54] L. Brandsma, H.D. Verkruisje, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg 1987, s. 79; Y. Leroux, C. Roman, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2585; A. Ricci, A. Degl'Innocenti, *Synthesis*, 1989, 647.
- [55] S.W. Goldstein, L.E. Overman, M.H. Rabinowitz, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1179.
- [56] A. Ricci, A. Degl'Innocenti, A. Capperucci, C. Faggi, G. Seconi, L. Favaretto, *Synlett*, 1990, 471.
- [57] S. Hoff, L. Brandsma, J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1969, **88**, 609.
- [58] D. Gange, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 7746.
- [59] P. Magnus, P. Albaugh-Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 804.
- [60] J.E. Baldwin, *ibid.*, 1976, 734.
- [61] R. Zimmer, J. Angermann, U. Hain, F. Hiller, H.-U. Reissig, *Synthesis*, 1997, 1467.
- [62] W. Schade, H.-U. Reissig, *Synlett*, 1999, 632.
- [63] T. Arnold, B. Orschel, H.-U. Reissig, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 1084.
- [64] H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 288.
- [65] R. Zimmer, H.-U. Reissig, *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, 553.
- [66] G. Capozzi, R.W. Franck, M. Mattioli, S. Menichetti, C. Natavi, G. Valle, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 6416.
- [67] Y. Kawamura, Y. Yasuda, M. Mayama, K. Tanaka, *J. Antibiot.*, 1982, **35**, 10; J. Shoji, H. Hino, R. Sakazaki, N. Tsuji, K. Nagashima, K. Matsumoto, Y. Takahashi, S. Kozuki, T. Hattori, E. Kondo, K. Tanaka, *ibid.*, 1982, **35**, 15; N. Tsuji, K. Nagashima, M. Kobayashi, J. Shoji, T. Kato, Y. Terui, H. Nakai, M. Shiro, *ibid.*, 1982, **35**, 24; K. Murakami, M. Doi, T. Yoshida, *ibid.*, 1982, **35**, 39.
- [68] M. Arisawa, R.L. Then, *J. Antibiot.*, 1982, **35**, 1578.
- [69] D.G. Brenner, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 18.
- [70] J.D. Buynak, K. Wu, B. Bachmann, D. Khasnis, L. Hua, H.K. Nguyen, Ch. C. Carver, *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 1022; J.D. Buynak, V.R. Doppalapudi, M. Frotan, R. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1281.
- [71] J.D. Buynak, H. Pajouhesh, D.L. Lively, Y. Ramalakshimi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 948.
- [72] J.D. Buynak, H. Pajouhesh, R.Y. Chandrasekaran, K. Finn, P. de Meester, S.C. Chu, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 4245.
- [73] J.D. Buynak, M. Narayana Rao, *ibid.*, 1986, **51**, 1571.
- [74] R. Lysek, Z. Urbańczyk-Lipkowska, M. Chmielewski, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 1301.
- [75] A. Padwa, W.H. Bullock, D.N. Kline, J. Perumattam, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 2862.
- [76] M. Hojo, H. Aihara, H. Ito, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 9241.
- [77] M. Hojo, H. Aihara, A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3533.
- [78] R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 403.
- [79] T. Imamoto, T. Takeyama, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 3225.
- [80] A. Tackle, P. Kocieński, *ibid.*, 1989, **30**, 1675; A. Tackle, P. Kocieński, *Tetrahedron*, 1990, **46**, 4503.
- [81] G. Stork, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5510.
- [82] O. Moriya, M. Okawara, Y. Ueno, *Chem. Lett.*, 1984, 1437.
- [83] J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, A. E. Greene, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 9016.
- [84] M.A. Tius, D.J. Drake, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 14651.
- [85] J.-P. Dulcère, M.N. Mihoubi, J. Rodrigez, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 5709.
- [86] I.U. Khand, G.R. Knox, P.L. Pausen, W.E. Watts, M.I. Foreman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1973, 977; N.E. Schore, *Org. React.*, 1991, **40**, 1.
- [87] N.E. Schore, *The Pausen-Khand Reaction*, [w:] *Comprehensive Organic Synthesis*, red. B.M. Trost, Pergamon: Oxford, 1991, **5**, 1037.

- [88] T. Endo, I. Tomita, *Prog. Polim. Sci.*, 1997, **22**, 565.
- [89] T. Yokozawa, E. Sato, T. Endo, *Chem. Lett.*, 1991, 823.
- [90] T. Takahashi, T. Yokozawa, T. Endo, *Macromolecules*, 1995, **28**, 866; T. Takahashi, T. Yokozawa, T. Endo, *Macromol. Chem.*, 1992, **193**, 1493.
- [91] I. Tomita, M. Ubukata, T. Endo, *Reactive & Functional Polymers*, 1998, **37**, 27; I. Tomita, Y. Kondo, K. Takagi, T. Endo, *Acta Polymer.*, 1995, **46**, 432.
- [92] K. Takagi, I. Tomita, Y. Nakamura, T. Endo, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2779.
- [93] J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 743.
- [94] E. Sato, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, **34**, 669.
- [95] S. Otsuka, K. Mori, F. Imaizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3017.
- [96] M. Ghalamkar-Moazzam, T.L. Jacobs, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1978, **16**, 615.
- [97] I.-Y. Jeong, M. Shiro, Y. Nagao, *Heterocycles*, 2000, **52**, 85.
- [98] R. Howell, R. Fan, A. Truong, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 8651.
- [99] H.-H. Tso, Y.-J. Chen, *Heterocycles*, 1995, **41**, 13.
- [100] H.-H. Tso, H. Tsay, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 6869.
- [101] M.O. Amombo, A. Hausherr, H.-U. Reissig, *Synlett*, 1999, 1871.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 grudnia 2000

**GRZECHOTKI TERMOELEKTRYCZNE:
ZWIĄZKI O STRUKTURZE
WYPEŁNIONEGO SKUTTERUDITU**

**THERMOELECTRIC RATTLEERS:
COMPOUNDS WITH STRUCTURE
OF FILLED SKUTTERUDITE**

Wojciech Suski

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego PAN
skr. poczt. 1410, 50-950 Wrocław 2*

*Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych
i Niskich Temperatur
ul. Gajowicka 95, 53-421 Wrocław*

*Pamięci prof. dra hab. Krzysztofa Pigonia,
który był moim pierwszym przewodnikiem
w pracy naukowej.*

Abstract
Wstęp
Struktura skutteruditu
Właściwości fizyczne
 Właściwości magnetyczne
 Właściwości nadprzewodzące
 Właściwości ciężkofermionowe
 Mieszana wartościowość
Zakończenie
Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Wojciech Suski pracuje w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego i w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu. Jest specjalistą w dziedzinie fizykochemii ciała stałego i interesuje się szczególnie badaniami struktury elektronowej, własnościami magnetycznymi i pokrewnymi materiałów *f*-elektronowych. Opublikował ponad 150 prac naukowych w recenzowanych czasopiśmie o obiegu międzynarodowym, w tym jest współautorem sześciu tomów Międzynarodowych Tablic Landolta-Börnsteina.

Po uzyskaniu w 1959 r. dyplomu mgra inż. na Wydziale Chemii (specjalizacja: technologia materiałów reaktorowych) Politechniki Wrocławskiej pracował przez 10 lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej, a potem w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich macierzystej Uczelni. Pracę doktorską, wykonaną pod kierunkiem prof. dra hab. Włodzimierza Trzebiatowskiego, obronił w 1965 r. Od 1968 r. pracuje w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, habilitując się w 1973 r. i uzyskując tytuł profesora w 1983 r.

Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Polskiego Towarzystwa Fizycznego i Europejskiego Towarzystwa Fizycznego.

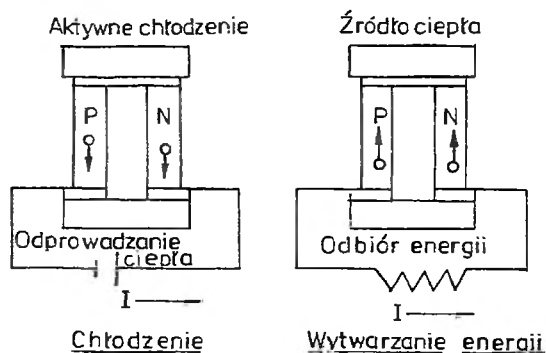
ABSTRACT

In a brief introduction a general description of thermoelectricity, thermoelectric materials and their characteristics, and of early investigations is given. Then the skutterudite structure is discussed with the emphasis on the atomic displacement parameters (ADP). The presented properties concern magnetism, superconductivity as well as the behaviour indicating the presence of strongly correlated electronic states in some skutterudites. Particular attention is devoted to the heavy fermion and non-Fermi liquid states, and intermediate valence. Finally, some remarks about band structure and perspective of improving the thermoelectric properties of the filled skutterudites are considered.

WSTĘP

Bezpośrednim powodem napisania niniejszego przeglądu stała się nowa fala zainteresowania materiałami termoelektrycznymi, wywołana odkryciem rodziny związków o strukturze wypełnionego skutteruditu. Opis ich właściwości można znaleźć w licznych pracach oryginalnych i przeglądowych [1–4]. Wydaje się, że struktura i właściwości wypełnionych skutterudytów są na tyle interesujące, że zasługują na zreferowanie czytelnikom „Wiadomości Chemicznych”. Nie bez wpływu było opracowanie przez autora tomu Międzynarodowych Tablic Landoltta-Börnsteina poświęconego potrójnym pniknidkom ziem rzadkich zawierających metal przejściowy [5]. Opracowanie tych Tablic pozwoliło na zapoznanie się z obfitą literaturą przedmiotu.

Termoelektryczność jest działem fizyki, której rozwój liczy sobie prawie dwa wieki. W 1823 r. Thomas Seebeck odkrył spadek napięcia wzdłuż próbki, w której istniał gradient temperatury. W 1838 r. Lenz umieścił kroplę wody na złączu drutów Bi oraz Sb i przepuścił prąd elektryczny w jednym kierunku przez to złącze. Dzięki efektowi Peltiera kropla uległa zamrożeniu, odwrócenie kierunku prądu natomiast spowodowało gwałtowne stopienie się lodu. Schemat obu zjawisk przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat doświadczenia Lenza (zob. np. [1])

Termodynamika urządzeń termoelektrycznych została opracowana w połowie XIX w. przez Williama Thomsona (Lorda Kelvina), który podał następujące zależności między strumieniem ciepła a prądem elektrycznym w przewodzącym, izotropowym ciele stałym:

$$J = \sigma(E - S\Delta T) \quad (1)$$

oraz

$$Q = (\sigma TS) E - k\Delta T, \quad (2)$$

gdzie J jest gęstością prądu elektrycznego, σ – przewodnictwem elektrycznym, E – polem elektrycznym, S – współczynnikiem Seebecka, T – temperaturą, Q – gęstością strumienia ciepłego, k – przewodnictwem ciepła. Tylko S sprawia pewne trudności pojęciowe. Jest to średnia entropia na nośnik ładunku dzielony przez ładunek elektronu. Rozwiązanie tych równań w jednym wymiarze, z właściwymi warunkami brzegowymi, prowadzi do wyrażań, które opisują wydajność wyidealizowanego urządzenia za pomocą współczynników transportu elektrycznego i transportu ciepła, które charakteryzują materiał termoelektryczny.

Opisane zjawiska stały się podstawą budowy chłodziarek termoelektrycznych zwanych też chłodziarkami Peltiera. Aż do połowy XX w. były one tylko ciekawostką ze względu na znikomą wydajność. Prace prowadzone pod kierunkiem A.F. Joffego we wczesnych latach 50. pokazały jednak, że domieszkowane półprzewodniki wykazują znacznie większy efekt termoelektryczny. Perspektywa zbudowania termoelektrycznej lodówki domowej sprawiła, że w tym czasie znakomita większość badań nad półprzewodnikami była nakierowana nie na mikroelektronikę, a na znalezienie właściwych materiałów do zastosowania w gospodarstwie domowym.

Obecnie najpowszechniejszymi materiałami dla urządzeń termoelektrycznych są roztwory stałe $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($\mathcal{Z}T = 0,9$) do chłodziarek oraz PbTe użyty w temperaturze 700 K ($\mathcal{Z}T = 1,2$) i stopy Si-Ge pracujące w temperaturach do 1000 K ($\mathcal{Z}T = 0,6$) do wytwarzania energii elektrycznej. W dalszym ciągu ich główną wadą jest niska wydajność określona przez bezwymiarowy parametr $\mathcal{Z}T$ zwany współczynnikiem dobroci (*figure of merit*); T jest temperaturą, a

$$\mathcal{Z} = \frac{S^2}{k\rho}, \quad (3)$$

gdzie S oraz k mają znaczenie podane powyżej, a ρ jest oporem elektrycznym. Teoretycznie można osiągnąć $\mathcal{Z}T = 2-4$ (obliczona wartość przy założeniu pojedynczego pasma o kształcie parabolicznym [6]). $\mathcal{Z}T = 3$ już czyniłoby budowę chłodziarek termoelektrycznych opłacalną. Upowszechnienie takich lodówek byłoby bardzo ważne ze względu na ochronę środowiska, gdyż pozwoliłoby uniknąć stosowania mediów chłodzących, szkodliwych z tego punktu widzenia. Podobne znaczenie miałyby wykorzystanie różnych źródeł ciepła odpadowego do wytwarzania energii elektrycznej. Dodatkowymi zaletami urządzeń termoelektrycznych jest znacznie mniejsza ilość części ruchomych i duża ich trwałość. Dotychczas dla najlepszych materiałów uzyskano $\mathcal{Z}T \approx 0,8-1,2$ i stosuje się je tam, gdzie niezawodność jest ważniejsza od efektów ekonomicznych. Obecne i ewentualne przyszłe zastosowania są zestawione w tab. 1 [4].

Tabela 1. Aktualne i proponowane zastosowania dla urządzeń termoelektrycznych

1. CHŁODZENIE

- Punktowe chłodziarki dla elektroniki
- Detektory podczerwieni

- Centralne jednostki komputerów
- Detektory promieniowania rentgenowskiego
- Urządzenia światłowodowe – lasery
- Chłodziarki piknikowe (zasilane z akumulatorów samochodowych)
- Klimatyzacja w łodziach podwodnych i pociągach
- Chłodzenie wodne
- Elektronika nadprzewodząca
- Lodówki domowe

2. WYTWARZANIE ENERGII (ZASILACZE)

- Zasilanie sond przy penetracji (głębokiej) przestrzeni (satelity)
- Satelitarne stacje meteorologiczne
- Satelitarne układy nawigacyjne
- Podwodne wytwarzanie energii (dla wentyli świrdrów wiertniczych)
- Przemiana ciepła odpadowego w użyteczną energię
- Duże ciężarówki dieslowskie
- Stalownie
- Przemysł chemiczny

Wiedza uzyskana z dotychczasowych badań pozwoliła wybrać niektóre grupy materiałów jako szczególnie przydatne (zob. np. [2]). Wydaje się, że dobrymi kandydatami są:

- normalne półprzewodniki o szerokim paśmie,
- „grzechoczące” (termin ten będzie wyjaśniony dalej) półprzewodniki (kryształy elektronowe i szkła fononowe),
- metale i półprzewodniki z silnie skorelowanymi elektronami (elektrony skorelowane silnie oddziałują ze sobą, czego wyrazem może być ich hybrydyzacja, oddziaływanie Kondo, nadprzewodnictwo itd.; bardziej szczegółowy opis znajduje się w dalszej części tekstu), izolatory z przerwą hybrydyzacyjną albo izolatory Kondo, supersieci, np. $\text{Pb}_{0,927}\text{Eu}_{0,073}\text{Te}$.

Złymi kandydatami natomiast na perspektywiczne materiały termoelektryczne są:

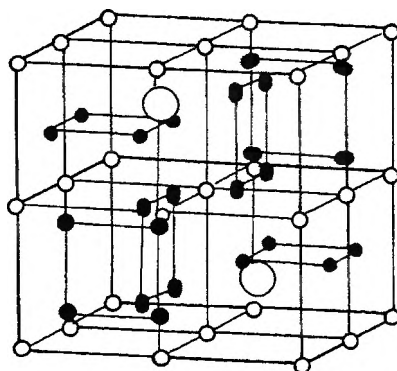
- metale – ze względu na niski współczynnik Seebecka i duży udział elektronowy w przewodnictwie cieplnym,
- izolatory albo słabo domieszkowane półprzewodniki – odznaczające się dużym współczynnikiem Seebecka i małą składową elektronową przewodnictwa cieplnego, ale wykazujące małą ilość nośników i duży opór elektryczny.

W obecnym przeglądzie skoncentrujemy się na „grzechoczących” skutteruditach. Omówimy kolejno strukturę ich wypełnionej modyfikacji, uzasadniającej określenie grzechoczących, charakterystykę termoelektryczną „grzechoczącej” rodziny związków wykazujących tę strukturę i ich występowanie. Przedyskutowane zostaną również inne właściwości fizyczne skutteruditów, takie jak właściwości magnetyczne i nadprzewodzące oraz właściwości świadczące o występowaniu w tych związkach elektronów silnie skorelowanych, mianowicie stanu ciężkofermionowego, stanu mieszanej wartościowości oraz stanu cieczy niefermionskiej.

STRUKTURA SKUTTERUDITU

Nazwa „skutterudit” pochodzi od miasta w Norwegii, gdzie odkryto minerały będące trójpniknidkami metali przejściowych, przede wszystkim arsenkami i antymonkami kobaltu, niklu, rodu i irydu, typu MX_3 . Te kubiczne związki odznaczają się właściwościami półprzewodnikowymi, a ich współczynnik dobroci osiąga wartość 0,5.

Z przedstawionej na rys. 2 struktury widać, że wewnątrz sieci utworzonej przez atomy metalu przejściowego i pniktogenu znajduje się duża luka. W 1977 r. Jeitschko i Braun [7] zdołali te luki wypełnić metalami ziem rzadkich i zaproponowali ogólną formułę tak otrzymanych związków (wypełnionych skutterudytów): RM_4X_{12} , gdzie $R = La \div Nd$ i Eu , $M = Fe, Ru$ i Os , a $X = P, As$ i Sb . W literaturze znane są również fosfory kobaltu, $R_xCo_4P_{12}$ z $R = La \div Nd$ i Yb o bardzo małej zawartości lantanowca, $x \approx 0,2$ [8]. Jest interesujące, że istnieją związki pseudopotrójne, w których atomy żelaza są częściowo podstawione przez kobalt (zob. np. [9]) lub nikiel [10], ale indeks atomu lantanowca jest mniejszy od 1. Znane są również związki lekkich aktynowców (Th [11] i U [12]) i metali ziem alkalicznych [13a, b, c] w miejscu lantanowców. Otrzymano również $CeFe_4P_{12}$ domieszkowany niektórymi ciężkimi lantanowcami (Gd, Dy i Er [14]). Istnieją także skutterudyty, w których antymon jest częściowo zastąpiony germanem o wzorze $RIr_4Ge_3Sb_9$ [15]. Struktura skutterudytów jest kubiczna, a ich wypełniona forma zawiera 34 atomy w komórce elementarnej. Na ich strukturę, przedstawioną na rys. 2, składają się kwadratowe, płaskie pierścienie czterech atomów pniktogenu ($X = P, As, Sb$) zorientowane wzdłuż kierunków (100), (010) lub (001). Metal przejściowy M tworzy prostą podsić kubiczną, a atomy f -elektronowe (lantanowce lub aktynowce) lub atomy metali ziem alkalicznych, R , są ułożone w dwóch lukach w komórce elementarnej. Nawet z tego prymitywnego szkicu można się zorientować, że luki te mają znacznie większą objętość niż otaczające je atomy. Jak pokazały udokładnione badania rentgenograficzne i neu-

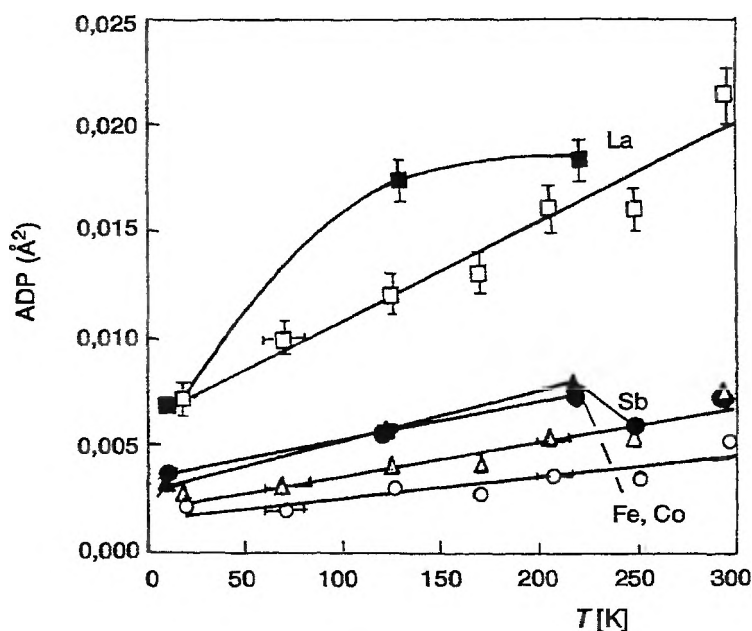


Rys. 2. Struktura skutterudytu [7]. Duże, puste symbole odpowiadają atomom lantanowca, małe puste – atomom metalu przejściowego, a małe, zaczernione – atomom P, As i Sb

tronograficzne, atomy R, takie jak La czy Ce, wykazują wyjątkowo duże parametry termiczne, nazywane atomowymi parametrami przemieszczenia (*atomic displacement parameter* – ADP), które są miarą średniego kwadratu przemieszczenia ze stanu równowagi w temperaturze T . Ta różnica rozmiarów luki i obsadzającego ją atomu umożliwia to, co nazwano obrazowo „grzechotaniem”. Te duże parametry termiczne zaś zmniejszają część fononową przewodnictwa cieplnego, prowadząc do zwiększenia $\mathcal{Z}T$.

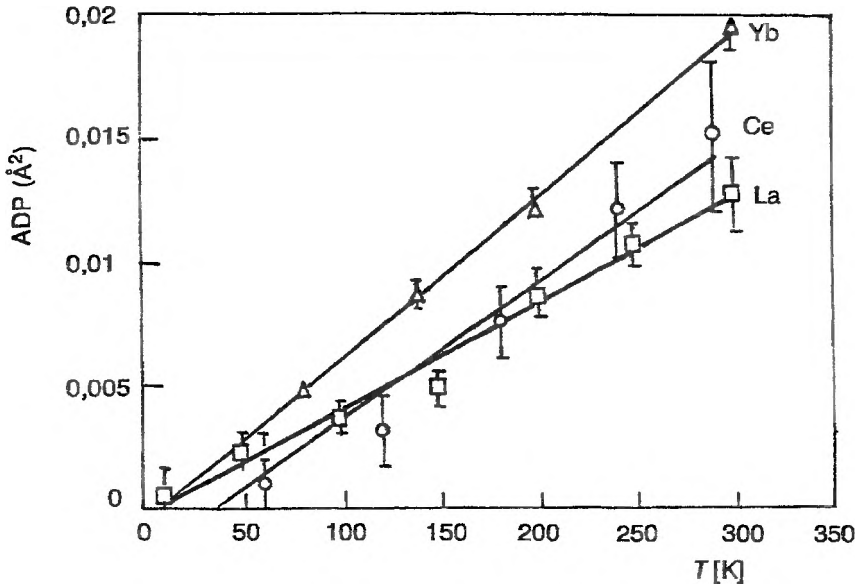
Na rys. 3 pokazano zależność temperaturową atomowego parametru przemieszczenia ADP dla pseudopotrójnego związku $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ w formie polikrystalicznej [3] i monokrystalicznej [16] uzyskaną z badań neutronograficznych. Widać wyraźną różnicę w zachowaniu atomu lantanu i pozostałych składników związku oraz silniejszy wzrost amplitudy „grzechotania” tego pierwszego. Forma próbki natomiast nie wpływa zasadniczo na ADP. Jest to zrozumiałe, gdyż ADP jest cechą indywidualnego atomu.

Na rys. 4 przedstawiona została z kolei zależność temperaturowa ADP dla atomów La, Ce i Yb w związkach $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ [17]. Z rysunku tego widać, że zgo-



Rys. 3. Zależność temperaturowa atomowego parametru przemieszczenia (ADP) dla $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ w formie polikrystalicznej [3] (symbole puste) i monokrystalicznej [16] (symbole zaczernione)

dnie z kontrakcją lantanowcową największy ADP wykazuje Yb. Zmiana sekwencji dla La i Ce w niskich temperaturach wskazuje, być może, na wytworzenie się stanu mieszanej wartościowości w $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$.



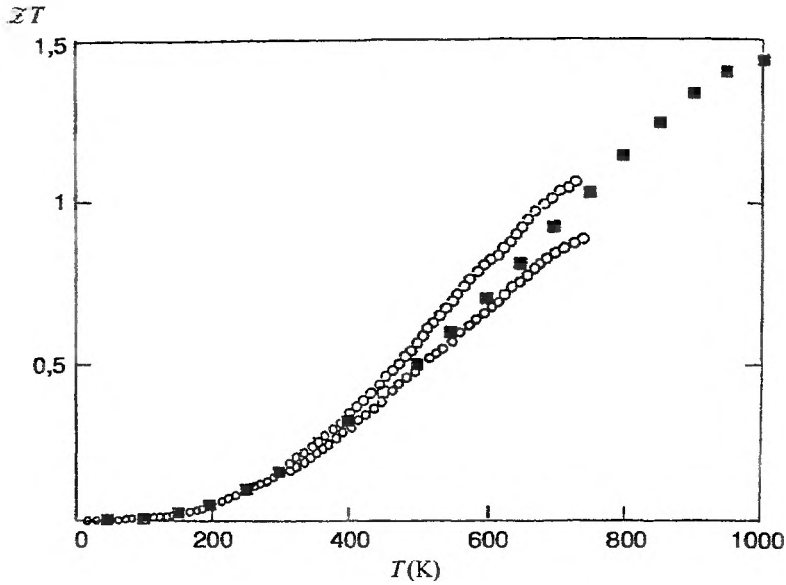
Rys. 4. Zależność temperaturowa atomowego parametru przemieszczenia (ADP) dla atomów La, Ce i Yb w związkach RFe_4Sb_{12} [17]

Porównanie ADP poszczególnych składników w związkach typu $LaFe_4X_{12}$ ($X = P, As, Sb$) pokazuje, że dla Fe są one praktycznie takie same, a dla atomów pniktogenu bardzo podobne dla wszystkich tych połączeń. Dla atomu La natomiast różnią się znacznie dla fosforu, arsenku i antymonu w temperaturze pokojowej [18]. Z tego, co napisano, wynika jasno, że względy geometryczne faworyzują $YbFe_4Sb_{12}$ jako materiał termoelektryczny.

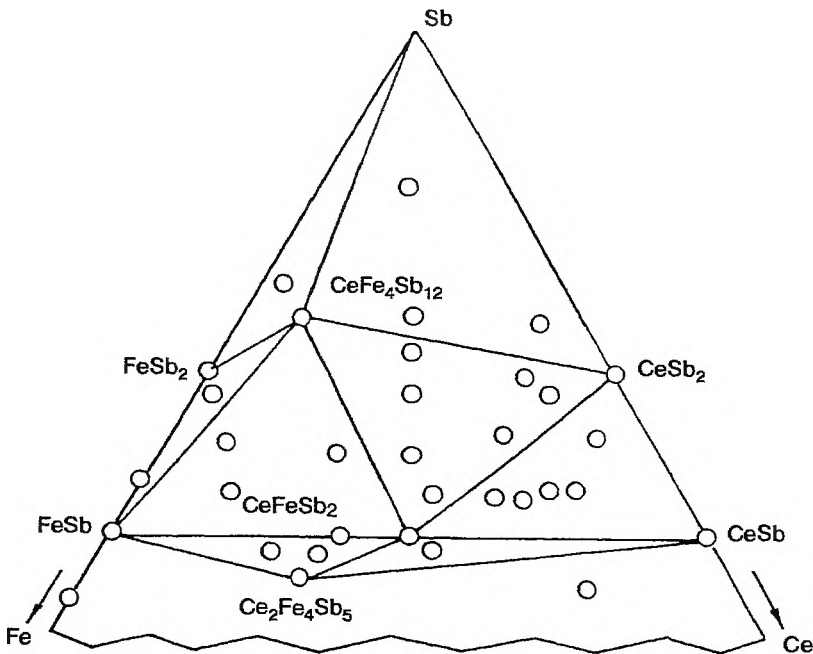
Niestety, skutterudity wypełnione nie osiągają zbyt wysokich wartości $\mathcal{Z}T$ i np. dla $CeFe_4Sb_{12}$ $\mathcal{Z}T \approx 0,125$ [19]. Związki pseudopotrójne natomiast wykazują znacznie wyższe wartości $\mathcal{Z}T$. Jest to spowodowane zapewne wprowadzeniem dodatkowego nieporządku w podsieci M, który z kolei obniża fononową część przewodnictwa cieplnego.

Na rys. 5 przedstawiono wyniki dla dwóch takich materiałów, które w $T \approx 800$ K osiągają $\mathcal{Z}T$ bliskie 1, a teoretycznie (obliczone z użyciem parametrów transportu podanych na rys. 5) w $T = 1000$ K mogłyby osiągnąć $\mathcal{Z}T \approx 1,4$ [1]. Niestety, tuż powyżej tej temperatury połączenia te ulegają rozkładowi [3]. Badane dotąd materiały nie są na ogół optymalizowane, w sensie odpowiedniego doboru procesów technologicznych, a dostępne dane literaturowe pokazują, że ten dobór jest niezwykle trudny.

Przykładowo, izotermiczny przekrój układu fazowego Ce-Fe-Sb w 900 °C przedstawiony na rys. 6 [20] pokazuje, że $CeFe_4Sb_{12}$ współistnieje w równowadze z innymi związkami podwójnymi i potrójnymi. Ponadto synteza jest utrudniona przez rozkład perytektyczny produktu w fazie stałej między 750 i 850 °C, z powodu trudności w obsadzeniu wszystkich luk przez lantanowce, reaktyw-



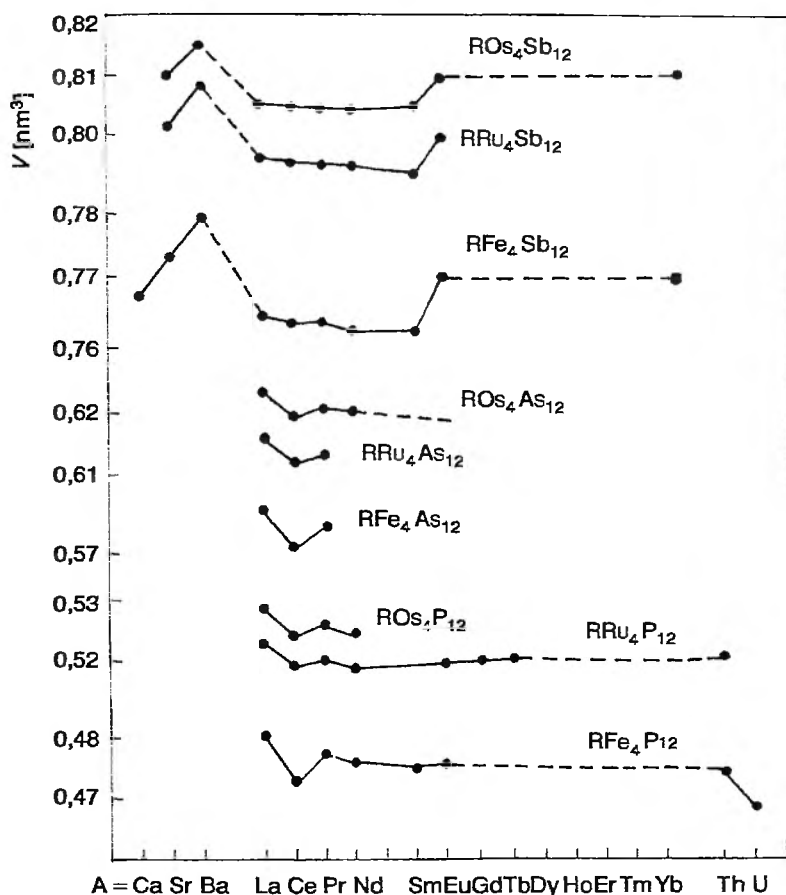
Rys. 5. Zależność temperaturowa współczynnika dobroci termoelektrycznej ZT dla $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ (dolna krzywa) i $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ (górną krzywa) [1]. Krzywa w postaci kwadratów odpowiada obliczeniom teoretycznym przy użyciu następujących parametrów [1]: $m = 8,5 m_0$, $r = -1/2$, $n = 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$



Rys. 6. Izotermiczny przekrój układu fazowego Ce-Fe-Sb w 900 °C [20]

ność lantanowców z większością materiałów tyglowych i wysoką prężność par Sb w optymalnej temperaturze reakcji (1000–1100 °C). Ostatnio donoszono o otrzymaniu stosunkowo większych ilości metastabilnych, wypełnionych skutterudytów. np. $Y_{1-x}Fe_4Sb_{12}$ i $Hf_{1-x}Fe_4Sb_{12}$ [21], $Lu_{1-x}Fe_4Sb_{12}$ [22], i $Sn_{1-x}Fe_4Sb_{12}$ [23], prekursorską metodą wielowarstwową. Te metastabilne poliantymonki mają większy parametr sieci, niż można się było spodziewać z ekstrapolacji parametrów sieciowych. Niestety, i te związki rozkładają się w wyższych temperaturach.

Rys. 7 [20, 24, 25], przedstawiający objętość komórki elementarnej potrójnych skutterudytów, stanowi podsumowanie stanu wiedzy na temat ich struktury krystalicznej. Z tego rysunku widać, że wypełnione skutterudyty istnieją w zasadzie dla lżejszych lantanowców i iterbu, dla Fe, Ru i Os oraz dla P, As i Sb. W bieżącej literaturze brak przekonujących hipotez, dlaczego tak się dzieje.



Rys. 7. Objętości komórki elementarnej, V , dla potrójnych skutterudytów lantanowców i aktynowców, RM_4X_{12} [20, 24, 25]

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE

Właściwości magnetyczne zestawione zostały w tab. 2. Widać, że najmniej były badane arsenki, a także antymonki osmu. Część podanych związków wykazuje kolinearne uporządkowanie ferro- (F) lub antyferromagnetyczne (AF), a jedynie $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ może mieć bardziej skomplikowaną strukturę magnetyczną [26], szczególnie w polu magnetycznym. Większość ferromagnetyków łatwo się nasycza, a ich pętla histerezy wykazuje stosunkowo niską pozostałość magnetyczną (remanencję). Jednakże ujemna stała Weissa może sugerować bardziej złożone typy struktur magnetycznych. Uporządkowanie magnetyczne występuje na ogół w temperaturach poniżej 10 K, a tylko dwa związki europu mają dość wysokie temperatury Curie. Są to $\text{EuFe}_4\text{P}_{12}$ ($T_C \approx 100$ K [27]) i $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$ ($T_C = 82,2$ K [13c]). W pierwszym z nich wykryto w badaniach efektu Mössbauera na ^{151}Eu wysokie pole nadsubtelne, $H_{hf} = 67,0$ T [27]. Wśród związków paramagnetycznych $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ ma szczególnie niską podatność magnetyczną. Okazuje się, że podstawienie Fe przez Co [9, 16] lub Ni [10] silnie modyfikuje właściwości fizyczne, ale przede wszystkim właściwości transportowe, a mniej magnetyczne. Wiadomo tylko, że zamiana Fe przez Co powoduje silniejszą lokalizację (wzrost momentu efektywnego p_{eff}). W związkach żelaza uporządkowanie magnetyczne występuje tylko w podsieci metalu f -elektronowego, o czym świadczą zarówno wyniki badań magnetycznych związków typu $\text{AFe}_4\text{X}_{12}$, gdzie A jest pierwiastkiem ziem alkalicznych [13c], jak i badania efektu Mössbauera na ^{57}Fe , nawet w polu magnetycznym do 6,1 T [28]. Nie jest to obserwacja wyjątkowa, bo w związkach typu RFe_2X_2 , gdzie X = Si lub Ge, podsieć Fe też nie wykazuje uporządkowania magnetycznego [29], natomiast tam, gdzie X = P, As lub Sb, sytuacja wydaje się bardziej skomplikowana [5]. Donebrock i wsp. [13c] zwracają uwagę na stosunkowo wysokie temperatury przemian magnetycznych, uwzględniając duże odległości międzyatomowe ($\approx 0,8$ nm) między atomami lantanowca. To sugeruje, że oddziaływania magnetyczne są realizowane w tych związkach przez mechanizm RKKY (oddziaływanie wymienne elektronów f za pośrednictwem elektronów przewodnictwa wykryte przez Rudermanna, Kittela, Kasuyę i Yoshidę, zob. np. [37]), a wzrost temperatury przemiany magnetycznej od związku Pr do Eu jest w jakościowej zgodności z funkcją de Gennesa (funkcja de Gennesa ma następującą postać $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, gdzie g_J jest czynnikiem Landégo, a J główną liczbą kwantową, zob. np. [37]). DeLong i Meisner [30] uważają, że moment magnetyczny w $\text{EuFe}_4\text{P}_{12}$ jest zamrożony przez silne pole krystaliczne. Wysoka wartość magnetycznego momentu efektywnego p_{eff} dla $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ w porównaniu z wartością dla swobodnego jonu [9] może wynikać z wkładu lokalnego polianionu $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]^{4-}$. Również wysokie wartości momentu magnetycznego obserwuje się dla związków Pr i Nd [26].

Tabela 2. Właściwości magnetyczne wypełnionych skutteruditów

<i>Ln</i>	Fe	Ru	Os
fosforki			
La	P, SC: $p_{\text{eff}} = 1,46 \mu_B$	D, SC, TIP	SC
Ce	P: $p_{\text{eff}} = 1,07 \mu_B$, mała χ , SMC	TIP	SMC, TIP
Pr	AF: $T_N = 1,05 \text{ K}$ złożona str. magn. $T_N = 6,2 \text{ K}$	P, MI: $T_{MI} = 60 \text{ K}$	P
Nd	F: $T_C \approx 2,0 \text{ K}$ $p_{\text{eff}} = 3,53 \mu_B$	F (?)	-
Sm	-	AF: $T_N = 16 \text{ K}$, MI: $T_{MI} = 16 \text{ K}$	-
Eu	F: $T_C \approx 100 \text{ K}$, $p_{\text{eff}} = 6,2 \mu_B$ $^{151}\text{Eu ME}$, $H_{hf} = -67,0 \text{ T}$, Eu^{2+}	F: $T_C = 20 \text{ K}$, $^{151}\text{Eu ME}$, Eu^{2+}	-
Gd	-	AF, $T_N = 20 \text{ K}$	-
Tb	-	AF, $T_N = 15 \text{ K}$	-
U	F, $T_C = 3,15 \text{ K}$, SMC	-	-
arsenki			
La	-	SC, D, TIP	-
Ce	-	-	-
Pr	-	SC, D, TIP	-
Nd	-	-	-
antymonki			
La	P	SC	-
Ce	HF, MW, F(?), $T_{\text{max}} = 15 \text{ K}$ $p_{\text{eff}} = 3,8 \mu_B$	nFL, P, MW(?), $T_{\text{QCP}} \approx 100 \text{ K}$	-
Pr	F: $T_C = 5(2) \text{ K}$, $p_s = 1,9(1)^* \mu_B$, $p_r = 0,18(1) \mu_B$, $p_{\text{eff}} = 4,6(2) \mu_B$, $\theta = -22(1) \text{ K}$	-	-
Nd	F: $T_C = 13(1) \text{ K}$, $p_s = 2,3(1) \mu_B$, $p_r = 0,36(1) \mu_B$, $p_{\text{eff}} = 4,5(2) \mu_B$, $\theta = -15(1) \text{ K}$	-	-
Sm	F: $T_C = 45(2) \text{ K}$, $p_s = 0,7(1) \mu_B$, $p_r = 0,48(1) \mu_B$, PVV	-	-
Eu	F: $T_C = 82(2) \text{ K}$, $p_s = 4,9(1) \mu_B$, $p_r = 0,47(1) \mu_B$, $p_{\text{eff}} = 8,4(2) \mu_B$, $\theta = -13(1) \text{ K}$	-	-
Yb	HF(?), MW, $\theta = 2,68 \text{ K}$ $p_{\text{eff}} = 3,1 \mu_B$, s.c.: $p_{\text{eff}} = 4,49(2) \mu_B$, $\theta = 13,8(3) \text{ K}$	-	-

* - brak nasycenia w $T = 5 \text{ K}$ i w polu $H = 5,5 \text{ T}$.

Oznaczenie skrótów: D - diamagnetyk, P - paramagnetyk, TIP - paramagnetyk niezależny od temperatury, SC - nadprzewodnik, p_{eff} - efektywny moment magnetyczny, p_s - moment nasycenia, p_r - pozostałość magnetyczna, T_C - temperatura Curie, T_N - temperatura Néela, T_{max} - temperatura maksimum w $\chi(T)$, χ - podatność paramagnetyczna, θ - stała Weissa, SMC - półprzewodnik, MW - mieszana wartościowość, v - wartościowość, HF - ciężki fermion, nFL - ciecz niefermionska, T_{QCP} - krytyczna temperatura kwantowa, MI - przemiana metal-izolator, T_{MI} - temperatura przemiany metal-izolator, PVV - paramagnetyzm Van Vlecka, ME - efekt Mössbauera, H_{hf} - pole nadsubtelne, s.c. - monokryształ.

WŁAŚCIWOŚCI NADPRZEWODZĄCE

Nadprzewodnictwo w związkach żelaza jest zjawiskiem dość rzadkim, ograniczonym do kilku związków binarnych oraz potrójnych, takich jak $R_2Fe_3Si_5$ ($R = Sc, Y$ lub Lu) [31] i $LaFe_4P_{12}$ [32]. Obserwuje się wyraźną różnicę temperatur przemiany nadprzewodzącej T_s między poszczególnymi związkami podwójnymi, a przykładowo związki U_6M , gdzie M jest metalem przejściowym $3d$, wykazują maksymalną T_s dla związku Fe . Z drugiej strony, związki $R_2M_3Si_5$ istnieją dla $M = Fe, Ru, Os, Mn$ i Re , ale nadprzewodnictwo obserwuje się tylko w $R_2Fe_3Si_5$. Z kolei dla związków LaM_4X_{12} nadprzewodnictwo zostało wykryte dla połączeń $M = Fe, Ru$ i Os , ale najwyższą temperaturę przemiany wykryto dla $LaRu_4As_{12}$ (tab. 3), co świadczy o tym, że Fe nie odgrywa specjalnej roli w procesie nadprzewodnictwa.

W tab. 3 zestawiono wypełnione skutterudyty wykazujące nadprzewodnictwo wraz z podstawowymi parametrami, takimi jak temperatura przemiany nadprzewodzącej T_s , drugie pole krytyczne H_{c2} , długość koherencji ξ , zmiana temperatury krytycznej z ciśnieniem dT_s/dP , elektronowy współczynnik ciepła właściwego γ i temperatura Debye'a Θ_D . Z tab. 3 widać, że nadprzewodnictwem odznaczają się związki lantanu, a dodanie „magnetycznego” lantanowca rady-

Tabela 3. Właściwości nadprzewodzące wypełnionych skutteruditów

Związek	T_s [K]	H_{c2} [T]	ξ [nm]	dT_s/dP [K/GPa]	γ [mJ/molK ²]	Θ_D [K]
$LaFe_4P_{12}$	4,1			$7,2 \cdot 10^{-1}$	57	580
$LaRu_4P_{12}$	7,1	3,65	9,50	$-1,6 \cdot 10^{-1}$	26	446
$LaOs_4P_{12}$	1,8			$-9,5 \cdot 10^{-1}$		
$LaRu_4As_{12}$	10,3	0,72	20,6		73	233
$PrRu_4As_{12}$	2,4					
$LaRu_4Sb_{12}$	2,8	0,46	26,6			

Uwaga: Objaśnienia symboli znajdują się w tekście.

kalnie obniża temperaturę przejścia nadprzewodzącego, by przy większych stężeniach nadprzewodnictwo zlikwidować, jak to się zdarza np. w stopach $La_{1-x}Ce_xRu_4P_{12}$ [33]. Wyjątkiem jest tutaj $PrRu_4As_{12}$ z $T_s = 2,4$ K [34]. Pewnym wytłumaczeniem może być fakt, że prazeodym, występując w postaci jonu trójwartościowego [35] z konfiguracją elektronową $4f^2$, w polu krystalicznym może uzyskać singletowy stan podstawowy (niemagnetyczny stan podstawowy pola krystalicznego, szczegółowe wyjaśnienie w [37]). W tym wypadku słumienie nadprzewodnictwa następuje wolniej, niż dla domieszek magnetycznych przewiduje teoria Abrikosova-Gor'kowa [36], jak to zostało przedstawione w późniejszych pracach teoretycznych [37]. Jest wobec tego rzeczą interesującą, dlaczego nadprzewodnictwa nie wykryto w innych izostrukturnalnych związkach prazeodymu (np. [38]).

DeLong i Meisner [30] komentują wpływ ciśnienia na T_s w następujący sposób. Kiedy rozmiar podstawowego elementu strukturalnego, „klatki” $(MX_3)_4$ (zob. rys. 2), jest porównywalny z rozmiarem atomu La, ciśnienie działa bezpośrednio na pozycje La. Jeśli „klatka” $(TX_3)_4$ jest zbyt obszerna, to ciśnienie ścisiska tę sztywną „klatkę” i niezbyt silnie wpływa na stan La. Zatem spodziewane są dwa główne udziały do $T_s(P)$: (1) obniżenie T_s dzięki kompresji podsiéci skutteruditu, (2) wzrost T_s dzięki ściśnięciu atomu La i jego bezpośredniego otoczenia. Względna wielkość tych dwóch udziałów w $T_s(P)$ zależy od rozbieżności wymiarów między La, a ogólniej atomu R, i resztą sieci. Zmniejszenie T_s wynikające ze ściśnięcia sieci może być zrozumiane w ramach teorii nadprzewodnictwa Bardeena, Coopera i Schrieffera (BCS) (jej autorzy w 1973 r. otrzymali Nagrodę Nobla), co może uzasadnić wzór McMillana dla granicy słabego sprzężenia:

$$T_s \frac{\Theta_D}{1,45} \exp \left[\frac{-1,04}{\lambda - \mu^*} \right], \quad (4)$$

gdzie Θ_D oznacza temperaturę Debye’a, μ^* – kulombowski parametr odpychania, λ – stałą sprzężenia elektron-fonon:

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (5)$$

gdzie $N(E_F)$ oznacza gęstość stanów na powierzchni Fermiego, $\langle I^2 \rangle$ – średnią kwadratu elementu macierzowego oddziaływań elektron-fonon, M – masę atomową (molekularną), $\langle \omega^2 \rangle$ – średni kwadrat z częstości fononowych. Ściśnięcie sieci daje w rezultacie zeszywnienie widma fononów i zarówno Θ_D , jak i $\langle \omega^2 \rangle$ wzrastają. Jednakże T_s silniej maleje dzięki wzrostowi $\langle \omega^2 \rangle$ niż wzrasta dzięki wzrostowi Θ_D .

Gwałtowny wzrost T_s , jaki wykazuje $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ pod wpływem ciśnienia, jest obserwowany zarówno dla czystego metalu La [39], jak i dla licznych związków międzymetalicznych [40]. Zachowanie to przypisuje się [39] obecności pustego pasma f leżącego ponad powierzchnią Fermiego i dlatego jego położenie w stosunku do pasm d oraz s jest bardzo czułe na ciśnienie. Odmienne tłumaczenie proponuje zbliżanie się pasm s oraz d pod wpływem ciśnienia, co prowadzi do „wymywania” elektronów z pasma s do pasma d . W każdym wypadku dramatyczny wzrost T_s , obserwowany często w związkach La, wyraźnie pochodzi od tego właśnie pierwiastka. Również w modelu proponowanym dla $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ [30] bierze się pod uwagę właściwości atomowe La, ponieważ odległości międzyatomowe (ID – *interatomic distance*) La-La 0,678 nm i La-Fe 0,339 nm są znaczne, wykluczając jakiegokolwiek bezpośrednie wiązanie metaliczne, szczególnie między atomami lantanu. Silne wiązanie La-P jest z pewnością ważne, a struktura elektronowa wynikająca z hybrydyzacji elektronów d lantanu z elektronami p fosforu stanowi ważny czynnik w określeniu właściwości $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$.

WŁAŚCIWOŚCI CIĘŻKOFERMIONOWE

Materiały ciężkofermionowe (HF – *heavy fermion*) stały się klasą połączeń wzbudzających żywe zainteresowanie swymi niezwykleymi właściwościami (zob. np. [42–44]). Ich właściwości niskotemperaturowe charakteryzują się masą efektywną m^* rzędu 10^2 – 10^3 masy elektronu swobodnego, dużym współczynnikiem elektronowego ciepła właściwego, $\gamma = C_p/T$, (rzędu kilku $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) i paramagnetyzmem Pauliego w niskich temperaturach, a w wyższych temperaturach zależność temperaturowa podatności magnetycznej spełnia prawo Curie-Weissa. Właściwości transportowe, magnetyczne i termiczne $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [45, 46], $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [45] i $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ [46, 47] wskazują, że materiały te mają umiarkowanie ciężkofermionowy stan podstawowy. Ich właściwości: elektronowy współczynnik ciepła właściwego γ , temperatura Kondo T_K , stosunek Wilsona $R \sim (\chi(0)/\gamma_0)$, efektywny moment magnetyczny, p_{eff} , stała Weissa θ , podatność Pauliego χ_0 i temperatura Debye'a Θ_D są zestawione w tab. 4. Z tabeli tej, a także z prac oryginalnych widać, że nie wszystkie charakterystyki podanych połączeń odpowiadają stanowi HF. Jedną z powszechnych cech (choć niekonieczną) jest np. nadprzewodnictwo, natomiast żaden z przytoczonych materiałów nie wykazuje przejścia w ten stan, np. $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ aż do 0,4 K [47]. Ponadto opór elektryczny w niskich temperaturach dla masywnych próbek HF jest opisywany zależnością kwadratową. Dla $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ natomiast opór elektryczny jest stosunkowo duży i prawie niezależny od temperatury między temperaturą pokojową i 150 K, a następnie gwałtownie maleje w pobliżu 100 K [45]. Ta temperatura jest interpretowana jako powstanie stanu koherencji (oddziaływań międzyelektronowych typu Kondo lub hybrydyzacyjnych) w podsieci Ce. Temperatura tego spadku rośnie ze wzrostem przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego, co, jak się sądzi, jest spowodowane wzrostem hybrydyzacji między pasmem przewodnictwa a poziomem $4f$ ze wzrostem ciśnienia. Następnie opór przechodzi przez minimum w 25 K, a potem zdąża do stałej wartości [45]. Minimum może być skutkiem efektu Kondo spowodowanego przez domieszki magnetyczne. Wbrew wysokiej wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego γ w $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, Ga-

Tabela 4. Właściwości związków z silnie skorelowanymi elektronami

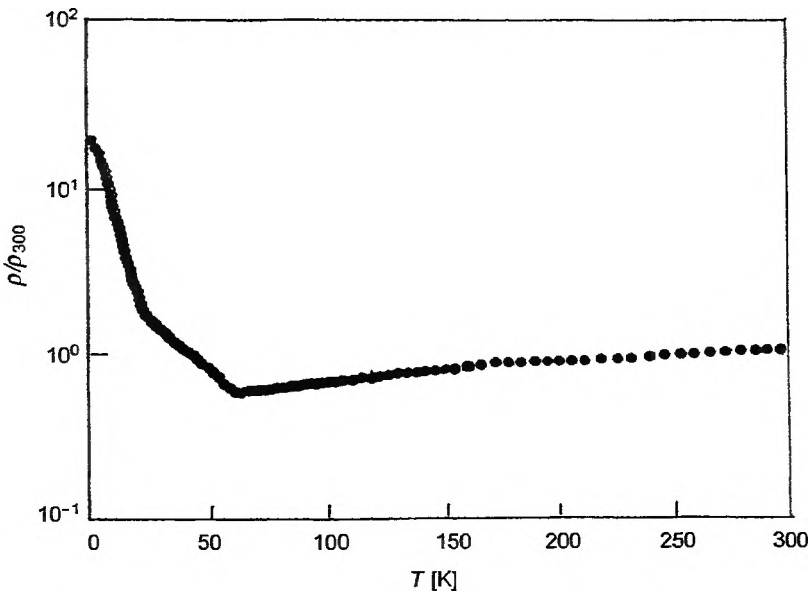
Związek	$\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$	$\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}^*$
γ [mJ/mol · K ² /(fu)] poniżej 5 K	180	350	140
T^* [K]	101	43	70(?)
R	1,5	1,6	2,62
p_{eff} [μ_B /fu]	3,8	2,6	3,09
θ [K]	–124	–46	–40
$\chi_0 \cdot 10^{-3}$ [cm ³ /mol · fu]	8	17	34,5
Θ_D [K]	250	257	190

* – Nie nadprzewodzi do 0,40 K.

jewski i wsp. [45] twierdzą, że przynajmniej w temperaturowej zależności oporu elektrycznego, $\rho(T)$, brak dowodów na koherencje tego związku, a wysoki współczynnik elektronowego ciepła właściwego γ wynika z nieuporządkowania podsieci Ce spowodowanego jej deficytowością oraz nieporządkiem podsieci metalu przejściowego, będącej skutkiem statystycznego podstawienia Fe przez Co. Jest charakterystyczne, że autorzy prac dotyczących skutteruditów ciężkofermionowych nie podają wartości $\mathcal{Z}T$, a dla $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ zapowiadają jego wyznaczenie [47]. Stwierdzono tylko, że $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ ma niskie przewodnictwo cieplne i, jak wspomniano, niskie $\mathcal{Z}T = 0,125$ [19], w niezbyt dobrej zgodności z rozważaniami teoretycznymi [48], które przewidują podwyższoną wielkość $\mathcal{Z}T$. W tych przypadkach twierdzenie o korzystnych właściwościach termoelektrycznych materiałów o silnie skorelowanych elektronach znajduje słabe potwierdzenie doświadczalne.

MIESZANA WARTOŚCIOWOŚĆ

Nim przejdziemy do opisu stanu mieszanej wartościowości (MW) w skutteruditach, tak jak na ogół jest ona traktowana dla lantanowców [50, 51], przedyskutujemy właściwości $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ wykazującego przemianę metal–izolator (MI), która powoduje często zachowanie zbliżone do przejścia w stan mieszanej wartościowości, choć w istocie jest spowodowana innym mechanizmem. Najbardziej spektakularnym przejawem tej przemiany jest temperaturowa zależność oporu elektrycznego przedstawiona na rys. 8 [38]. Zależność ta, między temperaturą po-



Rys. 8. Zależność temperaturowa znormalizowanego oporu elektrycznego, ρ/ρ_{300} , dla $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ [38]

kojową i ok. 60 K ($= T_{MI}$), charakteryzuje się dodatnim temperaturowym współczynnikiem oporu elektrycznego, jak dla typowych metali. Poniżej tej temperatury $\rho(T)$ wzrasta eksponencjalnie ze spadkiem temperatury, jak dla półprzewodnika, a minimum $\rho(T)$ w 60 K odpowiada przemianie MI. Ta przemiana nie jest spowodowana ani przemianą krystalograficzną, ani magnetyczną przemianą fazową (w trakcie opracowywania redakcyjnego obecnego przeglądu pojawiło się doniesienie Lee i wsp. – *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2001, 13, L45, mówiące o współistnieniu strukturalnej przemiany fazowej i przejścia metal–izolator w $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$). Przemiana MI nie daje się także wyjaśnić przejściem od Pr^{3+} w wysokich do Pr^{4+} w niskich temperaturach, gdyż nie obserwuje się znaczącej anomalii objętości komórki elementarnej w pobliżu przemiany. Izostrukturalne $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ i $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ wykazują właściwości metaliczne, a tylko fosforek i antymonek (zob. uwaga powyżej) Ru wykazują przemianę MI. Dyskutowaną przyczyną tej przemiany może być ulokowanie jonu Pr w specjalnym otoczeniu pochodzącym od podsieci Ru–P. Wtedy hybrydyzacja między elektronem $4f$ Pr i pasmem $4d$ Ru może doprowadzić do powstania szczeliny, ciśnienie zewnętrzne natomiast stabilizuje fazę izolatora [38]. Tak więc źródłem przemiany MI może być niestabilność powłoki walencyjnej Ru. W świetle tego stwierdzenia nie są zrozumiałe wyniki badania rozpraszania ramanowskiego [34], które pokazują znaczne mięknięcie modu P poniżej T_{MI} , a szerokość linii tegoż modu znacznie się powiększa. Być może także ruch atomów P odgrywa ważną rolę w mechanizmie przemiany MI w $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. O przejściu metal–izolator donoszono również dla $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ [25], choć przemiana ta nakłada się na temperaturę Curie. Problem wymaga dalszych badań.

Pokazane na rys. 7 [20, 24, 25] objętości atomowe poszczególnych wypełnionych skutteruditów sugerują, że większość związków ceru, z wyjątkiem antymonków rutenu i osmu, może wykazywać stan mieszanej wartościowości. W rzeczywistości inne właściwości fizyczne wskazują na stan MW w $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [35], $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ [46, 47, 49] i $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ [13c], przy czym oba pierwsze związki są również traktowane jako materiały ciężkofermionowe. Oprócz anomalii w objętości komórki elementarnej wyniki innych badań nie są tak jednoznaczne. Dla $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ wykonano badania XANES [35], które wykazały przede wszystkim obecność jonu Ce^{3+} , ale obserwuje się również mały pik pochodzenia elektronowego występujący przy energii analogicznej jak dla jonu Ce^{4+} . Wyniki podane w [35] sugerują, że w $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ jest skomplikowane wiązanie między jonem Ce a polianionem $-(\text{FeP}_4)^{n-}$. Te wyniki są konsystentne z postulowaną hybrydyzacją orbitalu d w Ce. Wyniki badań magnetycznych [12, 28, 35] wydają się wskazywać na mieszany charakter wartościowości Ce w tym fosforku. Te same badania pozwalają wyciągnąć podobne wnioski dla $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [13c].

Generalnie brak w literaturze wiadomości o uwięźnionej powodzeniem syntezie wypełnionego skutteruditów zawierającego cięższy lantanowiec, co tłumaczy się [7] dysproporcją między mniejszym promieniem jonowym R^{3+} a rozmiarem luki, która nie pozwala na powstanie efektywnego wiązania atomu lantanowca z siecią. Jednakże możliwe jest występowanie Tm i Yb w niektórych związkach

w postaci częściowo dwuwartościowej, a wiadomo, że promienie dwuwartościowych jonów Tm i Yb są porównywalne z promieniami trójwartościowych lekkich lantanowców (La + Eu). Dlatego otrzymanie związku iterbu jest pierwszą wskazówką, że może on występować w stanie MW. Niepowodzeniem skończyła się próba otrzymania fosforu [47], co zgadza się z wcześniejszym stwierdzeniem, że wartościowość lantanowca zależy od elektroujemności atomu pniktogenu w ten sposób, że wartościowość Yb jest wyższa w fosforu niż w odpowiednim antymonku [24]. Dla $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ najbardziej przekonujące są badania krawędzi absorpcji linii L_{III} [49], które pokazały stan wartościowości Yb, $v = 2,68$, a także wyniki badań magnetycznych [47]. Te ostatnie wyniki, na podstawie wyznaczonych wartości efektywnego momentu magnetycznego, pozwalały określić wzajemny stosunek Yb^{2+} i Yb^{3+} . Wielkość parametru sieci tego związku jest przekonującym dowodem obecności Yb w stanie MW [46]. Szeroki pik w temperaturowej zależności podatności magnetycznej, $\chi(T)$, w $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ w $T = 100$ K sugeruje istnienie stanu mieszanej wartościowości, ale niska stała Weissa $\theta = -26$ K, a także charakter zależności temperaturowej oporu elektrycznego, $\rho(T)$, skłaniają raczej do zaklasyfikowania tego połączenia jako związku Kondo [52]. Badania właściwości fizycznych wskazują, że stan podstawowy w tym związku wykazuje zachowanie cieczy niefermiowskiej (nFL – opis cieczy niefermiowskiej znajdzie czytelnik np. w [53]), które można zaobserwować w zależności temperaturowej ciepła właściwego, $C/T(T)$ (C/T może być opisane formułą $\gamma + \alpha T^{-3} - \beta \ln(T)$ poniżej $T = 0,7$ K lub $\gamma + \alpha T^{-3} - \beta T^{1/2}$ poniżej 1,2 K) i oporu elektrycznego ($\rho(T) \sim \rho(0) + \alpha T^n$ z $n = 1,6 \sim 1,7$ poniżej 5 K). Zamiana małej liczby atomów Ce przez La niszczy zachowanie typu cieczy niefermiowskiej (nFL) w temperaturowej zależności ciepła właściwego, C/T [54], prawdopodobnie przez zerwanie parowania nośników ładunku (koherencji) w podsieci Ce, a stan HF, współistniejący ze stanem nFL w kwantowym punkcie krytycznym (QCP), występuje znowu przy stężeniu atomów La, $x_{\text{La}} = 0,10$. Ten stan pojawia się również w wysokim polu magnetycznym ($H > 4$ T, $T < 1$ K), a uwidacznia się w temperaturowych zależnościach oporu elektrycznego i ciepła właściwego [54].

ZAKOŃCZENIE

Obliczenia struktury pasmowej [48, 55–58] wykonane różnymi metodami, szczególnie dla czteroczłonowego pierścienia pniktogenów w strukturze wypełnionego skutteruditu, wykazują znaczną rolę wiązania chemicznego dla właściwości termoelektrycznych. Te obliczenia dają podstawy zrozumienia, dlaczego niektóre z tych materiałów są metaliczne, a inne mają charakter półprzewodnikowy. W obliczeniach struktury pasmowej udało się również uzasadnić zmniejszanie się szczeliny hybrydyzacyjnej ze wzrostem parametru sieci oraz obserwację faktu, że hybrydyzacja elektronu f w związkach ceru maleje ze wzrostem masy pniktogenu. Podobnie znalazł uzasadnienie wpływ domieszek (Fe w miejsce Co) na wła-

ściwości termoelektryczne. Ostatnio Fornari i Singh [59] wykonali obliczenia struktury pasmowej potwierdzające znaczenie pierścieni pniknidkowych, ale jednocześnie sugerujące, że pasmo walencyjne, ze względu na swoje położenie w przestrzeni odwrotnej, nie zapewnia właściwych warunków do wystąpienia odpowiednio silnych oddziaływań (korelacji), pozwalających uzyskać sensowne właściwości termoelektryczne typu p przy korzystnej gęstości nośników dziurowych. Nadzieję na znacznie lepsze właściwości termoelektryczne stwarzałyby wypełnione skutterudity La typu n , ale takie materiały są trudne do otrzymania. Posługując się tymi samymi założeniami, autorzy ci obliczyli strukturę pasmową $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$ i $\text{La}(\text{Ru,Rh})_4\text{Sb}_{12}$ [59] i stwierdzili, że ostatni związek jest typu n . Jeśli uda go się otrzymać, to powinien mieć wysoki współczynnik dobroci we właściwym zakresie temperaturowym. Być może pewną nadzieję na otrzymanie wymienionego wyżej związku pseudopotrójnego stwarzają wyniki uzyskane dla innych związków pseudopotrójnych, mianowicie $\text{La}(\text{Ru,Os})_4\text{P}_{12}$ [60], lecz niestety są one izoelektronowe z $\text{LaRu}_4\text{Sb}_{12}$, a więc z pewnością typu p .

Autor ma nadzieję, że zaprezentowany przegląd pokaże, jak wiele materiałów o interesujących właściwościach fizycznych i chemicznych rokuje nadzieję na ciekawe zastosowania.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science*, 1996, **272**, 1325.
- [2] G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, *Physics Today*, 1997, 42.
- [3] B.C. Sales, D. Mandrus, B.C. Chakoumakos, V. Keppens, J.R. Thompson, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 15 081.
- [4] B.C. Sales, *MRS Bull.*, 1998, **23**, 15.
- [5] W. Suski, T. Palewski, *Ternary lanthanide pnictides*, [w:] *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, New Series, Group III: Condensed Matter, red. H.P.J. Wijn, Springer Verlag, Berlin, w druku.
- [6] G.A. Slack, [w:] *CRC Handbook of Thermoelectric*, red. D.M. Rowe, Chemical Rubber, Boca Raton, FL 1995, s. 407.
- [7] W. Jeitschko, D. Braun, *Acta Cryst. B*, 1977, **33**, 3401.
- [8] S. Zemni, Duc Tranqui, P. Chaudonet, R. Madar, J.P. Senateur, *J. Solid State Chem.*, 1986, **65**, 1.
- [9] B. Chen, J.-H. Xu, C. Uher, D.T. Morelli, G.P. Meisner, J.P. Fleurial, T. Cailliar, A. Borshchewsky, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 1476.
- [10] L. Chapon, D. Ravot, J.C. Tedenac, *J. Alloy. Compd.*, 1999, **282**, 58.
- [11] D.J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Comm. Met.*, 1980, **76**, 33.
- [12] G.P. Meisner, M.S. Torikachvili, K.N. Yang, M.B. Maple, R.P. Guertin, *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**, 3073.
- [13] a. N.T. Stetson, S.M. Kauzlarich, H. Hope, *J. Solid State Chem.*, 1991, **91**, 140;
b. C.B.H. Evers, L. Boonk, W. Jeitschko, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1994, **620**, 1028;
c. M.E. Danebrock, C.B.H. Evers, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, **57**, 381.

- [14] R.N. de Mesquita, G.E. Barberis, C. Rettori, M.S. Torikachvili, M.B. Maple, *Solid State Commun.*, 1990, **74**, 1047.
- [15] G.S. Nolas, G.A. Slack, D.T. Morelli, T.M. Tritt, A.C. Ehrich, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**, 4002.
- [16] D. Mandrus, B.C. Sales, V. Keppens, B.C. Chakoumakos, P. Dai, L.A. Boatner, R.K. Williams, J.R. Thompson, T.W. Darling, A. Migliori, M.B. Maple, D.A. Gajewski, E.J. Freeman, *Filled skutterudite antimonides: Validation of electron-crystal phonon-glass approach to new thermoelectric materials*, [w:] *Thermoelectric Materials – New Directions and Approaches*, red. T.M. Tritt, G. Mahan, H.B. Lyon, Jr., M.G. Kanatzidis, MRS Symp. Proc., 1997, **478**, 199.
- [17] B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, D. Mandrus, J.W. Sharp, N.R. Dilley, M.B. Maple, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 1999, **545**, 13.
- [18] D.J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Comm. Met.*, 1980, **72**, 147.
- [19] D.T. Morelli, G.P. Meisner, *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**, 3777.
- [20] J.W. Kaiser, W. Jeitschko, *J. Alloy. Compd.*, 1999, **291**, 66.
- [21] M.D. Hornbostel, E.J. Hyer, J. Thiel, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2665.
- [22] M.D. Hornbostel, E.J. Hyer, J.H. Edvalson, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4270.
- [23] H. Sellinshegg, S.L. Studemeyer, M.D. Hornbostel, D.C. Johnson, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1096.
- [24] C.B.H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk, D.J. Braun, T. Ebel, U.D. Scholz, *J. Alloy. Compd.*, 1995, **224**, 184.
- [25] C. Sekine, H. Saito, T. Uchiumi, A. Sakai, I. Shirovani, *Solid State Commun.*, 1998, **106**, 441.
- [26] M.S. Torikachvili, J.W. Chen, Y. Dalichaouch, R.P. Guertin, M.W. McElfresh, C. Rossel, M.B. Maple, G.P. Meisner, *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 8660.
- [27] A. Gérard, F. Grandjean, J.A. Hodges, D.J. Braun, W. Jeitschko, *J. Phys. C*, 1983, **16**, 2797.
- [28] F. Grandjean, A. Gérard, D.J. Braun, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids*, 1984, **45**, 877.
- [29] A. Szytuła, J. Leciejewicz, *Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type*, [w:] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 12, ch. 83, red. K.A. Gschneidner, Jr. & L. Eyring, Elsevier, Amsterdam 1989, s. 133.
- [30] L.E. DeLong, G.P. Meisner, *Solid State Commun.*, 1985, **53**, 119.
- [31] H.F. Braun, *Phys. Lett. A*, 1980, **75**, 386.
- [32] G.P. Meisner, *Physica B*, 1981, **108**, 763.
- [33] T. Uchiumi, I. Shirovani, C. Sekine, S. Todo, T. Yagi, Y. Nakazawa, K. Kanoda, *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**, 689.
- [34] I. Shirovani, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo, T. Yagi, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 7866.
- [35] J.S. Xue, M.R. Antonio, W.T. White, L. Soderholm, S.M. Kauzlarich, *J. Alloy. Compd.*, 1994, **207/208**, 161.
- [36] A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1960, **39**, 1781.
- [37] P. Fulde, H.E. Hoening, *Solid State Commun.*, 1970, **8**, 341; P. Fulde, *Crystal fields*, [w:] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 2, red. K.A. Gschneidner, Jr. & L. Eyring, Elsevier, Amsterdam 1978, s. 295; J. Keller, *The influence of crystalline electric fields on the superconducting properties of rare-earth alloys and compounds*, [w:] *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*, red. J.E. Crow, R.P. Guertin, T.W. Mihalisin, Plenum Press, New York 1980 s. 519.
- [38] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 3218.
- [39] Zob. np. C. Probst, I. Wittig, *Superconductivity: Metals, alloys and compounds*, [w:] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 1, red. K.A. Gschneidner, Jr. & L. Eyring, Elsevier, Amsterdam 1978, s. 749.
- [40] Np. T.F. Smith, H.L. Luo, *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, 596.
- [41] W.E. Pickett, A.J. Freeman, D.D. Koelling, *Phys. Rev. B*, 1980, **22**, 2695.
- [42] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, 1984, **56**, 755.

- [43] H.-R. Ott, *Characteristic and features of heavy electron materials*, [w:] *Progress in Low Temperature Physics*, vol. 11, red. D.F. Brewer, Elsevier, Amsterdam 1987, s. 215.
- [44] N. Grewe, F. Steglich, *Heavy fermions*, [w:] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 14, red. K.A. Gschneidner, Jr. & L. Eyring, Elsevier, Amsterdam 1991, s. 343.
- [45] D.A. Gajewski, N.R. Dilley, E.D. Bauer, E.J. Freeman, R. Chan, M.B. Maple, D. Mandrus, B. Sales, A.H. Lacerda, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 1998, **10**, 6973.
- [46] M.B. Maple, N.R. Dilley, D.A. Gajewski, E.D. Bauer, E.J. Freeman, R. Chan, D. Mandrus, B.C. Sales, *Physica B*, 1999, **259-261**, 8.
- [47] N.R. Dilley, E.J. Freeman, E.D. Bauer, M.B. Maple, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 6287.
- [48] L. Nordström, D.J. Singh, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 1103.
- [49] A. Leithe-Jasper, D. Kaczorowski, P. Rogl, J. Bogner, M. Reissner, W. Steiner, G. Wiesinger, C. Godart, *Solid State Commun.*, 1999, **109**, 395.
- [50] I.A. Smirnov, V.S. Oskotskii, *Usp. Fiz. Nauk*, 1978, **124**, 241.
- [51] P. Wachter, *Intermediate Valence and heavy fermions*, [w:] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 19, red. K.A. Gschneidner, Jr. & L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin, Elsevier, Amsterdam 1993, s. 1.
- [52] N. Takeda, M. Ishikawa, *Physica B*, 1999, **259-261**, 92.
- [53] L.B. Joffe, A.J. Millis, *Usp. Fiz. Nauk*, 1998, **168**, 672.
- [54] N. Takeda, M. Ishikawa, *Physica B*, 2000, **281-282**, 388.
- [55] R.B. King, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3048.
- [56] D.W. Jung, M.H. Whangbo, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 2252.
- [57] D.J. Singh, I.I. Mazin, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, R1650.
- [58] M. Fornari, D.J. Singh, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 9722.
- [59] M. Fornari, D.J. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 3666.
- [60] I. Shirovani, T. Adachi, K. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi, M. Kinoshita, *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, **57**, 211.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 października 2000

**SPALANIE MIESZANIN METALI
Z POLIMERAMI FLUOROWĘGLOWYMI**
COMBUSTION OF MIXTURES OF METALS
WITH FLUOROCARBON POLYMERS

Stanisław Cudziło

*Wydział Uzbrojenia i Lotnictwa, Wojskowa Akademia Techniczna
ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Mechanizm procesu spalania mieszanin metali z politetrafluoroetylenem (PTFE)
 - 1.1. Czynniki determinujące liniową prędkość spalania
 - 1.2. Termochemia spalania mieszanin metal-PTFE
 - 1.3. Rozkład termiczny PTFE i jego mieszanin z metalami
2. Charakterystyki wrażliwościowe mieszanin PTFE z metalami
 - 2.1. Wrażliwość na uderzenie i tarcie
 - 2.2. Wrażliwość na ogrzewanie przeponowe
 - 2.3. Wrażliwość na promieniowanie laserowe
3. Charakterystyki emisyjne promieniowania płomienia
4. Proces starzenia i trwałość mieszanin Mg-PTFE
5. Zastosowanie mieszanin metali z polimerami fluorowęglowymi
 - 5.1. Kompozycje metal-teflon-witon (MTV) jako inicjatory procesu spalania
 - 5.2. Mieszaniny MTV jako źródła promieniowania podczerwonego
 - 5.3. Mieszaniny metal-PTFE w roli układów podtrzymujących spalanie złożonych kompozycji pirotechnicznych

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Stanisław Cudziło urodził się w 1960 r. Jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej (WAT). Stopień magistra chemii (w specjalności chemia i technologia materiałów wybuchowych) uzyskał w 1985 r. Doktoryzował się na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej WAT w 1994 r. Od 1986 r. pracuje w WAT w Zakładzie Materiałów Wybuchowych i Fizyki Wybuchu – obecnie na stanowisku adiunkta. Jego główne zainteresowania naukowe związane są z fizykochemią procesów spalania i detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych i piroteczniczych. Specjalizuje się w eksperymentalnych metodach badań procesu detonacji oraz jego oddziaływania na otaczające środowisko. Dr inż. Stanisław Cudziło jest autorem i współautorem 45 artykułów oraz współautorem monografii pt. *Wojskowe materiały wybuchowe*.

ABSTRACT

The main aim of the paper is to overview recent works dedicated to miscellaneous aspects of combustion process of metal-fluorocarbon polymer formulations. In order to systematise the collected data, the article is divided into sections discussing consecutively: mechanism of the combustion process and factors determining the linear burning rate, thermal decomposition of the mixtures, their sensitivity to mechanical, thermal and laser stimuli, emission characteristics of the flame accompanying combustion, problems concerning their stability and ageing process, and their application forms of military interest.

Metal-fluorocarbon polymer compositions are heterogeneous high-energetic materials in which the burning rate is strongly dependent on the metal particle sizes (ϕ) and the concentration of metal (ξ) in the mixture [8–16]. The oxidation reaction of metal particles is considered to occur from the surface of each particle and propagates towards its centre (Figs 1, 6). If the total burning surface area of the metal particles is small, the reaction completes at far downstream of the propellant burning surface. Therefore the heat flux feedback from the gas phase to the front of the combustion wave and, consequently, the burning rate rise when ξ increases and ϕ decreases (Figs 2–5 and 7–9). By using metals that melt down at a temperature below the PTFE decomposition temperature (770 K), it is also possible to facilitate the initiation and propagation of the combustion wave in the compositions in question (Figs 5, 8, 9) [12, 13, 16].

Applying different methods of thermal analysis to study the decomposition of PTFE in the presence of some metals, it has been shown that an addition of Mg, Al, Al_3Mg_4 , Ti, B, Zr causes the purely endothermic decomposition of PTFE in nitrogen and argon to develop exotherms with onsets in the temperature range 740–770 K (Tab. 3, Figs 12, 13). As the amount of a metal increases these exotherms enlarge whereas the decomposition endotherm is reduced in size (Fig. 11).

Size of Mg particles and its concentration in a MTV mixture affects not only the burning rate and decomposition parameters, but also the sensitivity of the mixture [11]. MTV compositions seem to be quite sensitive to impact and their sensitivity increases with increasing burning rate [21]. On the other hand, they have low sensitivity to friction (Tab. 5) [22] and do not produce a hazardous response while being heated under typical cookoff conditions (Tab. 6) [23].

PTFE is an exceptionally good oxidiser in composition designed for producing high radiation output in the IR region (Tab. 7) [25, 26, 35, 36]. MTV compositions display functional relation between stoichiometry and specific intensity of radiation in 2–3 μm and 3–5 μm bands (Fig. 16). With rising weight fraction of Mg up to 60% the specific intensity increases. For values of $\xi > 60\%$, the radiation output decreases [26, 36]. Infrared tracking flares are the main direction of military applications of MTV formulations [4, 35, 36]. The latest patent in the field claims an IR-emitting flare composition comprising about 54–58% of Mg and the remainder a mixture of PTFE and polytrifluorochloroethylene in substantially equal amount [36]. This mixture is superior to prior-art flares (Tab. 11, Fig. 21).

Ageing of MTV is caused by the reaction of magnesium with water into magnesium hydroxide and hydrogen. This reaction continues until all Mg is converted into $Mg(OH)_2$ (Tab. 8, Fig. 17). The burning characteristics, the maximum pressure and in particular the burning time are changed with respect to unaged pellets (Fig. 18). These changes greatly affect the performance of the compositions [27].

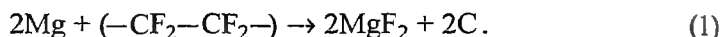
Because of important advantages of MTV mixtures as a relative high caloric output, strong radiant output, generation of multiphase reaction products, low gas output, these compositions are used as igniters for solid rocket motors and other pyrotechnics. A general conclusion that can be made on the basis of the papers [27–33] is that metal-rich compositions (containing 60–65% Mg) perform better than other ones.

Finally metal-PTFE formulations are a perfect solution for composite pyrotechnic mixtures in which presence of oxygen is undesirable. Such a situation takes place in compositions producing clouds rich in soot particles [37, 38] or in smoke-generating mixtures based on red phosphorus [39, 40].

WSTĘP

„Politetrafluoroetylen (PTFE) wykazuje niespotykaną odporność chemiczną w stosunku do większości środowisk agresywnych. Wynika to z dużej energii wiązania C—F, najsilniejszego spośród wszystkich znanych w chemii organicznej wiązań pomiędzy atomami węgla a innymi pierwiastkami. Wielkie rozmiary atomów fluoru i ich spiralne rozmieszczenie dookoła łańcucha węglowego uniemożliwiają atak substancji chemicznych na wiązanie C—C”.

Cytat ten, zaczerpnięty z monografii poświęconej fluoropolimerom [1], wystawia PTFE jak najgorsze świadectwo pod względem możliwości jego zastosowania w roli utleniacza mieszanin pirotechnicznych. Pomimo tego już pod koniec lat 60. XX w. zaproponowano go do tej roli, opierając się na entalpowym uprzywilejowaniu reakcji PTFE z metalami trzech pierwszych grup układu okresowego. Zainicjowane wówczas intensywne badania zaowocowały wkrótce pierwszymi patentami [2, 3], w których zastrzegano wysokoenergetyczne kompozycje pirotechniczne zawierające PTFE i subtelnie rozdrobione proszki metali, takich jak magnez, glin, tytan i inne. W tym samym okresie stwierdzono, że procesowi spalania w układzie Mg-PTFE towarzyszy silna emisja promieniowania podczerwonego [4]. Efekt ten przypisywano ogrzanym do wysokich temperatur cząstkom węgla stanowiącym jeden z podstawowych produktów spalania tych mieszanin [5]:



Potwierdzenie dużej skuteczności mieszanin Mg-PTFE jako celów pozomych dla pocisków naprowadzających się na źródło ciepła nadało nowy impet badaniom mieszanin metali z polimerami fluorowęglowymi. Niestety, większość rezultatów tych prac nie była publikowana w dostępnej literaturze. Krótką ich charakterystykę przedstawiono jedynie w encyklopedycznym opracowaniu [6], gdzie podano m.in. binarne mieszaniny metal-PTFE charakteryzujące się największym ciepłem reakcji w przeliczeniu na jednostkę objętości (tab. 1).

Tabela 1. Ciepło reakcji stechiometrycznych mieszanin metal-PTFE

Metal	Produkt reakcji	Ciepło reakcji, Q [kJ/cm ³]
Be	BeF ₂	24,0
La	LaF ₃	21,0
U	UF ₃	19,8
Mg	MgF ₂	19,8
Hf	HfF ₃	19,0
U	UF ₄	18,9
Zr	ZrF ₃	18,6
Zr	ZrF ₄	18,6
Hf	HfF ₄	18,2
Ti	TiF ₃	17,0
Ti	TiF ₄	14,6

Biorąc pod uwagę wartości ciepła reakcji, a także dostępność i cenę poszczególnych metali, zrozumiałe jest, dlaczego praktyczne znaczenie w roli paliwa znalazł magnez. Adiabatywna temperatura spalania stechiometrycznej mieszaniny Mg-PTFE wynosi niemal 3400 K. Produkty spalania w temperaturze 1200 K zawierają głównie stały węgiel i MgF_2 oraz niewielkie ilości wolnego fluoru i jego nierównowagowych związków z magnezem i węglem (MgF , CF_2 , CF) [6].

Wysokie wartości ciepła i temperatur spalania oraz wielofazowość produktów spalania w połączeniu z ich dużą aktywnością emisyjną w podczerwieni to również wymagania stawiane kompozycjom zapalającym. Z tego względu mieszaniny Mg-PTFE stały się w ostatnich latach obiektem badań także pod tym kątem. Ten kierunek zastosowań jest o tyle perspektywiczny, że istnieje pilna potrzeba opracowania efektywnych mieszanin zdolnych inicjować spalanie dużych ładunków pirotechnicznych, prochów i paliw raketowych o obniżonej wrażliwości [7].

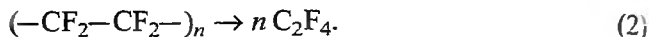
Celem niniejszej pracy jest dokonanie przeglądu literatury poświęconej najróżniejszym aspektom procesu spalania w mieszaninach metal-PTFE. Aby usystematyzować zebrane dane, artykuł podzielony jest na rozdziały omawiające kolejno: mechanizm procesu spalania i czynniki determinujące liniową prędkość propagacji fali spalania, proces dekompozycji termicznej mieszanin, ich wrażliwość na bodźce mechaniczne i cieplne, charakterystyki emisyjne płomieni towarzyszących spalaniu oraz problemy dotyczące trwałości mieszanin i kierunków ich zastosowań w technice wojskowej.

1. MECHANIZM PROCESU SPALANIA MIESZANIN METALI Z POLITETRAFLUOROETYLENEM (PTFE)

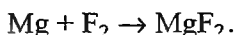
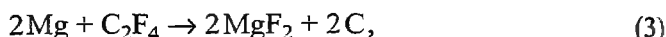
Możliwość wykorzystania jako utleniaczy polimerów fluorowęglowych, znanych ze swej wyjątkowej obojętności chemicznej, wynika z faktu, że energia wiązania fluoru z niektórymi metalami przewyższa nawet energię wiązania C—F (481 kJ/mol w PTFE). Reakcje chemiczne w mieszaninach metal-polimer fluorowęglowy rozpoczynają się od termicznego rozkładu polimeru, którego końcowym produktem jest m.in. fluor. Ten z kolei wchodzi w gwałtowne reakcje z metalami, utleniając je zazwyczaj do najwyższych stopni utlenienia dzięki swej dużej elektroujemności. Jeżeli efekt cieplny tych reakcji jest wystarczająco duży, proces spalania ma charakter procesu autotermicznego, propagującego się z pewną stałą prędkością liniową, której wartość zależy od ilości uwalnianego ciepła i parametrów fizycznych mieszaniny i otoczenia.

Z fizycznego punktu widzenia rozważane kompozycje pirotechniczne przedstawiają sobą mechaniczną mieszaninę subtelnie rozdrobnionego metalicznego paliwa i stosunkowo łatwo poddającego się gazyfikacji utleniacza (np. PTFE). Składniki mieszaniny mają znacznie różniące się temperatury przemian fazowych. PTFE topi się w temperaturze ok. 615 K i ulega szybkiej depolimeryzacji po przekroczeniu 770 K [1]. Najbardziej popularny składnik palny, magnez, ma

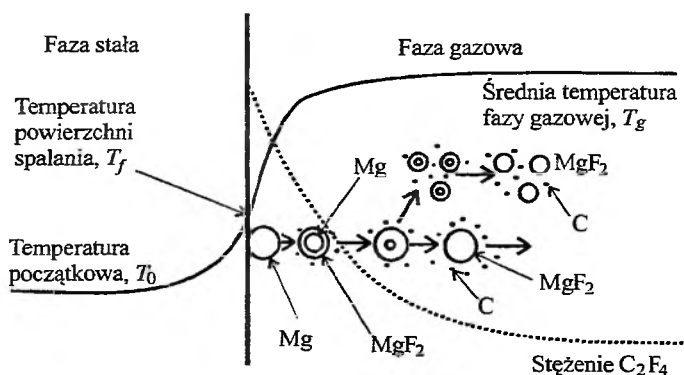
temperatury topnienia i wrzenia wynoszące odpowiednio 922 K i 1363 K. W tej sytuacji proces propagacji fali spalania w mieszaninie magnezu i PTFE jest opisywany modelem, w którym przyjmuje się, że na powierzchni fazy skondensowanej fali zachodzi gwałtowna gazyfikacja PTFE [8]:



Powstały strumień tetrafluoroetylenu i produktów jego dalszej pirolizy unosi z powierzchni spalania cząstki i krople magnezu, które ulegają następnie spalaniu w myśl reakcji:



Energia uwalniana w wyniku tych reakcji jest przekazywana w drodze przewodnictwa i promieniowania na powierzchnię spalania, co kompensuje straty ciepła na ogrzanie mieszaniny i rozkład PTFE (rys. 1).

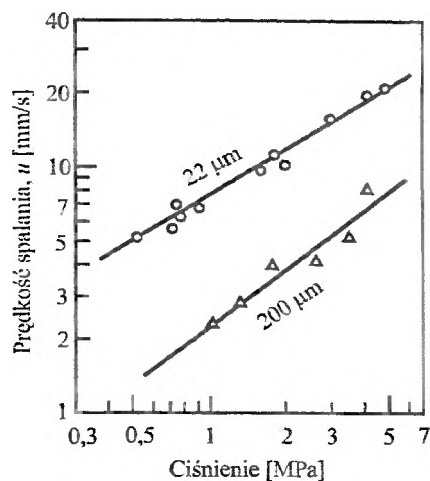


Rys. 1. Model fizyczny procesu spalania mieszaniny Mg-PTFE [9]

W omawianym modelu zakłada się, że reakcja utlenienia magnezu rozpoczyna się na powierzchni jego kropeł i propaguje w ich głąb. Dlatego globalna szybkość wydzielania energii i prędkość propagacji fali spalania powinny być kontrolowane głównie przez wielkość cząstek metalu i ich ilość w reagującym strumieniu. Słuszność tego stwierdzenia została wielokrotnie udowodniona w wielu pracach [8-15].

1.1. CZYNNIKI DETERMINUJĄCE LINIOWĄ PRĘDKOŚĆ SPALANIA

Autorzy artykułu [9] stwierdzili, że liniowa prędkość spalania mieszaniny Mg-PTFE rośnie wraz z zawartością magnezu (ξ) oraz wraz ze zwiększeniem stopnia jego zdyspersgowania. Uzyskane w cytowanej pracy wyniki pomiarów prędkości spalania (u) przy różnych wartościach ciśnienia, dla mieszanin zawierających 60% Mg o rozdrobnieniu 22 μm lub 200 μm , przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Prędkość spalania mieszanin Mg-PTFE (u) w funkcji ciśnienia przy różnym stopniu rozdrobnienia magnezu; ξ Mg = 60%

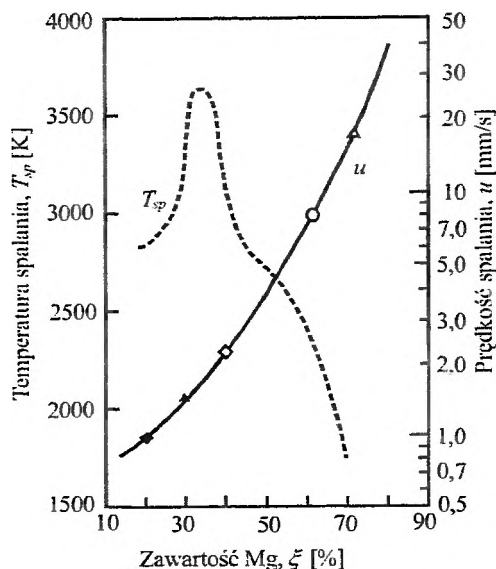
Dane z rys. 2 wskazują, że prędkość propagacji fali spalania jest liniową funkcją ciśnienia oraz że zwiększeniu jej wartości sprzyja obniżenie średnic cząstek Mg. W warunkach eksperymentu badane mieszaniny spalają się z prędkościami w przedziale 2–20 mm/s.

Wpływ zawartości Mg o średnicy cząstek 22 μm na prędkość spalania przy ciśnieniu 1 MPa jest pokazany na rys. 3. Na wykres naniesiono także zależność adiabatycznej temperatury spalania od zawartości Mg [8–10].

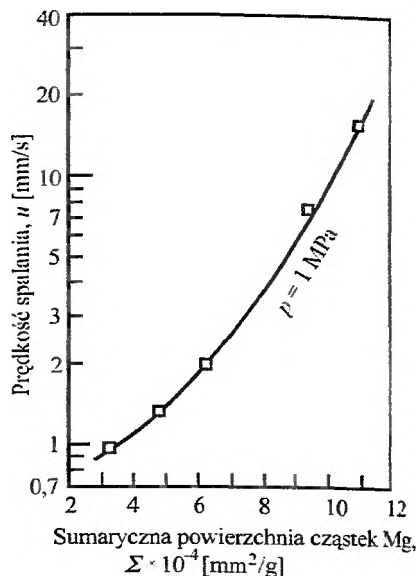
Prędkość spalania monotonicznie rośnie wraz ze wzrostem stężenia magnezu, natomiast T_{sp} osiąga wartości maksymalne przy udziale Mg równym 33%, tzn. odpowiadającym stechiometrii reakcji (3). Obserwowany efekt wzrostu prędkości spalania, mimo obniżania się kaloryczności mieszanin, autorzy cytowanych prac przypisują zwiększaniu się sumarycznej powierzchni cząstek Mg zawartych w jednostce masy mieszaniny (rys. 4).

Silny charakter zależności $u = f(\Sigma)$ potwierdza, że etapem kontrolującym szybkość wydzielania energii za frontem fali spalania jest etap transportu utleniacza do powierzchni cząstek metalu. Czas jego trwania może być skrócony przez zwiększenie powierzchni reakcji, czyli przez zastosowanie mieszanin bogatszych w metal lub użycie subtelniej rozdrobnionego metalu. Wówczas lokalna stechiometria reakcji między Mg a gazowymi produktami rozkładu PTFE zbliża się do optymalnej, co ostatecznie zwiększa ilość energii wydzielonej bezpośrednio za frontem fali spalania i dzięki temu przyspiesza jego propagację.

Podobne wyniki badań procesu spalania kompozycji Mg-PTFE uzyskano w pracy [11]. Dla mieszanin zawierających odpowiednio 50, 70 lub 80% magnezu o rozdrobnieniu 49 μm maksymalną wartość prędkości spalania (ok. 12 mm/s przy ciśnieniu 3,5 MPa) zarejestrowano dla mieszaniny o składzie Mg/PTFE = 70/30. Wykładnik ciśnieniowy prędkości spalania szybko maleje wraz ze wzrostem stę-



Rys. 3. Wpływ zawartości Mg (ξ) na prędkość spalania (u) i adiabatyczną temperaturę spalania (T_{sp}); $p = 1 \text{ MPa}$



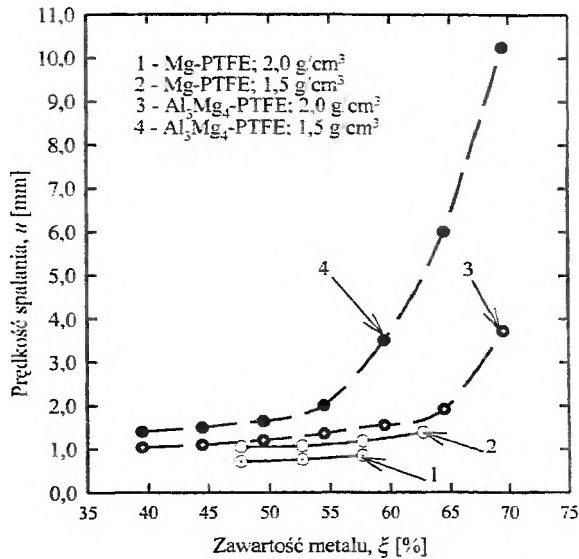
Rys. 4. Prędkość spalania w funkcji sumarycznej powierzchni cząstek Mg (Σ) zawartych w jednostce masy mieszaniny

zenia Mg, zmieniając się od 0,7 dla mieszaniny Mg/PTFE = 50/50 do 0,06 dla kompozycji zawierającej 80% magnezu. Brak zależności prędkości spalania od ciśnienia w przypadku bogatych w metal mieszanin jest wynikiem zminimalizowania ilości gazowych produktów spalania.

Wyniki pomiarów prędkości spalania mieszanin zawierających również inne niż Mg paliwa zostały opublikowane w pracach [12, 13]. W pierwszej z nich zaproponowano ponadto teoretyczny model procesu spalania, który zweryfikowano na podstawie literaturowych i własnych [13] danych eksperymentalnych. Niektóre rezultaty tych badań zostały przedstawione na rys. 5–10.

Zależność prędkości spalania mieszanin magnezu z PTFE i stopu glinowo-magnezowego Al_3Mg_4 z PTFE od zawartości metalu i gęstości mieszaniny ilustruje wykres z rys. 5. Pomiarów wykonywano w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym i dla ładunków bez otoczek. Średni rozmiar cząstek metalu wynosił 80 μm w wypadku Mg i 100 μm dla Al_3Mg_4 . Używano polskiego PTFE marki TARFLEN SM1 (proszek suspensyjny, mielony, o średnicy ziaren ok. 40 μm) [12, 13].

Dla obydwu mieszanin prędkość spalania rośnie wraz ze wzrostem zawartości metalu i obniżeniem gęstości. Mieszaniny z Mg, niezależnie od ich składu i gęstości, spalają się wolniej niż kompozycje zawierające Al_3Mg_4 . Prędkość spalania mieszanin Mg-PTFE słabo zależy od ich składu (krzywe 1 i 2). Ta sama zależność w wypadku kompozycji z Al_3Mg_4 jest znacznie silniejsza, zwłaszcza dla mniejszej gęstości zaprasowania (krzywa 4).

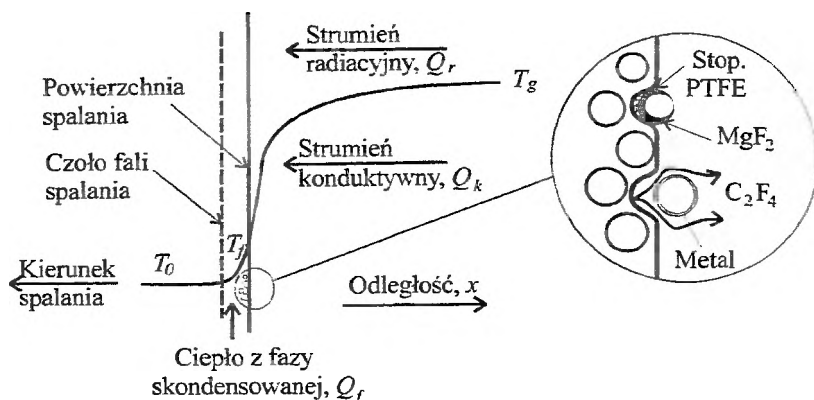


Rys. 5. Prędkości spalania mieszanin Mg-PTFE i Al₃Mg₄-PTFE pod ciśnieniem 0,1 MPa przy zmiennej zawartości metalu dla różnych gęstości

Obserwowane różnice w charakterystykach procesu spalania tych mieszanin wynikają, zdaniem autorów, z różnic w temperaturach topnienia metali. Al₃Mg₄ topi się w temperaturze 736 K, a zatem w momencie uwolnienia drugiego reagenta (C₂F₄) jest w fazie ciekłej. Dzięki temu stopień przereagowania mieszaniny w bezpośrednim sąsiedztwie frontu spalania jest znacznie większy niż dla kompozycji z magnezem. Egzotermiczne reakcje w tym obszarze przybliżają strefę wysokich temperatur do czoła fali, ułatwiając tym samym proces jej propagacji [12].

W modelu teoretycznym, zastosowanym w pracy [12] do opisu spalania rozważanych mieszanin, zakłada się, że ciepło niezbędne do podtrzymania procesu przekazywane jest od produktów spalania do frontu fali w postaci strumienia ciepła drogą przewodnictwa i promieniowania. Uwzględniono również możliwość wydzielania energii na powierzchni spalania w wyniku reakcji zachodzących w fazie skondensowanej (rys. 6).

Przed czołem fali spalania paliwo i utleniacz są w fazie skondensowanej i w tym obszarze nie występują reakcje chemiczne. Temperatura mieszaniny wzrasta od temperatury początkowej T_0 do temperatury na powierzchni spalania T_f na skutek przewodnictwa cieplnego. Za czołem fali część metalu może reagować z utleniaczem w fazie skondensowanej, szczególnie gdy metal topi się w niskiej temperaturze. Następnie cząstki metalu są wyrwane i unoszone z powierzchni spalania strumieniem gazu powstałym z rozkładu PTFE. Egzotermiczne reakcje w strumieniu powodują gwałtowny wzrost jego temperatury do temperatury płomienia T_g . W kierunku powierzchni spalania od nagranych do wy-



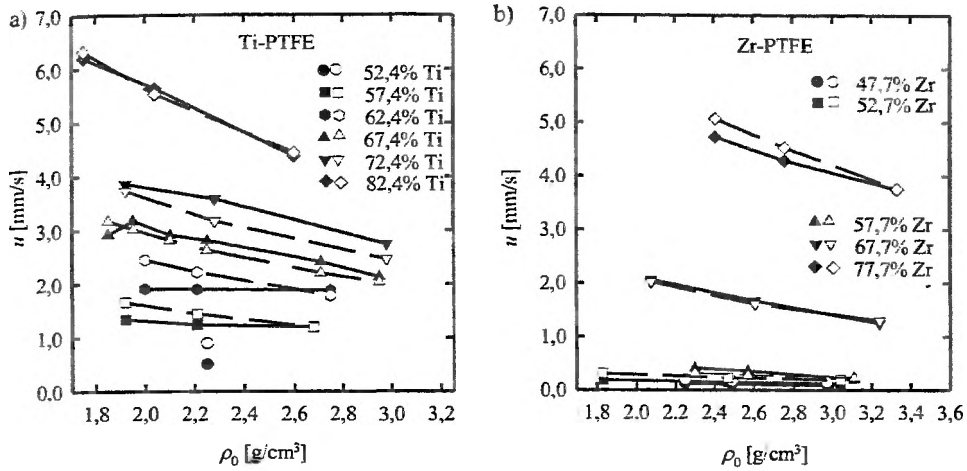
Rys. 6. Model struktury fali spalania mieszanin metal-PTFE [12]

sokich temperatur cząstek skondensowanych produktów reakcji przemieszczają się strumienie ciepła drogą przewodnictwa i promieniowania.

Analiza procesu spalania mieszanin Mg, Al, Al_3Mg_4 , Ti, Zr z PTFE przy wykorzystaniu powyższego modelu została przeprowadzona w pracy [13]. W jej rezultacie wykazano, że dla większości badanych mieszanin uzyskiwano dobrą zgodność wyników obliczeń i pomiarów prędkości spalania przy założeniu, że metal i PTFE nie reagują w fazie skondensowanej. W zasadzie tylko dla kompozycji Al_3Mg_4 -PTFE z dużym udziałem metalu niezbędne było uwzględnienie ciepła wydzielonego na czole fali spalania, aby uzyskać liniową prędkość spalania zbliżoną do eksperymentalnej. Oszacowane w ten sposób wartości stopnia przereagowania na powierzchni spalania wynoszą maksymalnie ok. 2%. Fakt ten dobrze koreluje z rezultatami badań termicznego rozkładu PTFE w obecności Al_3Mg_4 , z których wynika, że temperatura inicjacji egzotermicznych reakcji w tych mieszaninach jest niższa od temperatury rozkładu PTFE (por. 1.3).

Na rys. 7 przedstawiono wyniki eksperymentalne (linie ciągłe i wypełnione symbole) oraz rezultaty modelowania (linie przerywane i puste symbole) zależności liniowej prędkości spalania od gęstości dla mieszanin tytanu i cyrkonu z PTFE. Do sporządzania kompozycji używano proszków metali o średnich rozmiarach cząstek wynoszących $150\ \mu\text{m}$ dla Ti i $20\ \mu\text{m}$ dla Zr [13].

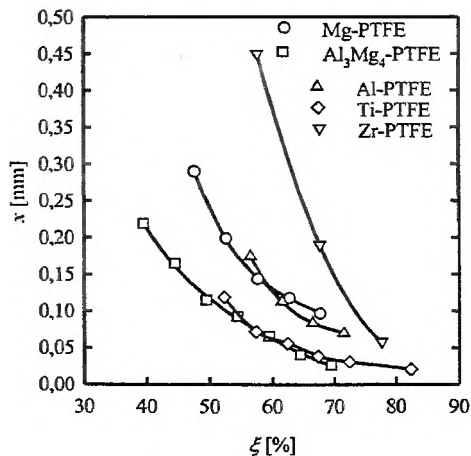
Również w wypadku tych mieszanin prędkość spalania maleje wraz ze zmniejszeniem udziału metalu oraz zwiększeniem gęstości zaprasowania. Zależność od gęstości ma charakter liniowy i jest tym silniejsza, im więcej metalu jest w mieszaninie. Przy porównywalnych zawartościach obydwu metali, wyższe wartości u mają kompozycje z tytanem. Jest to o tyle nieoczekiwane, że stosowano proszek Ti o rozdrobnieniu znacznie mniejszym niż proszek cyrkonu. Badania derywatograficzne wskazują jednak, że Ti, podobnie jak Al_3Mg_4 , wchodzi w egzotermiczne reakcje z PTFE w fazie skondensowanej fali spalania (por. 1.3).



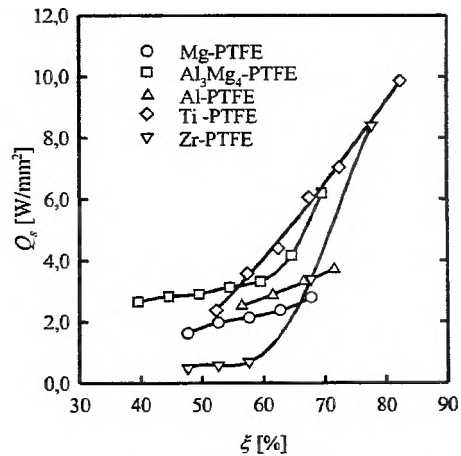
Rys. 7. Zależność liniowej prędkości spalania mieszanin Ti-PTFE (a) i Zr-PTFE (b) od gęstości

Stosując omawiany model do analizy procesu spalania mieszanin metal-PTFE, autorzy pracy [13] stwierdzili ponadto, że niezależnie od rodzaju metalu, szerokość strefy reakcji chemicznych w fali spalania maleje wraz ze wzrostem zawartości metalu w mieszaninie (rys. 8).

Najmniejszymi szerokościami fali spalania charakteryzują się mieszaniny z Al_3Mg_4 i Ti, a największymi kompozycje zawierające cyrkon. Z szerokością fali związana jest ściśle wartość całkowitego strumienia ciepła, Q_s , docierającego do czoła fali. Na rys. 9 pokazano zależność Q_s od zawartości metalu w mieszaninach.



Rys. 8. Zależność szerokości fali spalania (x) od zawartości metalu w mieszaninie



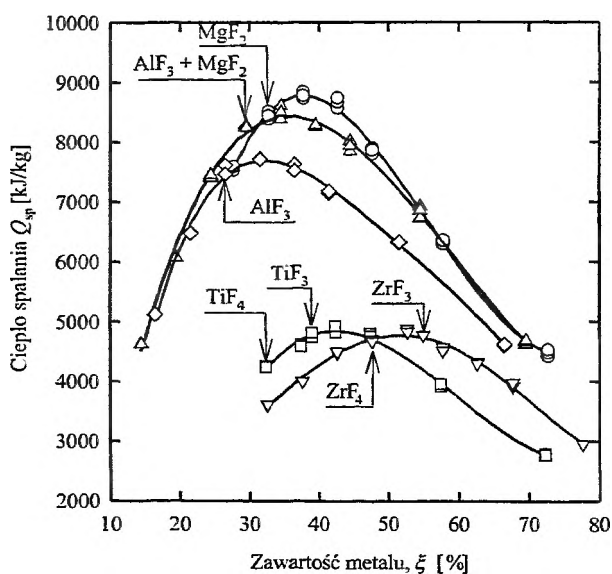
Rys. 9. Zależność całkowitego strumienia ciepła docierającego na czoło fali od zawartości metalu w mieszaninie

We wszystkich przypadkach wartość strumienia rośnie wraz ze wzrostem udziału metalu, a zatem im mniejsza jest szerokość fali spalania, tym więcej ciepła dociera na front fali. Dzieje się tak mimo tego, że w badanych przedziałach zmian zawartości metalu całkowity efekt cieplny spalania maleje wraz ze zwiększeniem zawartości metalu, rys. 10, [12–16]. Potwierdza to wcześniejsze wnioski o wpływie lokalnej stechiometrii reakcji w fali spalania na szybkość wydzielania energii. W heterogenicznym układzie reakcyjnym gazowy utleniacz-skondensowane paliwo, dostępność paliwa limituje szybkość reakcji, a zatem wartość strumienia Q_s i w konsekwencji prędkość propagacji czoła fali.

1.2. TERMOCHEMIA SPALANIA MIESZANIN METAL-PTFE

Termochemia procesów spalania mieszanin metal-PTFE jest przedmiotem wspomnianych już prac [12–16]. Zawierają one wyniki pomiarów kalorymetrycznych oraz rezultaty obliczeń ciepła i temperatur spalania mieszanin różniących się rodzajem metalu i jego zawartością.

Na rys. 10 przedstawiono wykresy obrazujące zależność ciepła spalania od udziału metalu w mieszaninie. Pomiary wykonywano w bombie kalorymetrycznej wypełnionej argonem, spalając próbki o masach ok. 5 g [16].



Rys. 10. Zależność ciepła spalania od zawartości metalu (ξ) dla różnych mieszanin metali z PTFE [16]

Ciepło reakcji osiąga wartości maksymalne dla mieszanin o składach nieco bogatszych w metal, niżby to wynikało z przewidywanych reakcji prowadzących odpowiednio do powstania MgF_2 , AlF_3 , TiF_3 i ZrF_4 jako produktów głównych.

Fakt ten jest tłumaczony użyciem częściowo utlenionych proszków metali oraz niepełnym przereagowaniem metalu wskutek ograniczeń w dostępie gazowego utleniacza do skondensowanych cząstek paliwa [16]. Użycie kompozycji bogatszych w metal przyczynia się do zwiększenia powierzchni reakcji i w konsekwencji stopnia wykorzystania metalu oraz efektu cieplnego. Z drugiej strony, wielkość tego efektu jest zmniejszana w miarę dalszego wzrostu udziału metalu wskutek narastającego braku utleniacza w mieszaninie reakcyjnej. Pomimo tych ograniczeń, mieszaniny zawierające Mg, Al lub Al_3Mg_4 należy uznać za wysokoenergetyczne kompozycje pirotechniczne. Przy stężeniach metalu z przedziału 25-50% efekt cieplny ich spalania przekracza 7000 kJ/kg. Są to wartości porównywalne z uzyskiwanymi dla mieszanin metali z klasycznymi utleniaczami, np. $\text{Mg}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}-\text{NaNO}_3$, $\text{Mg}-\text{KClO}_4$ [12].

Obliczenia termochemiczne dla omawianych mieszanin zostały wykonane przy wykorzystaniu programu TIGER [16]. Założono, że proces spalania jest izobaryczny, a gazowe produkty spalania mogą być opisane równaniem stanu gazu doskonałego. Przewidywano możliwość powstawania ponad trzydziestu gazowych i skondensowanych produktów spalania (PS).

Analizując uzyskane wyniki, autorzy stwierdzili, że wartości ciepła spalania (Q_{sp}) obliczone przy założeniu pełnej równowagi chemicznej w produktach spalania są znacznie wyższe od doświadczalnych. Dlatego wykonano obliczenia nierównowagowe, zakładając, że tylko część metalu ma kontakt z utleniaczem i jest aktywna chemicznie w fali spalania. Poszukiwano takiego udziału reagującego metalu, dla którego ciepła (Q_{sp}) obliczone i zmierzone były równe. W ten sposób wyznaczono nierównowagową temperaturę spalania (T_{sp}), liczbę moli gazowych produktów spalania w tej temperaturze (n_g), masę aktywnego metalu w mieszaninie (m), procentowy stopień przereagowania metalu (ψ) oraz efektywność spalania (η) zdefiniowaną jako stosunek wartości ciepła kalorymetrycznego do teoretycznej maksymalnej wartości ciepła spalania (tzn. ciepła obliczonego przy pełnym zużyciu deficytowego składnika). Przykładowe wyniki takich obliczeń dla Al_3Mg_4 -PTFE zawiera tab. 2.

Tabela 2. Termochemiczne charakterystyki procesu spalania mieszanin Al_3Mg_4 -PTFE

$\xi \text{Al}_3\text{Mg}_4$ [%]	Q_{sp} [kJ/kg]	T_{sp} [K]	n_g [mol/kg]	m [g/kg]	ψ [%]	η [%]
14,0	4625	2200	11,82	44,8	32	62,3
19,5	6067	2275	14,04	107,3	55	70,7
24,5	7430	2320	15,09	164,2	67	76,3
29,5	8260	2410	15,66	200,6	68	75,8
34,5	8500	2845	14,20	220,8	64	84,5
39,5	8280	2930	12,70	221,2	56	90,0
44,5	7930	2950	11,27	218,1	49	95,0
54,5	6840	2440	6,26	190,8	35	100
69,5	4660	1410	5,07	127,9	18	100

Stopień przereagowania metalu, ψ , osiąga wartości maksymalne dla składów stechiometrycznych, ale nawet wtedy jego wartość nie przekracza 70% teoretycznie możliwego stopnia przereagowania odpowiadającego osiągnięciu stanu pełnej równowagi termochemicznej w produktach spalania. Najwyższe wartości ψ maleją w szeregu: Al_3Mg_4 – 68%, Mg – 65%, Al – 57%, Zr – 51%, Ti – 38,5%, a zatem można uznać, że w tej samej kolejności maleje chemiczna aktywność (i/lub dostępność) metali w stosunku do produktów destrukcji PTFE. Takie uszeregowanie skłonności metali do utleniania się w fali spalania badanych mieszanin potwierdza wnioski wyciągnięte z analizy rezultatów badań liniowej prędkości spalania oraz badań metodami analizy termicznej. Jedynym wyjątkiem jest pozycja tytanu w tym szeregu. Mieszanki Ti-PTFE charakteryzują się bowiem najniższą temperaturą inicjacji egzotermicznych reakcji. To sugerowałoby dużą aktywność chemiczną Ti w stosunku do C_2F_4 . Przyczyną braku odzwierciedlenia tego stanu rzeczy w wartości ψ może być fakt, że w grupie badanych metali właśnie proszek tytanu miał największą średnicę ziarna Ti $\sim 150 \mu\text{m}$, $\text{Al}_3\text{Mg}_4 \sim 100 \mu\text{m}$, Mg $\sim 80 \mu\text{m}$, Al $\sim 75 \mu\text{m}$, Zr $\sim 20 \mu\text{m}$. Jest to, zdaniem autorów cytowanej pracy, następne potwierdzenie tezy, że dostępność metalu jest podstawowym czynnikiem limitującym kinetykę reakcji spalania w tych mieszaninach. Świadczy o tym również charakter zmian parametru nazywanego efektywnością spalania (η) w funkcji zawartości metalu w mieszaninach [16]. W każdym wypadku η rośnie wraz ze wzrostem udziału metalu w mieszaninie, a przecież większe stężenie metalu, podobnie jak lepsze jego rozdrobnienie, oznacza większą powierzchnię reakcji.

Omówione dotychczas charakterystyki procesu spalania binarnych mieszanin metal-PTFE potwierdzają postulowany mechanizm tego procesu. Egzotermiczne reakcje inicjowane są po zgazyfikowaniu PTFE. Są one względnie powolne wskutek heterogeniczności układu reakcyjnego. Decydujące znaczenie ma mała dostępność metalu wywołana jego skondensowaną postacią. W konsekwencji cząstki metalu spalają się w strudze gazowego C_2F_4 w znacznej odległości od czoła fali spalania. Proces uwalniania energii może być przyśpieszony przez użycie kompozycji zawierających dużo metalu o wysokim stopniu zdyspersgowania. Korzystne jest też stosowanie w roli paliwa metali o możliwie niskich temperaturach topnienia i wrzenia. Przy podobnym rozdrobnieniu stopień przereagowania metalu w fali spalania szybko wzrasta wraz z obniżeniem wartości tych parametrów.

1.3. ROZKŁAD TERMICZNY PTFE I JEGO MIESZANIN Z METALAMI

Politetrafluoroetylen należy do polimerów o wyjątkowo dużej stabilności termicznej. Zmiany zachodzące w jego próbkach pod wpływem temperatury są dokładnie poznane i wyczerpująco opisane w monografii [17]. Po ogrzaniu do temperatury ok. 600 K, PTFE topi się. Jego rozkład rozpoczyna się już poniżej temperatu-

ry zaniku fazy krystalicznej, jednak proces jest bardzo powolny. Dopiero w temperaturach wyższych od 770 K ulega szybkiej destrukcji. Jeżeli rozkład prowadzony jest w próżni lub w atmosferze obojętnej (hel, argon, azot) to głównym produktem rozkładu jest monomer z niewielką domieszką (3–6%) innych perfluoroalkenów i perfluoroalkanów. W tych warunkach rozkład PTFE opisywany jest równaniem reakcji pierwszego rzędu i jest procesem endotermicznym. W powietrzu lub w tlenie najważniejszymi produktami rozkładu PTFE są fluorek karbonylu (COF_2), dwutlenek węgla (CO_2) i tetrafluorometan (CF_4). W temperaturach niższych od 920 K głównym składnikiem dekompozycji jest COF_2 , ulegający przy dalszym ogrzewaniu dysproporcjonowaniu do CO_2 i CF_4 . Niewielkie ilości nasyconych i nienasyconych związków fluorowęglowych są także uwalniane. Rozkład termiczny PTFE w obecności tlenu jest procesem egzotermicznym.

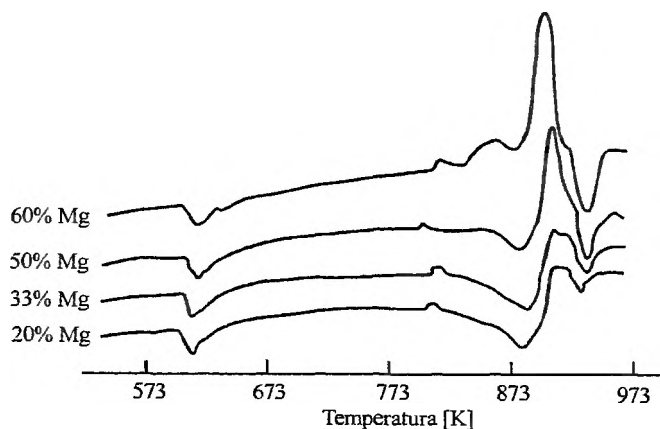
Obszerne badania dekompozycji termicznej mieszanin PTFE-Mg zostały przeprowadzone w pracy [18]. Stosując techniki różnicowej analizy termicznej (DTA) i termogravimetrii (TG, DTG), zbadano wpływ rodzaju atmosfery pieca oraz zawartości Mg w mieszaninach na temperatury inicjacji reakcji rozkładu, szybkość rozkładu oraz charakter efektów cieplnych towarzyszących dekompozycji. W tab. 3 przedstawiono uzyskane w cytowanej pracy charakterystyki rozkładu czystego PTFE i równowagowej mieszaniny Mg-PTFE w różnych atmosferach. Badane próbki ogrzewano z prędkością 20 K/min., w strumieniu odpowiedniego gazu o natężeniu przepływu 50 cm³/min.

Tabela 3. Wyniki badań PTFE i PTFE/Mg = 50/50 metodami TG i DTG [18]

Próbka	Temperatura najszybszego ubytku masy [K]	Temperatury inicjacji rozkładu i odpowiadające wybranym stopniom rozkładu [K]				Całkowity ubytek masy [%]
		T_i	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_{100\%}$	
PTFE						
Argon	890	785	825	874	921	100
Azot	890	759	821	870	910	100
Powietrze	879	726	805	855	884	100
PTFE/Mg						
Argon	881	734	812	861	893	44,6
Azot	879	738	808	861	887	44,2
Powietrze	864	733	803	842	873	43,5

W atmosferze ochronnej rozkład czystego PTFE rozpoczyna się w temperaturze ok. 770 K i kończy po osiągnięciu ok. 920 K. Największą szybkość rozkładu zarejestrowano w temperaturze 890 K. W powietrzu temperatury początku i końca rozkładu ulegają obniżeniu o 30–50 K. Na krzywych DTA obserwowano szerokie, endotermiczne piki w zakresie 813–923 K w przypadku atmosfery obojętnej i egzotermiczny pik z maksimum przy 862 K dla dekompozycji w powietrzu.

W obecności magnezu temperatura początku rozkładu PTFE wynosi ok. 735 K, niezależnie od rodzaju atmosfery. Najszybszy ubytek masy próbki w argonie i azocie następuje w temperaturze równej 880 K. W powietrzu temperatura ta jest o 15 K niższa. Proces rozkładu kończy się w temperaturach wynoszących odpowiednio 890 K i 870 K. Krzywe DTA mieszaniny Mg/PTFE = 50/50 w argonie i azocie mają niewielki, endotermiczny pik położony przy 875 K, po którym występuje wąski pik przemiany egzotermicznej z maksimum przy 901 K. Autorzy omawianych badań przypisują pik endotermiczny procesowi dekompozycji PTFE, pik egzotermiczny natomiast to wynik reakcji pomiędzy produktami rozkładu PTFE i magnezem [18]. Potwierdzeniem tego wniosku jest wykres z rys. 11, na którym przedstawiono krzywe DTA procesu rozkładu mieszanin Mg-PTFE w atmosferze argonu. Wraz ze wzrostem udziału Mg w mieszaninie zmienia się charakter początkowego etapu rozkładu mieszaniny od całkowicie endotermicznego dla mieszaniny zawierającej 20% Mg do całkowicie egzotermicznego dla kompozycji z 60% Mg. A zatem rosnąca zawartość magnezu sprawia, że proces przechodzi od czystej depolimeryzacji PTFE do kombinacji depolimeryzacji z następującą po niej reakcją monomeru z Mg prowadzącą do powstania difluorku magnezu (MgF_2) i węgla. Na wszystkich krzywych widoczny jest też endotermiczny pik z minimum przy 933 K, odpowiadający topnieniu nadmiarowego magnezu.



Rys. 11. Krzywe DTA dla mieszanin Mg-PTFE, atmosfera argonowa, szybkość ogrzewania 20 K/min.

Proces rozkładu mieszanin magnezu, glinu, tytanu lub boru z PTFE badano metodą różnicowej mikrokalometrii skaningowej (DSC) w pracy [19]. Próbkę ogrzewano w atmosferze helu z prędkością 10 K/min. Mieszaniny zawierały 40% metalu. W wyniku tych badań stwierdzono, że wszystkie badane metale zdolne są do egzotermicznego reagowania z PTFE, jednak zmierzony metodą DSC efekt cieplny tych reakcji jest zdecydowanie różny. Z kolei temperatury, przy których położone są maksima pików, są do siebie zbliżone (tab. 4).

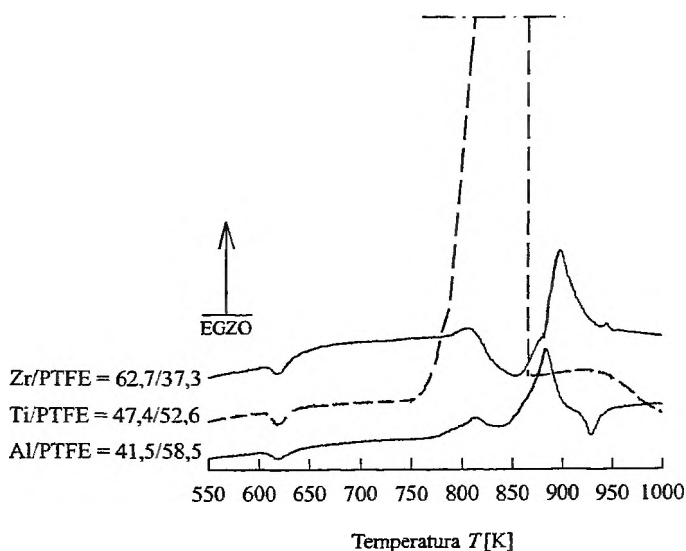
Tabela 4. Rezultaty badań mieszanin metal-PTFE metodą DSC [19]

Mieszanina	Temperatura maksimum pików DSC [K]	Efekt cieplny [kJ/kg]
Al/PTFE	852	21,9
B/PTFE	839	30,2
Mg/PTFE	862	43,9
Ti/PTFE	854	112,3

Największą egzotermicznością charakteryzuje się proces rozkładu mieszaniny Ti/PTFE. Jest to rezultat raczej nieoczekiwany, ponieważ z porównania teoretycznych wartości ciepła reakcji badanych metali z fluorem wynika, że powinna ona być zdecydowanie mniejsza niż dla kompozycji z magnezem. Wyjątkowa pozycja tytanu musi zatem wynikać z innych względów.

Wyjaśnienie tej zagadki można znaleźć w pracach [16, 20], które zawierają m.in. wyniki badań derywatograficznych mieszanin PTFE z Mg, Al, Al_3Mg_4 , Ti lub Zr. Analiza termiczna próbek o masach ok. 200 mg była wykonana przy szybkości ogrzewania 10 K/min., w atmosferze azotu. Zawartość metalu w mieszaninach odpowiadała stechiometrii reakcji prowadzących do fluorków o wzorach: MgF_2 , AlF_3 , TiF_4 , ZrF_4 lub była od niej większa o 15%.

Na rys. 12 zamieszczono krzywe DTA dla kompozycji zawierających glin, cyrkon lub tytan. W wypadku dwóch pierwszych mieszanin (Al-PTFE i Zr-PTFE) proces rozkładu rozpoczyna się w temperaturze ok. 770 K. Względnie mały efekt cieplny tych przemian jest maskowany endotermicznymi procesami depolimeryzacji PTFE. Wyraźnie egzotermiczny charakter procesu obserwowany jest

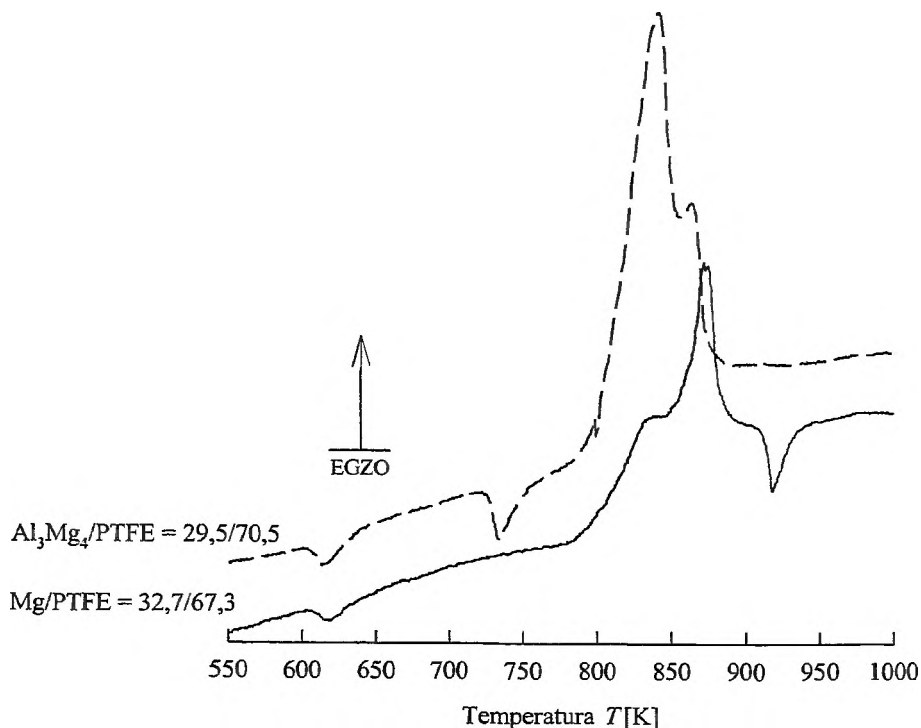


Rys. 12. Krzywe DTA dla mieszanin Al, Zr lub Ti z PTFE [16]

dopiero po przekroczeniu temperatury 840–850 K. Piki, których maksima położone są w temperaturach ok. 880 K i 890 K, odpowiadają reakcji stałych metali z tetrafluoretylenem. Z kolei endotermiczny pik na krzywej rozkładu mieszaniny Al-PTFE, z minimum przy ok. 930 K, jest wynikiem topnienia nadmiarowego glinu.

Zdecydowanie inaczej zachowuje się natomiast mieszanina Ti/PTFE. Egzotermiczna reakcja rozpoczyna się w temperaturze 750 K, a towarzyszący jej niezwykle silny efekt cieplny zupełnie maskuje endotermiczne procesy depolimeryzacji PTFE. W związku z tym na krzywej DTA obserwuje się tylko jeden silnie egzotermiczny pik odpowiadający reakcji spalania tytanu. Początek tego piku (750 K) leży poniżej temperatury szybkiej depolimeryzacji PTFE (770 K). Świadczy to o zachodzeniu egzotermicznych reakcji w fazie skondensowanej między stopionym PTFE i stałym tytanem. Fakt ten tłumaczy zaskakująco dużą egzotermiczność dekompozycji mieszanin z Ti, zmierzoną metodą DSC (tab. 4).

Obniżenie temperatury początku egzotermicznych reakcji i zwiększenie ich szybkości możliwe jest także przez zastosowanie stopu glinowo-magnezowego (Al_3Mg_4), którego temperatura topnienia jest niższa od temperatury depolimeryzacji PTFE [20]. Na rys. 13 przedstawiono porównanie krzywych DTA dla mieszanin magnezu lub Al_3Mg_4 z PTFE.



Rys. 13. Krzywe DTA dla mieszanin Mg (32,7%) i Al_3Mg_4 (29,5%) z PTFE [20]

Rozkład termiczny mieszanin Mg-PTFE i Al_3Mg_4 -PTFE jest procesem egzotermicznym, jednak w wypadku kompozycji zawierającej Al_3Mg_4 rozpoczyna się w nieco niższej temperaturze, a towarzyszący mu efekt cieplny jest dużo większy. Przyczyną tego jest niewątpliwie to, że w temperaturze uwolnienia znacznych ilości gazowych produktów destrukcji PTFE (770 K), Al_3Mg_4 jest w stanie ciekłym (pik topnienia położony jest w zakresie 730–750 K). Obecność stopionego metalu w środowisku reakcji przyspiesza proces, a spowodowany tym wzrost stopnia przereagowania mieszaniny w bezpośrednim sąsiedztwie czujników temperatury jest przyczyną dużej intensywności pików na krzywych DTA [20].

W mieszaninie Mg-PTFE egzotermiczne reakcje inicjowane są w temperaturze ok. 770 K, kiedy pojawia się tetrafluoroetylen. Stałe cząstki magnezu, pokryte dodatkowo inhibitującymi warstewkami tlenkowymi, ulegają spalaniu stosunkowo powoli. W rezultacie gazowy utleniacz opuszcza strefę reakcji, a pozostały magnez ulega stopieniu (endotermiczny pik z minimum przy ok. 920 K) [18–20].

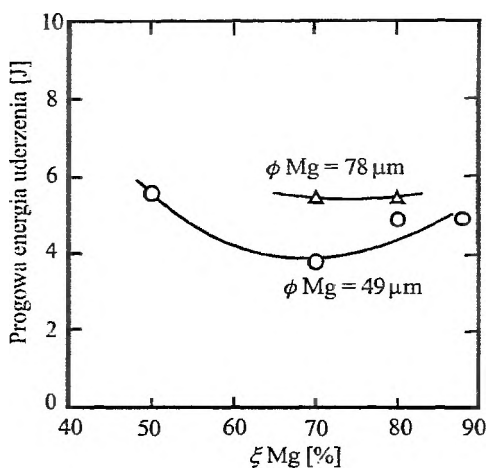
Reasumując wyniki badań mieszanin metal-PTFE metodami analizy termicznej, można stwierdzić, że proces ich szybkiej dekompozycji rozpoczyna się od gazyfikacji PTFE. Jeżeli zastosowane paliwo (metal) jest w niewielkiej ilości lub jest mało aktywne chemicznie w stosunku do C_2F_4 , początkowe etapy procesu dekompozycji w atmosferze obojętnej mają charakter endotermiczny. Zwiększając zawartość metalu w mieszaninie lub używając metali, które mają niską temperaturę topnienia lub mają zdolność do reakcji z PTFE w stanie skondensowanym, możliwe jest obniżenie temperatury inicjacji egzotermicznych reakcji oraz zwiększenie ich szybkości. W warunkach panujących w fali spalania omawianych mieszanin mechanizmy te skutkują zwiększeniem szybkości wydzielania energii, przybliżeniem strefy wysokich temperatur do czoła fali i w konsekwencji większą podatnością mieszaniny na zainicjowanie procesu spalania oraz większą liniową prędkością spalania.

2. CHARAKTERYSTYKI WRAŻLIWOŚCIOWE MIESZANIN PTFE Z METALAMI

Wrażliwość na bodźce inicjujące różnego typu jest ważną charakterystyką użytkową każdej kompozycji pirotechnicznej. Jej znajomość jest niezbędna zarówno do oceny stopnia zagrożenia przypadkowym zapłonem, jak i pewności zadziałania w warunkach świadomego użycia danej mieszaniny. W badaniach wrażliwości określa się z reguły progowe wartości energii dostarczanej do próbki w różnych postaciach, przy których następuje zainicjowanie procesu jej spalania. Wyniki badań wrażliwości mieszanin magnezu i PTFE z kilkuprocentowym dodatkiem Vitonu A (kopolimer fluorku winilidenu i perfluoropropylenu 60/40) na uderzenie, tarcie, ogrzewanie przeponowe i promieniowanie laserowe zostały opublikowane w pracach [21–24].

2.1. WRAŻLIWOŚĆ NA UDERZENIE I TARCIE

W pracy [21] wrażliwość na uderzenie została wyznaczona przez pomiar najmniejszej wysokości swobodnego spadku 5-kilogramowego młota na ok. 20 mg próbkę badanej mieszaniny Mg-PTFE umieszczoną pomiędzy dwoma walcami stalowymi, przy której obserwuje się zapłon mieszaniny. Badania wykonano dla mieszanin zawierających 50, 70 lub 80% Mg o średnim rozdrobnieniu 49 μm lub 78 μm . Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 14 w postaci zależności energii uderzenia inicjującego zapłon od zawartości Mg w mieszaninie.



Rys. 14. Energia uderzenia inicjującego zapłon mieszanin Mg-PTFE w funkcji zawartości Mg

Największą wrażliwość na uderzenie ma kompozycja zawierająca 70% magnezu. Progowa wartość energii uderzenia wynosi niecałe 4 J. Obniżenie wrażliwości można osiągnąć przez zastosowanie magnezu o mniejszym stopniu zdypergowania. Wówczas obserwuje się też słabszą zależność energii uderzenia od składu mieszaniny. Autorzy omawianej pracy stwierdzili także brak wpływu stopnia rozdrobnienia PTFE na wrażliwość mieszaniny [21].

W pracy [22] podano rezultaty badań wrażliwości na uderzenie i tarcie. Wrażliwość na uderzenie scharakteryzowano przez podanie wysokości spadku 2-kilogramowego młota skutkującej 50% prawdopodobieństwem zainicjowania spalania mieszanin. Pomiary wrażliwości na tarcie wykazały, że badane mieszaniny nie zapalają się nawet przy maksymalnym możliwym obciążeniu stempla aparatu tarcowego Petersa (tab. 5). Podobny brak wrażliwości obserwowano w próbach inicjowania zapłonu wyładowaniem elektrostatycznym [22].

Viton A zachowywał się jak flegmatyzator, powodując znaczące zmniejszenie wrażliwości kompozycji Mg-PTFE na uderzenie. W grupie mieszanin trójskładnikowych obserwowano ponadto spadek wrażliwości wraz ze wzrostem zawartości Mg.

Tabela 5. Wyniki badań wrażliwości mieszanin Mg z PTFE i Vitonem A na uderzenie i tarcie

Mieszanina	Uderzenie, $h_{50\%}$ [cm]	Tarcie [N]
Mg/PTFE = 50/50	63,0	powyżej 353
Mg/Viton = 50/50	72,5	powyżej 353
Mg/PTFE/Viton = 35/55/10	70,5	powyżej 353
Mg/PTFE/Viton = 40/50/10	79,0	powyżej 353
Mg/PTFE/Viton = 50/40/10	86,0	powyżej 353
Mg/PTFE/Viton = 60/30/10	89,0	powyżej 353

2.2. WRAŻLIWOŚĆ NA OGRZEWANIE PRZEPONOWE

Wrażliwość mieszaniny Mg/PTFE/Viton = 61,1/33,9/5 na szybkie i powolne ogrzewanie przeponowe została zbadana metodą znaną pod nazwą COOKOFF TEST [23]. W próbie tej zaprasowana próbka badanej substancji ogrzewana jest od temperatury pokojowej w metalowym, hermetycznym pojemniku z szybkością umożliwiającą osiągnięcie temperatury 873 K w ciągu 16 lub 90 minut. Mierzonymi parametrami są czas, jaki upływa od momentu rozpoczęcia ogrzewania do chwili zainicjowania rozkładu próbki, oraz temperatura próbki, w której proces rozkładu się rozpoczyna. Rodzaj zainicjowanej przemiany (spalanie, wybuch itp.) oceniany jest przez stopień zdeformowania (zniszczenia) pojemnika, w którym próbka jest ogrzewana.

Wyniki takich badań dla kompozycji Mg-PTFE-Viton zawiera tab. 6.

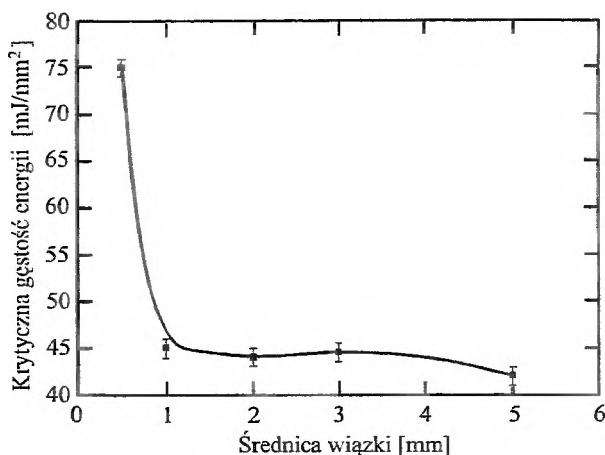
Tabela 6. Wyniki badań wrażliwości na ogrzewanie przeponowe

Skład mieszaniny [%]	Warunki ogrzewania	Temperatura [K]		Czas do rozkładu [s]	Typ przemiany
		pojemnika	próbki		
Mg 61,1 PTFE 33,9 Viton A 5,0	870 K w ciągu 90 min	804	786	Pow. 2610 744	Brak reakcji Spalanie
	870 K w ciągu 16 min	800	744		

Powolne ogrzewanie zaprasowanej i szczelnie zamkniętej próbki o masie ok. 20 g (średnica 15,9 mm i wysokość 63,6 mm) do temperatury 786 K nie powoduje jej rozkładu. Stwierdzono jedynie zwiększenie jej wysokości o 1,2 mm. Szybsze ogrzewanie (870 K w ciągu 16 min) powoduje zainicjowanie rozkładu po osiągnięciu przez próbkę temperatury 744 K. W warunkach tych pojemnik nie ulegał rozszczelnieniu, co świadczy o względnie powolnym przebiegu procesu rozkładu. Wyniki równoległych badań mieszanin z klasycznymi utleniaczami (Mg/NaNO₃ = 50/50 i Al/KClO₄ = 60/40) wykazały, że pierwsza z nich ulega dekompozycji przy obu prędkościach i w niższych temperaturach, natomiast skutkiem rozkładu drugiej było zniszczenie pojemnika. Na tej podstawie autorzy cytowanej pracy zaliczyli mieszaninę z PTFE w roli utleniacza do grupy kompozycji pirotechnicznych nie stwarzających większego zagrożenia dla bezpośredniego otoczenia w sytuacji ich przypadkowego ogrzania [23].

2.3. WRAŻLIWOŚĆ NA PROMIENIOWANIE LASEROWE

Progową wartość gęstości energii promieniowania lasera NdYAG 1,06 μm , która inicjuje zapłon mieszaniny Mg-PTFE-Viton, podano w pracy [24]. Próbki o średnicy 5 mm i wysokości 1 mm umieszczano w bloku z polimetakrylanu metylu i oświetlano wiązką laserową o regulowanej gęstości energii. Zmieniano także średnicę wiązki, poszukując jej krytycznego wymiaru skutkującego zapłonem przy danej gęstości energii. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Progowa gęstość energii laserowego inicjowania mieszanin Mg-PTFE-Viton w funkcji średnicy wiązki

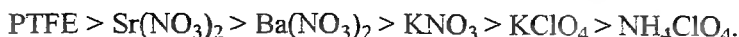
Zmniejszenie średnicy wiązki poniżej 1 mm powoduje gwałtowny wzrost gęstości energii niezbędnej do zainicjowania spalania. Oznacza to występowanie granicznych wymiarów obszarów inicjowania, poniżej których niemożliwy jest ich rozwój prowadzący do uformowania fali spalania.

W porównaniu do innych materiałów wysokoenergetycznych, mieszaniny Mg-PTFE są wrażliwe na promieniowanie lasera NdYAG. Na przykład dla sproszkowanych materiałów wybuchowych progowe gęstości energii wynoszą: trotyl – 285 mJ/mm², pentryt – 75 mJ/mm², heksogen – 56 mJ/mm² [24].

Analizując przytoczone charakterystyki wrażliwościowe, można stwierdzić, że mieszaniny Mg-PTFE są względnie bezpieczne. Problemem jest jedynie dość duża wrażliwość na uderzenie. Stwarza to pewne zagrożenie na etapie ich produkcji i formowania w ładunki. W ostatecznym wyrobie pirotechnicznym znaczenie tego parametru jest jednak zdecydowanie mniejsze, ponieważ mieszanina nie jest z reguły bezpośrednio ekspozowana na oddziaływanie tego bodźca. W tym kontekście istotną zaletą omawianych kompozycji jest ich duża termostabilność.

3. CHARAKTERYSTYKI EMISYJNE PROMIENIOWANIA PŁOMIENIA

Płomień towarzyszący spalaniu mieszanin magnezu i PTFE jest efektywniejszym źródłem promieniowania podczerwonego (IR) od generowanego przez kompozycje z klasycznymi utleniaczami. W pracy [25] wykazano, że luminancja energetyczna promieniowania emitowanego w pasmach 3–5 μm i 8–12 μm przez palące się mieszaniny magnezu z różnymi utleniaczami maleje w szeregu:



Wartości liczbowe badanych charakterystyk energetycznych promieniowania dla mieszanin zawierających PTFE lub azotan(V) baru(II) przedstawiono w tab. 7.

Wyższe wartości parametrów energetycznych promieniowania IR emitowanego przez mieszaninę Mg–PTFE są wynikiem różnic w składach produktów spalania porównywanych kompozycji. Szczegółne znaczenie autorzy badań przypisują obecności związków fluoru, które są dobrymi emiterami promieniowania z tego zakresu widmowego [25].

Tabela 7. Wpływ rodzaju utleniacza na charakterystyki energetyczne emisji IR [25]

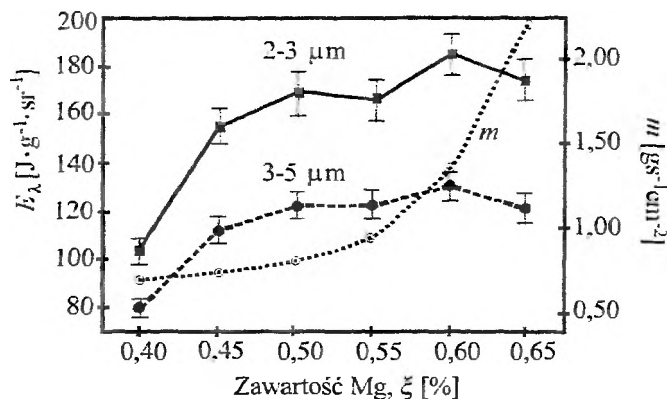
Skład mieszaniny [%]	Natężenie właściwe E_λ [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$]		Luminancja energetyczna I_λ [$\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	
	3–5 μm	8–12 μm	3–5 μm	8–12 μm
Mg 35 Ba(NO ₃) ₂ 60 Lepiszczce 5	49,6	8,6	79,3	13,7
Mg 40 PTFE 55 Lepiszczce 5	103,3	20,4	124,0	24,5

$$I_\lambda = mE_\lambda, \text{ gdzie } m - \text{masowa prędkość spalania } [\text{gs}^{-1} \text{cm}^{-2}]$$

Wpływ zawartości magnezu na natężenie właściwe promieniowania emitowanego w zakresie średniofalowej podczerwieni w trakcie spalania mieszanin Mg–PTFE–Viton w otwartej przestrzeni był badany przez E.-Ch. Kocha i A. Dochnała [26]. Uzyskane przez nich wyniki przedstawia wykres na rys. 16.

Z rys. 16 wynika, że wraz ze zwiększeniem zawartości magnezu w przedziale 40–60% obserwuje się wzrost ilości energii wypromieniowanej w obydwu zakresach widmowych. Jest to, zdaniem autorów cytowanej pracy, wynik rosnącego wpływu procesów dopalania nadmiarowego magnezu kosztem tlenu atmosferycznego. Dalsze zwiększanie udziału Mg powoduje spadek wartości E_λ , co autorzy przypisują zmniejszaniu się globalnego efektu cieplnego procesu spalania wskutek pogłębiającego się deficytu utleniacza w środowisku reakcji.

Z kolei masowa prędkość spalania jest wykładniczo rosnącą funkcją ξ w całym badanym zakresie zmian składu mieszanin. Tak silna zależność $m = f(\xi)$ jest



Rys. 16. Natężenie właściwe promieniowania (E_λ) i masowa prędkość spalania (m) w funkcji zawartości Mg

spowodowana szybkim zwiększaniem się przewodnictwa cieplnego produktów spalania wraz ze wzrostem ξ oraz wspomnianymi już reakcjami dopalania pierwotnych produktów spalania w powietrzu:



gdzie $n \geq 2$.

W wypadku mieszanin zawierających więcej niż 60% Mg ($n > 6$) głównym produktem jego utleniania w myśl reakcji (4) jest tlenek magnezu(II), który zachowuje się jak ciało szare. W temperaturach panujących w płomieniu (ok. 2300 K) rozkład widmowy jego emisji ma maksimum położone w zakresie 1,3–1,5 μm . Jednocześnie szybkie zużywanie tlenu w bezpośrednim sąsiedztwie płomienia może powodować niecałkowite utlenianie węgla do CO i CO₂. Jest to niekorzystne z punktu widzenia maksymalizacji emisji w średniofalowej podczerwieni, ponieważ tlenki węgla są selektywnymi emiterami promieniowania z zakresu 4,2–4,6 μm , o współczynnikach emisyjności ponad dwukrotnie większych niż ciała szare ($\epsilon_{\text{CO}_2} > 0,7$ w temperaturze 2800 K) [26].

W pracach [25, 26] podkreśla się również, że luminancja energetyczna w zakresie IR monotonicznie rośnie wraz ze zwiększeniem masowej prędkości spalania mieszanin. Nie jest to jednak ekonomiczny sposób zwiększania ilości energii wyemitowanej w postaci promieniowania podczerwonego, ponieważ stwierdzono istnienie pewnej optymalnej wartości prędkości (zawartości Mg), przy której efektywność transformacji energii chemicznej w promienistą ma wartość maksymalną (rys. 16).

Poprawę tej efektywności można też uzyskać przez wprowadzenie do podstawowego składu rozważanych mieszanin dodatków, które są lub mogą tworzyć w fali spalania selektywne emitery promieniowania IR. W pracy [25] stwierdzono, że kompozycje Mg–PTFE lub Mg–Ba(NO₃)₂ zawierające dodatkowo 15% glinu, miedzi, tytanu, krzemu, żelaza lub węgla emitują nawet do 50% więcej

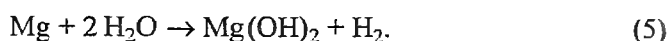
energii w pasmach 3–5 μm i 8–12 μm niż wyjściowe mieszaniny. Skuteczność dodatków maleje w takiej samej kolejności, w jakiej zostały wcześniej wymienione. Zła pozycja węgla w tym szeregu to, zdaniem autorów, rezultatem nieselektywnego charakteru jego emisji. Wynik ten sugeruje również, że utlenianie węgla do jego tlenków raczej nie następuje, ponieważ nie uwidacznia się ich selektywna emisja w średniofalowej podczerwieni.

Przytoczone wyniki badań pozwalają stwierdzić, że PTFE jest dobrym utleniaczem w kompozycjach przeznaczonych do generowania efektu pirotechnicznego w postaci promieniowania IR. Jego mieszaniny z magnezem znacznie przewyższają pod tym względem kompozycje zawierające klasyczne utleniacze. Istnieje też ścisły związek między zawartością Mg w mieszaninie i ilością energii wyemitowanej w średniofalowej podczerwieni, przy czym efektywność transformacji uwalnianego ciepła w promieniowanie IR maksymalizuje się przy zawartości Mg na poziomie 60%.

4. PROCES STARZENIA I TRWAŁOŚĆ MIESZANIN Mg-PTFE

Obszerne badania procesu przyśpieszonego starzenia mieszaniny Mg/PTFE/Viton = 65/30/5 zostały wykonane przez Ch. van Driela i wsp. [27]. Starzenie prowadzono w komorze klimatycznej w temperaturze 353 K, 333 K lub 323 K przy wilgotnościach względnych 20, 50, 60 lub 80%. Do badań starzonych próbek wykorzystywano mikrokalorymetrię, spektroskopię IR i rentgenografię dyfrakcyjną. Określono też wpływ starzenia na wymiary i właściwości mechaniczne wyprasek oraz na charakterystyki procesu ich spalania w przestrzeni zamkniętej.

Metodami spektroskopowymi wykazano, że starzenie kompozycji Mg-PTFE-Viton jest wynikiem reakcji magnezu z wodą:

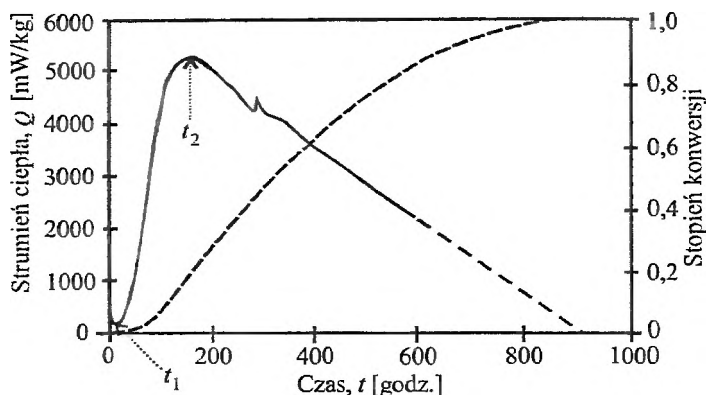


W temperaturze 353 K i przy wilgotności względnej 80% pełna konwersja Mg do jego wodorotlenku następuje po 336 godzinach (tab. 8). 1,91-krotne zwiększenie masy badanych próbek odpowiada dokładnie stechiometrii reakcji (5).

Tabela 8. Wzrost masy próbek mieszaniny Mg/PTFE/Viton = 65/30/5 wskutek ich starzenia w temperaturze 353 K przy wilgotności względnej 80%

Czas starzenia [godz.]	Przyrost masy próbki [%]
32	4,2±0,1
81	38,9±0,1
143	74,7±0,1
336	91,1±0,1

Ciągłe śledzenie postępu reakcji (5) w trakcie starzenia próbek realizowano metodą mikrokalorymetryczną przez pomiar szybkości wydzielania ciepła. Nie stwierdzono jakichkolwiek efektów cieplnych w sytuacji ogrzewania próbek bez dostępu wilgoci. W pozostałych wypadkach obserwowano trój etapowy przebieg procesu. Najpierw rejestrowano względnie krótkotrwały etap reakcji ze zmniejszającą się szybkością ($t < t_1$), po którym następował szybki i niemal liniowy wzrost szybkości wydzielania energii ($t_1 < t < t_2$) świadczący o zwiększaniu się szybkości reakcji magnezu z wodą. Rezultat ten autorzy przypisują złuszczeniu się warstwek $Mg(OH)_2$ z powierzchni cząstek Mg , co zwiększa powierzchnię reakcji i w konsekwencji przyspiesza proces generowania ciepła (rys. 17).



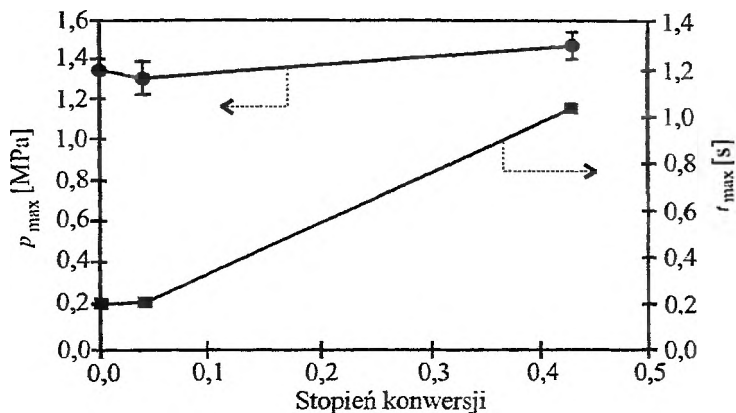
Rys. 17. Zmiany szybkości wydzielania ciepła z 5-gramowej próbki w temperaturze 353 K i przy wilgotności 20% [27]

W ostatnim etapie ($t > t_2$), proces zachodzi z szybkością liniowo malejącą w czasie wskutek systematycznego zużywania Mg i zmniejszania się powierzchni reakcji.

Porównując przebiegi $Q = f(t)$ dla mieszaniny Mg -PTFE-Viton z przebiegiem dla czystego magnezu, stwierdzono, że w tym drugim wypadku czas t_1 ulega ok. dwukrotnemu skróceniu (z 11 godz. do 6 godz.), natomiast szybkość wydzielania energii w drugim, przyspieszającym etapie procesu zwiększa się niemal dwukrotnie (z $101,6 \text{ mW} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ do $188 \text{ mW} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Na tej podstawie autorzy omawianej pracy twierdzą, że PTFE i Viton zapewniają pewną ochronę magnezu przed oddziaływaniem czynników atmosferycznych, jednak nie jest ona zbyt efektywna [27].

W miarę postępu procesu starzenia wyprasek z badanej mieszaniny, szybkim zmianom ulegają ich wytrzymałość mechaniczna i charakterystyki spalania. Przy ok. 10% konwersji Mg do $Mg(OH)_2$ obserwowano największą wytrzymałość na zgniatanie (10 MPa). Dalsze zwiększanie stopnia przemiany objawiało się gwałtownym spadkiem wartości naprężeń niszczących wskutek zmian struktury wewnętrznej wyprasek.

Wpływ stopnia konwersji na ciśnienie maksymalne i czas jego osiągnięcia przy spalaniu próbek mieszaniny w bombie manometrycznej przedstawiono na rys. 18.



Rys. 18. Ciśnienie maksymalne (p_{\max}) i czas do jego osiągnięcia (t_{\max}) w funkcji stopnia konwersji

Zwiększanie stopnia konwersji powoduje względnie szybkie wydłużenie czasu niezbędnego do osiągnięcia ciśnienia maksymalnego w bombie. Oznacza to, że starzone próbki mieszaniny spalają się wolniej, a proces ich zapłonu jest trudniejszy. Natomiast niewielki wzrost wartości p_{\max} to wynik termolizy $Mg(OH)_2$ w fali spalania, prowadzącej do wytworzenia pary wodnej [27].

Podstawowym rezultatem omówionych badań trwałościowych jest stwierdzenie, że starzenie mieszanin Mg-PTFE-Viton wynika z reakcji magnezu z parą wodną. W miarę postępu procesu wypraski zwiększają swą masę i wymiary, pogarsza się ich wytrzymałość mechaniczna, zmniejsza prędkość spalania i maleje podatność na zapłon. Obecność polimerów fluorowęglowych tylko w nieznacznym stopniu spowalnia kinetykę procesu starzenia. Efektywnym sposobem zwiększania trwałości omawianych mieszanin jest natomiast zapewnienie możliwie małej wilgotności w ich otoczeniu.

5. ZASTOSOWANIE MIESZANIN METALI Z POLIMERAMI FLUOROWĘGLOWYMI

Unikatowe właściwości i charakterystyki procesu spalania mieszanin metali z polimerami fluorowęglowymi sprawiają, że ich znaczenie w technice wojskowej ciągle wzrasta. Samodzielnie są stosowane w roli mieszanin zapalających [28–33] oraz jako emiterzy długofalowego promieniowania podczerwonego [34–36]. Względnie nowym kierunkiem ich zastosowań są złożone kompozycje pirotechniczne, np. dymotwórcze, w których z różnych względów niepożądana jest obecność nośników tlenu [37–40]. W kompozycjach takich mieszaniny metal-PTFE pełnią rolę układów zapewniających autotermiczność procesu ich spalania.

5.1. KOMPOZYCJE METAL-TEFLON-VITON (MTV) JAKO INICJATORY PROCESU SPALANIA

Proces inicjacji spalania kompozycji pirotechnicznych, prochów i paliw raketowych może być podzielony na trzy fazy. W pierwszej fazie, przedchemicznej, wierzchnia warstwa inicjowanego ładunku jest ogrzewana. Po osiągnięciu pewnej krytycznej temperatury w warstwie tej rozpoczynają się reakcje chemiczne (faza druga). Na tym etapie proces nie ma jednak charakteru autotermicznego i ciągle wymaga zewnętrznego zasilania energią, aby rozwinąć się do samopodtrzymującego się spalania (faza trzecia). Oczywiście jest zatem, że pewność zapłonu oraz krótki czas jego opóźnienia uwarunkowane są szybkością przekazywania ciepła od produktów spalania mieszaniny zapalającej do inicjowanego ładunku.

W wielu pracach podkreśla się, że mieszaniny magnezu z PTFE i Vitonem A są idealne jako mieszaniny zapalające [28–33]. Powszechnie mieszaniny te oznaczane są symbolem MTV. Skrót pochodzi od pierwszych liter nazw składników: Magnez–Teflon–Viton. Viton A jest elastomerem i w omawianych kompozycjach pełni funkcję lepiszcza. Zwykle dodawany jest w ilościach nie przekraczających 10%. Jego zadaniem jest zapewnienie jednorodności mieszaniny oraz ułatwienie procesu sporządzania mieszaniny i formowania jej w ładunki metodą prasowania.

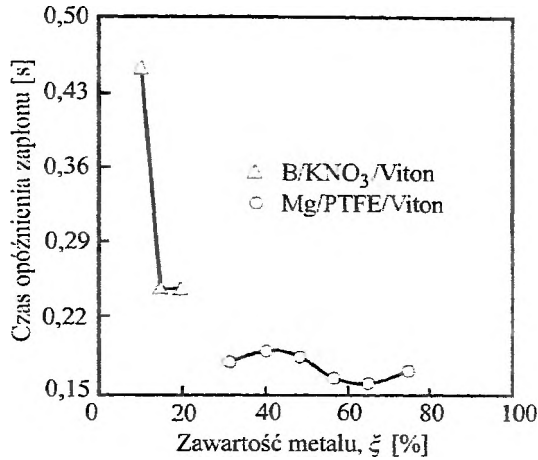
Do podstawowych zalet kompozycji MTV jako mieszanin zapalających należą:

- duże wartości ciepła i temperatur spalania,
- obecność dużej ilości ciekłych i stałych produktów spalania,
- możliwość łatwej regulacji prędkości spalania,
- słaba temperaturowa i ciśnieniowa zależność prędkości spalania,
- wysoka termostabilność i zdolność do sprasowywania się.

Dwie pierwsze cechy kompozycji MTV zapewniają szybką inicjację spalania wskutek wykorzystania wszystkich możliwych sposobów maksymalizacji transferu ciepła do pobudzanego ładunku, mianowicie duży gradient temperatur, wysokie współczynniki emisyjności, wysokie współczynniki przewodnictwa cieplnego i egzotermiczne procesy wysokotemperaturowej krystalizacji ciekłych produktów spalania.

Eksperymentalnym potwierdzeniem wyższości mieszanin MTV nad klasycznymi kompozycjami zapalającymi zawierającymi bor i azotan(V) potasu są np. wyniki pomiaru czasu opóźnienia zapłonu 140-gramowego ładunku prochowego o obniżonej wrażliwości (rys. 19) zaczerpnięte z pracy [28].

Zawartość Vitonu w mieszaninach Mg-PTFE-Viton i B-KNO₃-Viton wynosiła odpowiednio 4% i 2%. Używano Mg o rozdrobnieniu 60 μm i boru o średnicy cząstek 5 μm. W badaniach rejestrowano przebieg ciśnienia w bombie manometrycznej, przyjmując za czas opóźnienia zapłonu czas, jaki upływał od momentu podania impulsu zapłonowego do chwili osiągnięcia ciśnienia w bombie o wartości 20% ciśnienia maksymalnego.



Rys. 19. Wpływ zawartości paliwa na opóźnienie zapłonu ładunku prochowego

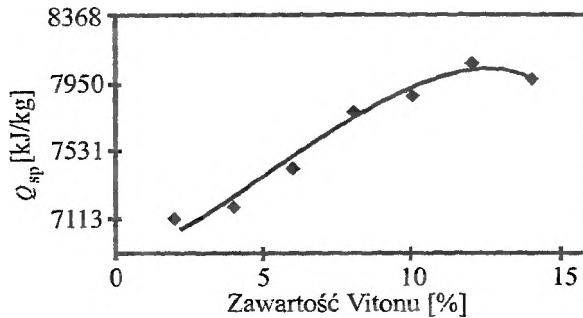
Niezależnie od zawartości Mg, kompozycje MTV zapewniają szybszy zapłon niż mieszaniny klasyczne. Dla tych ostatnich właściwa jest też niezwykle silna zależność czasu opóźnienia zapłonu od zawartości boru, co zdecydowanie ogranicza możliwości regulacji parametrów procesu spalania przez zmianę składu tych mieszanin.

Z teoretycznej analizy przeprowadzonej w cytowanej pracy wynika, że charakterystyczny, sinusoidalny przebieg zależności $t_1 = f(\xi)$ dla kompozycji MTV to wynik zmian składu i stanu skupienia głównych produktów spalania wraz ze wzrostem zawartości Mg. Początkowy wzrost czasu opóźnienia spowodowany jest zmniejszaniem się efektu cieplnego i temperatury spalania. Prowadzi to w końcu do pojawienia się ciekłego MgF_2 , czyli zwiększenia ilości energii przekazywanej prochowi i w konsekwencji do skrócenia czasu jego zapłonu. Przy zawartościach Mg większych niż 65% straty wynikające z malejącego ciepła reakcji nie mogą być już kompensowane zwiększaniem się ilości skondensowanych produktów spalania. Na tej podstawie autorzy dochodzą do wniosku, że transport ciepła do inicjowanej powierzchni ma często większy wpływ na zdolność zapłonową niż globalny efekt cieplny spalania inicjatora. Podsumowując swoje badania, proponują kompozycję o składzie 65% Mg, 31% PTFE i 4% Vitonu jako najlepszą mieszaninę zapalającą do inicjacji spalania prochów i paliw raketowych o obniżonej wrażliwości [28].

Mieszaniny MTV o bardzo podobnych składach są także rezultatem badań optymalizacyjnych Mula i wsp. [29]. W pracy tej poszukiwano inicjatora spalania paliw raketowych na bazie azotan(V) amonu. Szczególnym wymaganiami stawianym mieszaninie zapalającej było uzyskanie przedłużonego impulsu zapłonowego przy możliwie małej masie inicjatora. Najbliższe ideałowi okazały się mieszaniny zawierające 65% Mg, 30% PTFE i 5% Vitonu lub 60% Mg, 30% PTFE i 10% Vitonu. Za dużą zaletę obydwu kompozycji uznano możliwość ich

stosowania przy niezbyt wysokich gęstościach zaprasowania, tj. 60–70% gęstości teoretycznej.

Najnowsze wyniki badań kompozycji MTV jako inicjatorów spalania złożonych paliw raketowych zawiera publikacja [33]. Zbadano wpływ zawartości Vitonu na ciepło spalania mieszanin, w których utrzymywano stały stosunek Mg do PTFE równy 1,526 (rys. 20). Do przygotowania mieszanin używano Mg o średnim rozdrobnieniu 100 μm . Ciepło spalania mierzono kalorymetrycznie. Próbkę spalano w atmosferze azotu.



Rys. 20. Ciepło spalania (Q_{sp}) kompozycji MTV w funkcji zawartości Vitonu przy stałym stosunku Mg/PTFE = 58/38

Początkowy wzrost ciepła spalania wraz ze zwiększeniem udziału Vitonu to wynik przesuwania składu mieszaniny w stronę składu stechiometrycznego, tzn. zmniejszania zawartości Mg. Jednak po przekroczeniu 12% zawartości Vitonu efekt cieplny spalania maleje wskutek nasilania się konkurencyjnych reakcji prowadzących do utworzenia MgH i HF w miejsce najkorzystniejszego energetycznie MgF_2 .

W drugim etapie pracy zbadano także, jak zmienia się kaloryczność mieszaniny (Q_{sp}) przy wzroście zawartości Mg i stałym udziale Vitonu [33]. Wykazano, że niezależnie od ilości lepiszcza ciepło spalania maleje przy rosnącym udziale magnezu, jednak większa zawartość Vitonu sprawia, że dynamika spadku Q_{sp} jest mniejsza.

Ostatecznie, biorąc pod uwagę zarówno wyniki badań kalorymetrycznych, jak i manometrycznych, za najbardziej obiecujące uznano mieszaniny o składach przedstawionych w tab. 9.

Ostatecznym sprawdzianem zdolności zapalającej mieszanin z tab. 9 były próby inicjacji w silniku raketowym spalania ładunków paliwa zawierającego chloran(VII) amonu i polibutadien. Badania te wykazały, że tylko dwie z nich (M2 i M3) bezzwłocznie inicjują spalanie. W ten sposób po raz kolejny potwierdzono, że zdolność inicjująca kompozycji MTV jest największa, gdy zawartość Mg przekracza 50%.

Tabela 9. Składy mieszanin MTV zoptymalizowane w pracy [33]

Symbol mieszaniny	Skład mieszaniny [%]		
	Mg	PTFE	Viton A
M1	45	47	8
M2	54	36	10
M3	52	36	12

5.2. MIESZANINY MTV JAKO ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA PODCZERWONEGO

W procesie pirotechnicznej generacji promieniowania podczerwonego najistotniejsze znaczenie przypisuje się trzem charakterystykom procesu spalania. Pierwsza z nich to ilość ciepła uwalnianego w wyniku spalania jednostki masy kompozycji, ponieważ zdolność emisyjna silnie zależy od temperatury spalania. Drugim istotnym parametrem jest szybkość generacji energii, bo to determinuje szybkość nagrzewania promieniujących cząstek produktów spalania. W końcu, niezwykle ważny jest skład produktów spalania, jako że określa on wartości współczynników emisji i rozkład widmowy generowanego promieniowania.

Od ponad trzydziestu lat wiadomo, że wymagania wynikające z powyższej analizy są bardzo dobrze spełniane przez mieszaniny magnezu z polimerami fluorowęglowymi [34]. Już na początku lat 70. dwudziestego wieku w Stanach Zjednoczonych opatentowano mieszaniny magnezu, cyrkonu, glinu, chromu lub krzemu z polimerami fluorowęglowymi, przeznaczone do elaboracji flar aktywnych w zakresie bliskiej i średniofalowej podczerwieni [35]. W celu zwiększenia ilości energii promieniowanej w pożądanym zakresie długości fal, autorzy patentu proponują wprowadzenie do składu mieszaniny 2–10% selektywnych emiterów IR w postaci subtelnie rozdrobnionych tlenków żelaza, miedzi, niklu lub hafnu. Sugerują też użycie stearynianu baru w ilości 2–15% jako regulatora prędkości spalania oraz kilkuprocentowego dodatku żywicy poliestrowej jako środka wiążącego. W omawianym opisie patentowym podano przykładowe składy mieszanin oraz uzyskane dla nich wyniki pomiarów luminancji energetycznej i czasu utrzymywania się emisji. Parametry te przedstawiono w tab. 10.

Wzrost udziału stearynianu baru nasila jego flegmatyzujące oddziaływanie na proces spalania, prowadząc do znacznego wydłużenia czasu trwania emisji. Jednocześnie ponad dwukrotnie maleje maksymalna wartość luminancji energetycznej promieniowania w zakresie bliskiej i średniofalowej podczerwieni. Autorzy cytowanego patentu podkreślają jednak, że w identycznych warunkach mieszanina 3 emituje dwukrotnie więcej energii w pożądanym obszarze widmowym niż klasyczne kompozycje [35].

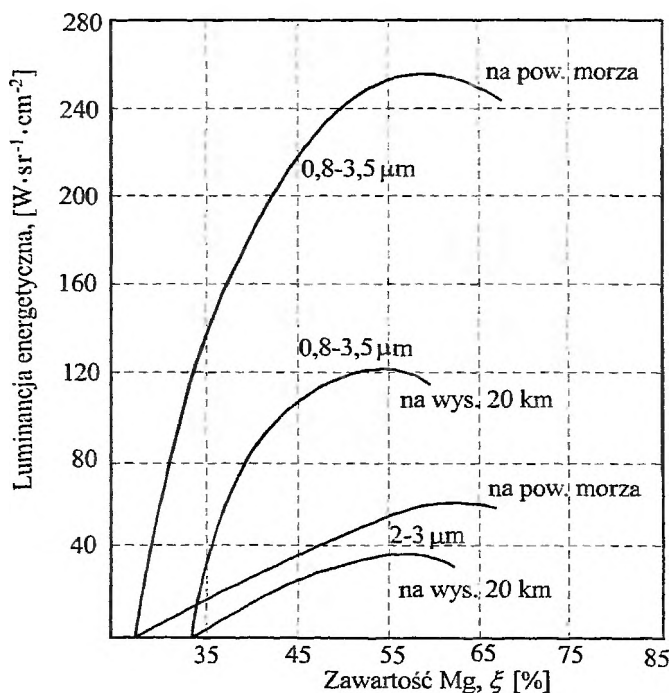
W najnowszym patencie [36] zrezygnowano z wprowadzania do składów Mg-polimer fluorowęglowy jakichkolwiek modyfikatorów procesu spalania. Pa-

Tabela 10. Składy i charakterystyki emisji flar IR [35]

Składnik	Zawartość składnika [%]		
	Wartość parametru		
Parametr	Mieszanina 1	Mieszanina 2	Mieszanina 3
Mg (40–80 μm)	50,0	46,8	44,7
PTFE	33,2	31,2	29,8
Fe_3O_4	8,3	7,8	7,5
Stearynian baru	3,0	9,0	13,0
Żywica poliestrowa	5,5	5,2	5,0
Czas trwania emisji, [s]	4,0	5,2	13,3
Luminancja energetyczna, [$\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$]	320	200	152

tent ten zastrzega kompozycje do elaboracji flar IR zawierające 54–58% magnezu oraz 42–46% mieszaniny PTFE z politrifluorochloroetylenem (Kel-F). Wzajemny stosunek polimerów może się zmieniać w szerokich granicach, natomiast udział Mg musi wynosić ok. 56%, ponieważ przy tym składzie maksymalizuje się ilość energii wypromieniowanej w pasmach 0,8–3,5 μm i 2–3 μm (rys. 21).

Pasma 2–3 μm zostało wyróżnione z powodu częstego wykorzystywania tego zakresu widma do wykrywania i śledzenia obiektów. Na wykresie umieszczono także wartości luminancji zmierzone na wysokości 20 km n.p.m. Z przedsta-



Rys. 21. Zależność luminancji energetycznej od zawartości Mg dla różnych warunków pomiaru

wionych danych wynika, że luminancja flary jest ok. dwukrotnie mniejsza, jeżeli spalanie zachodzi na dużej wysokości, tzn. przy obniżonym ciśnieniu. Jest to niewątpliwie wynikiem zmniejszenia prędkości spalania i ograniczenia procesów dopalania Mg kosztem tlenu atmosferycznego.

W porównaniu do innych kompozycji, proponowana mieszanina charakteryzuje się wyjątkowo dużą wartością luminancji w oknie 0,8–3,5 μm . tab. 11. Przewaga ta jest widoczna nie tylko w stosunku do mieszanin starszego typu (Mg–NaNO₃), ale również kompozycji z PTFE, zawierających paliwa inne niż magnez.

Dodatkowymi zaletami kompozycji 1 (proponowanej w omawianym patencie) jest także zdolność do sprasowywania się w wytrzymałe mechanicznie ładunki, które stabilnie spalają się nawet w warunkach znacznego obniżenia ciśnienia zewnętrznego. Umożliwia to uzyskanie niezmiennego w czasie strumienia promieniowania IR przez cały okres działania flary [36].

Tabela 11. Wartości luminancji energetycznej w paśmie 0,8–3,5 μm dla różnych kompozycji [36]

Lp.	Skład mieszaniny [%]	Luminancja energetyczna I_λ [$\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	
		Na poziomie morza	Na wysokości 20 km
1	Mg – 54; PTFE – 23; Kel-F – 23	354	166
2	Al – 48; PTFE – 52	264	–
3	Mg – 66,7; NaNO ₃ – 28,5; Lepiszczce – 4,8	155	–
4	Mg – 54; NaNO ₃ – 34; Lepiszczce – 12	103	78
5	B – 56; PTFE – 44	69	–

5.3. MIESZANINY METAL-PTFE W ROLI UKŁADÓW PODTRZYMUJĄCYCH SPALANIE ZŁOŻONYCH KOMPOZYCJI PIROTECHNICZNYCH

Obecność tlenu w produktach spalania niektórych mieszanin pirotechnicznych może być niekorzystna z punktu widzenia maksymalizacji oczekiwanego efektu pirotechnicznego. Sytuacja taka występuje np. w wypadku kompozycji przeznaczonych do generacji obłoków aerodispersyjnych aktywnych w zakresie promieniowania podczerwonego. Poprawę efektywności maskowania w tym obszarze widmowym można uzyskać m.in. przez zwiększenie udziału węgla w produktach spalania [37]. W tym kontekście obecność w mieszaninie pirotechnicznej nośników tlenu jest niepożądana, ponieważ część węgla ulega utlenieniu do jego tlenków. Aby tego uniknąć, zaproponowano użycie mieszaniny magnezu z PTFE w roli układu podtrzymującego spalanie kompozycji generujących cząstki sadzy w wyniku pirolizy węglowodorów aromatycznych [38].

Szczególną pozycję w tych zastosowaniach zajmują mieszaniny Al₃Mg₄ z PTFE. Metal ten topi się przed osiągnięciem temperatury depolimeryzacji PTFE, co znakomicie ułatwia proces inicjacji i propagacji fali spalania i umożliwia zminimalizowanie udziału układu podtrzymującego spalanie. Dzięki temu

udało się uzyskać wysokowydajne, beztlenowe mieszaniny dymotwórcze zawierające czerwony fosfor [39, 40].

Mieszaniny fosforowe tego typu przygotowuje się w dwuetapowym procesie pozwalającym uzyskać finalną kompozycję w postaci kulistych granул, których jądro stanowi bogata w metal, szybko palna mieszanina Al_3Mg_4 -PTFE, a otoczka zawiera czerwony fosfor związany za pomocą niewielkiej ilości polistyrenu. Dodatkową zaletą tak otrzymanej kompozycji jest to, że wypraski z niej wykonane spalają się pulsacyjnie. Po dotarciu frontu fali spalania do szybko palnego jądra granuli następuje gwałtowne przyśpieszenie spalania i rozrzucenie we wszystkich kierunkach wolniej się spalającej otoczki fosforowej. Ułatwia to kontakt cząstek fosforu z atmosferą, intensyfikując wtórne procesy dopalania kosztem tlenu atmosferycznego.

Za zastosowaniem fluoropolimerów jako utleniaczy w układach zapewniających autotermiczność procesu spalania złożonych kompozycji pirotechnicznych przemawiają też ich unikatowe właściwości fizykochemiczne. Duża plastyczność i wyjątkowo małe wartości współczynników tarcia przyczyniają się do poprawy bezpieczeństwa na etapie produkcji wyrobu. Brak higroskopijności, duża stabilność termiczna i niespotykana odporność chemiczna gwarantują trwałość finalnych wyrobów pirotechnicznych.

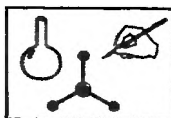
PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.A. Panszin, S.G. Małkiewicz, C.S. Dunajewska, *Tworzywa fluorowe*, WNT, Warszawa 1982.
- [2] US Patent 3 725 671, Apr. 3, 1973.
- [3] US Patent 3 765 334, Oct. 16, 1973.
- [4] M.D. Earle, *Infrared Countermeasure Techniques* [w:] J.A. Boyd, D.B. Harris, D.D. King, H.W. Welch (red.), *Electronic Countermeasures*, Peninsula Publishing, Los Altos Hills, CA 1978.
- [5] J.H. McLain, *Pyrotechnics*, The Franklin Institute Press, PA 1980.
- [6] S.M. Kaye (red.), *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Vol. 8, US Army Armament Research and Development Command, Dover, NJ, 1978.
- [7] A. Peretz, AIAA Paper, 1982, 82-1189.
- [8] T. Kuwahara, T. Ochiai, 18th International Pyrotechnics Seminar, Breckenridge, CO, 1992, 539.
- [9] N. Kubota, C. Serizawa, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 12, 1987, 145.
- [10] N. Kubota, C. Serizawa, *J. Propulsion Power*, 3, 1987, 303.
- [11] T. Kuwahara, S. Matsuo, N. Shinozaki, EUROPYRO'95, 6^e Congrès International de Pyrotechnie, Tours, France, 1995, 355.
- [12] S. Cudziło, W.A. Trzciński, *Biul. WAT*, XLV, Nr 6, 1996, 131.
- [13] S. Cudziło, W. A. Trzciński, *Biul. WAT*, L, Nr 8 i 9, 2001.
- [14] A. Peretz, *J. Spacecraft*, 21, 1984, 222.
- [15] F.J. Valenta, 13th International Pyrotechnics Seminar, Grand Junction, CO, 1988, 811.
- [16] S. Cudziło, W.A. Trzciński, EUROPYRO'99, 7^e Congrès International de Pyrotechnie, Tours, France, 1999, 440.
- [17] L.A. Wall (red.), *Fluoropolymers*, Wiley Interscience, New York 1972.

- [18] T.T. Griffiths, J. Robertson, P.G. Hall, R.T. Williams, 10th International Pyrotechnics Seminar, Karlsruhe, Germany, 1985, 19.
- [19] T. Kuwahara, S. Matsuo, N. Shinozaki, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **22**, 1997, 198.
- [20] S. Cudziło, W.A. Trzeciński, 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1998, 151.
- [21] A. Miyake, K. Kithoh, T. Ogawa, M. Watanabe, N. Kazama, S. Tsuji, 19th International Pyrotechnics Seminar, Christchurch, New Zealand, 1994, 124.
- [22] V. Bhingarkar, H. Gandhi, P. Phawade, H. Singh, 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1999, 72.
- [23] L.De Yong, L. Redman, 17th International Pyrotechnics Seminar, Beijing, China, 1991, 169.
- [24] A.L. Ramaswamy, J.E. Field, R.W. Armstrong, 26th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1995, 18.
- [25] P. Gongpei, Z. Changjiang, W. Zhaoqun, 17th International Pyrotechnics Seminar, Beijing, China, 1991, 134.
- [26] E.Ch. Koch, A. Dochnal, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **25**, 2000, 37.
- [27] Ch. van Driel, J. Leenders, J. Meulenbrugge, 26th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1995, 31.
- [28] J. Leenders, J. Meulenbrugge, EUROPYRO'93, 5^e Congrès International de Pyrotechnie, Strasbourg, France, 1993, 611.
- [29] J. Mul, J. Meulenbrugge, G. de Valk, 21st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1990, 85.
- [30] R. Crosby, G.C. Muleix, J. Swenson, AIAA Paper, 1972, 72-1196.
- [31] A.R. Hall, G.R. Southern, AIAA Paper, 1978, 78-1009.
- [32] A. Peretz, J. Cohen, Israel Journal of Technology, **18**, 1980, 112.
- [33] A. Gocmez, G.A. Yilmaz, F. Pekel, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **24**, 1999, 65.
- [34] H. Ellern, *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publishing Company, Inc., New York 1968.
- [35] US Patent 3 770 525, Nov. 6, 1973.
- [36] US Patent 5 679 921, Oct. 21, 1997.
- [37] S. Cudziło, Biul. WAT, XLV, Nr 6, 1996, 150.
- [38] S. Cudziło, A. Papliński, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **24**, 1999, 242.
- [39] S. Cudziło, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **26**, 2001, 1.
- [40] S. Cudziło, Biul. WAT, L, Nr 7, 2001.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 listopada 2000

Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH



**ARYLOPIPERAZYNOWE LIGANDY
RECEPTORÓW
SEROTONINOWYCH (5-HT)_{1A}/5-HT_{2A}**
**ARYLPIPERAZINE LIGANDS
OF SEROTONIN (5-HT)_{1A}/5-HT_{2A} RECEPTORS**

Ewa Chojnacka-Wójcik

*Zakład Badań Nowych Leków, Instytut Farmakologii PAN
ul. Smętna 12, 31-343 Kraków*

Abstract

Wprowadzenie

Arylopiperazynowe ligandy receptorów 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}
jako potencjalne leki psychotropowe

Poszukiwanie nowych arylopiperazynowych ligandów receptorów
5-HT_{1A}/5-HT_{2A} oraz parametrów warunkujących ich jedno-
czesne powinowactwo do tych receptorów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Ewa Chojnacka-Wójcik ukończyła studia na Wydziale Farmaceutycznym Akademii Medycznej w Krakowie (obecnie Collegium Medicum UJ) w 1964 r. Rada tego Wydziału nadała jej stopień doktora nauk farmaceutycznych w 1974 r. oraz stopień doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych w zakresie farmakologii w 1993 r. Tytuł profesora uzyskała w 2000 r. Jest kierownikiem Zakładu Badań Nowych Leków w Instytucie Farmakologii PAN w Krakowie.

Jej główne zainteresowania badawcze dotyczą farmakologii znanych leków oraz nowych związków chemicznych, szczególnie z grupy ligandów receptorów serotoninergicznych. Obecnie jej prace naukowe obejmują także badania nad potencjalnymi przeciwdepresyjnymi i przeciwłękowymi właściwościami ligandów receptorów (jonotropowych i metabotropowych) dla aminokwasów pobudzających. Jest współautorką 110 prac oryginalnych oraz kilku monografii.

ABSTRACT

Recently some interest has focused on compounds which – through interaction with both 5-HT_{1A} and 5-HT_{2A} receptors – may act as potential psychotropic agents [10]. Compounds with a dual activity at these receptor systems have been predicted to be more efficacious than those acting at only one of these systems. Some such compounds are arylpiperazine derivatives. This is the case with flibanserin and adatsanserin, regarded as 5-HT_{1A} agonists and 5-HT_{2A} antagonists [11–13, 16–22], which show an robust activity in a number of animal models of anxiety and depression [14–16, 19, 23]; at present they are studied in the clinic as potential anxiolytics/antidepressants [10]. Another arylpiperazine, ziprazidon, binds with a high affinity to 5-HT_{1A}, 5-HT_{2A} and D₂ receptors [8, 24]; being an antagonist at the latter receptors, it behaves like a 5-HT_{1A} agonist [25]. Ziprazidon is a novel antipsychotic drug [10].

In our own studies, a number of new arylpiperazines with high 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} [26–30] and D₂ [30] affinity were obtained. In fact, 1-{3-[4-(3-chlorophenyl)-1-piperazinyl]propyl}-6-fluoroindolin-2(1*H*)-one (**1**) and 1-{3-[4-(2-methoxyphenyl)-1-piperazinyl]propyl}-6-fluoroindolin-2(1*H*)-one (**2**) demonstrated a high 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} affinity and an *in vivo* antagonistic activity towards both receptor subtypes, a phenomenon which is probably connected with the presence of a three-membered spacer between terminal molecule fragments [26]. Also 1-{3-[4-(3-chlorophenyl)-1-piperazinyl]propyl}-2,4-benzoxazin-3(4*H*)-one (**3**) showed the same pharmacological profile of action. It has been suggested that the oxygen atom in position 2 in the amide fragment, as well as the 3-[4-(3-chlorophenyl)-1-piperazinyl]propyl fragment are a prerequisite for its pharmacological properties [27]. The new 1-(3-chlorophenyl) piperazine derivative of 1,3-benzoxazolin-2,4-dione with *n*-butyl chain (**4**) may be qualified as a 5-HT_{1A} partial agonist and 5-HT_{2A} antagonist; its 5-HT_{1A} functional activity is likely to be connected with the character of the amide fragment, whereas the 1-arylphenyl fragment is important to the binding to both receptors [28]. The connection of the 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-1-one moiety – through the 2-4-membered alkyl spacer – with 1-(2-methoxyphenyl)-piperazine permitted us to obtain compounds (**5–7**) with a high and an equal affinity for 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} receptors and with the expected functional properties, i.e. a distinct antagonistic activity at 5-HT_{1A} receptors and an antagonistic one at 5-HT_{2A} ones. These findings corroborate hypothesis that the presence of the 1-aryl piperazine fragment is crucial to the 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} affinity [29]. It has also been shown that 3-chloro (**8**) and 2-methoxy (**9**) derivatives of 1-[4-(4-aryl-1-piperazinyl)-3,4-dihydro-2(1*H*)quinolinone] are potent antagonists of 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}/D₂ receptors and resemble some atypical antipsychotics [30].

Summing up, some of the new investigated arylpiperazines may be considered as novel agents with psychotropic (i.e. anxiolytic/antidepressant/antipsychotic) properties.

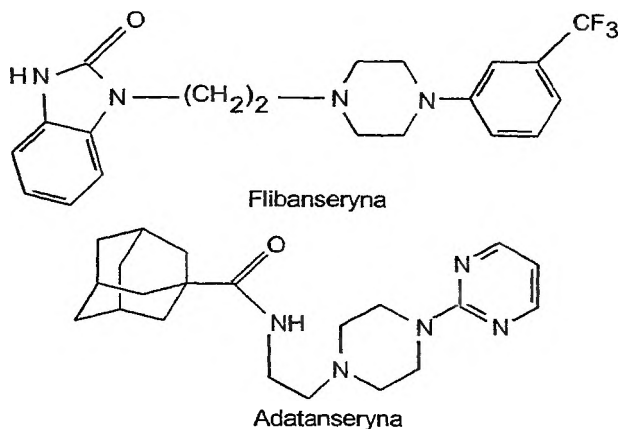
WPROWADZENIE

Serotonina (5-hydroksytryptamina, 5-HT) wywołuje różnorakie skutki fizjologiczne przez oddziaływanie na liczne receptory. Obecnie przyjmuje się istnienie siedmiu klas (typów) receptorów 5-HT, wśród których wyróżnia się podtypy. Do klasy receptorów 5-HT₁ zalicza się receptory: 5-HT_{1A}, 5-HT_{1B}, 5-HT_{1D}, 5-HT_{1E} i 5-HT_{1F}; w klasie receptorów 5-HT₂ wyróżnia się receptory 5-HT_{2A}, 5-HT_{2B} i 5-HT_{2C} (dawniej określany jako 5-HT_{1C}) [1]. Serotonergiczna neurotransmisja jest zaangażowana w kontrolę wielu funkcji fizjologicznych, a także w związane z nimi stany patologiczne, m.in. depresję, lęk i psychozy. Przemawia za tym przede wszystkim fakt, że leki, które przez różne mechanizmy działania modyfikują funkcje układu 5-HT, są skuteczne w leczeniu chorób psychicznych [2-6]. Obecnie uważa się, że receptory 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} odgrywają szczególną rolę w depresji i lęku; hipoteza ta opiera się przede wszystkim na fakcie, że częściowi agoniści receptorów 5-HT_{1A}, np. buspiron, i antagoniści receptorów 5-HT_{2A}, do których można zaliczyć ritanserynę i nowy lek przeciwdepresyjny mirtazapinę (mającą także antagoniściyczne właściwości do receptorów α_2 -adrenergicznych i 5-HT₃), wykazują działanie przeciwlękowe i przeciwdepresyjne u ludzi, a także w modelach zwierzęcych [2, 7]. W ostatnich latach wzrosło także zainteresowanie rolą serotoniny w działaniu leków neuroleptycznych, których efekt przeciwpyschotyczny wiązano głównie z blokowaniem receptorów dopaminergicznych (D₂). Wykazano bowiem, że niektóre neuroleptyki (tzw. atypowe), takie jak klozapina, olanzapina, kwatiapina, risperidon i ziprazidon wykazują wyższe powinowactwo do receptorów 5-HT_{2A} niż dopaminowych D₂, a ponadto wykazują powinowactwo do innych receptorów 5-HT, np. ziprazidon do receptorów 5-HT_{1A} i, tak jak pozostałe, do receptorów 5-HT_{2C}, 5-HT₆ i 5-HT₇. Do tych dwóch ostatnich wymienionych receptorów wiążą się także w sposób znaczący typowe neuroleptyki (antagoniści receptorów D₂), ale rola tych receptorów jest słabo poznana [8, 9]. Neuroleptyki nowej generacji (atypowe neuroleptyki), których prekursorem była klozapina, w dawkach efektywnych klinicznie wywołują słabe efekty pozapiramidowe i redukują negatywne symptomy występujące w czasie leczenia klasycznymi neuroleptykami [6, 9].

Poszukiwanie nowych ligandów receptorów 5-HT, wykazujących równoczesne powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} lub 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}/D₂ jest wciąż aktualne i uzasadnione. Według Drug Status Update [10] w badaniach przedklinicznych i klinicznych znajduje się wiele nowych związków, które przez oddziaływanie z receptorami 5-HT_{1A}, 5-HT_{2A} i niekiedy D₂ mają być potencjalnymi lekami przeciwlękowymi, przeciwdepresyjnymi lub przeciwpyschotycznymi; związki te są agonistami, częściowymi agonistami lub antagonistami receptorów 5-HT_{1A} i antagonistami receptorów 5-HT_{2A} i D₂.

ARYLOPIPERAZYNOWE LIGANDY RECEPTORÓW 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} JAKO POTENCJALNE LEKI PSYCHOTROPOWE

W badaniach klinicznych jako potencjalne leki przeciwdepresyjne i przeciwłękowe znajdują się: flibanseryna (1-{2-[4-(3-trifluorometylofenylo)-piperazyn-1-ylo]etylo} benzimidazol-[1*H*]-2-on, BIMT 17, Boeringer Ingelheim Corp.) oraz adatanseryna (*N*-{2-[4-(2-pirymidynylo)-1-piperazynylo]adamantano}-1-karboksyamid, WY-50,324, Wyeth-Ayerst Int. Inc.) [10], które w swojej cząsteczce zawierają układ arylopiperazyny (rys. 1); określane są one jako agoniści receptorów 5-HT_{1A} i antagoniści receptorów 5-HT_{2A} [10].



Rys. 1

Flibanseryna wykazuje wysokie powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} ($pK_i = 7,72$) i 5-HT_{2A} ($pK_i = 6,90$), a nieco słabsze do receptorów α_1 -adrenergicznych ($pK_i = 6,28$); podczas gdy do innych typów receptorów 5-HT, tak jak i do receptorów histaminergicznych (H₁, H₂), dopaminergicznych (D₁, D₂) i adrenergicznych (α_2 , β_1 , β_2) praktycznie nie wykazuje powinowactwa [11]. W badaniach funkcjonalnych – biochemicznych [12] oraz elektrofizjologicznych [13] – wykazano, że flibanseryna jest agonistą receptorów 5-HT_{1A} i antagonistą receptorów 5-HT_{2A}. W modelu chronicznego łagodnego stresu u szczurów i w teście wymuszonego pływania (Porsolta) u myszy wykazuje ona działanie charakterystyczne dla leków przeciwdepresyjnych [14, 15].

Adatanseryna jest ligandem receptorów 5-HT_{1A} ($K_i = 0,72$ nM), wykazującym jednakże słabsze niż flibanseryna powinowactwo do receptorów 5-HT_{2A} ($K_i = 245$ nM) [16]. W badaniach funkcjonalnych – behawioralnych i elektrofizjologicznych – wykazano, że adatanseryna jest agonistą receptorów 5-HT_{1A} [17–22], podczas gdy jej antagonistyczne działanie na receptory 5-HT_{2A} jest nieznaczące [16, 17]. Związek ten w modelach zwierzęcych wykazuje działanie charakterystyczne dla leków przeciwdepresyjnych (w teście Porsolta) oraz przeciwłękowych (w testach konfliktu) [16, 19, 23].

Do arylopiiperazyn o rozbudowanym układzie trójcyklicznym zaliczyć można również atypowe neuroleptyki klozapinę (Cloz) i olanzapinę (Olan) wykazujące wyższe powinowactwo do receptorów 5-HT_{2A}, 5-HT_{2C}, 5-HT₆, 5-HT₇ (Cloz), α₁ (Cloz) i H₁ niż do receptorów D₂, a także cechy antagonistów tych receptorów [8, 24]; (tab. 1). Do tej grupy związków może być też przyporządkowany ziprazidon (tab. 1), lek przeciwpsychotyczny, o wysokim powinowactwie do receptorów 5-HT_{1A} ($K_i = 1,24$ nM), 5-HT_{2A} ($K_i = 0,31$ nM), 5-HT_{2C} ($K_i = 13$ nM), 5-HT₇ ($K_i = 4,9$ nM), D₂ ($K_i = 9,7$ nM), D₃ ($K_i = 7,5$ nM), α₁ ($K_i = 12$ nM) i H₁ ($K_i = 5,3$ nM) [8, 24] i o cechach agonisty receptorów 5-HT_{1A}, a antagonisty pozostałych receptorów. Jego aktywność funkcjonalna została wykazana *in vivo* oraz *in vitro* [25].

Tabela 1. Profil receptorowy niektórych atypowych neuroleptyków [8, 24]

Receptor	K_i (nM)		
	Klozapina (Cloz)	Olanzapina (Olan)	Ziprazidon (Zip)
5-HT _{1A}	180	1637	1,24
5-HT _{1B}	3280	2850	130
5-HT _{2A}	3,3	1,9	0,31
5-HT _{2C}	13	7,1	13
5-HT ₃	110	84	2830
5-HT ₆	4	2,5	–
5-HT ₇	21	120	4,9
D ₁	540	250	330
D ₂	150	17	9,7
D ₃	360	54	7,5
α ₁	23	60	12
α ₂	160	–	–
H ₁	34	3,5	5,3

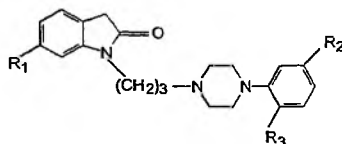
**POSZUKIWANIE NOWYCH ARYLOPIPERAZYNOWYCH
LIGANDÓW RECEPTORÓW 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}
ORAZ PARAMETRÓW WARUNKUJĄCYCH
ICH JEDNOCZESNE POWINOWACTWO DO TYCH RECEPTORÓW**

Badania nad strukturalnymi uwarunkowaniami pochodnych arylopiiperazyny, wykazujących wysokie powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} lub 5-HT_{2A}, są prowadzone od wielu lat przez Zakłady: Chemii Leków i Badań Nowych Leków

Instytutu Farmakologii PAN w Krakowie. Pozwalają one niekiedy na określenie parametrów strukturalnych warunkujących wysokie powinowactwo i selektywność do wymienionych receptorów 5-HT.

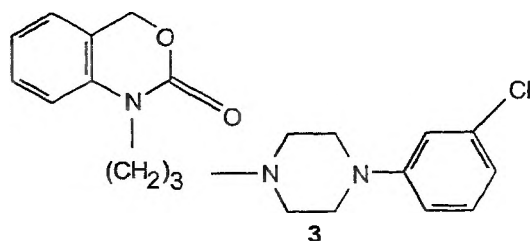
Wśród badanych przez nas różnych arylopiperazyn wiele charakteryzuje się brakiem selektywności do receptorów 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}, wykazując wysokie powinowactwo do obu tych podtypów, zróżnicowaną aktywność wewnętrzną do receptorów 5-HT_{1A} i cechy antagonistów receptorów 5-HT_{2A}. Taki profil farmakologiczny nowych związków jest interesujący i zgodnie z tym, co podano powyżej, stwarza możliwości syntez związków o potencjalnym psychotropowym działaniu. Badania kilku nowych 1-[ω-(4-arylo-1-piperazyńlo)alkilo]indolin-2(1*H*)-onów wykazały, że dwa spośród nich (**1**, **2**) charakteryzują się wysokim powinowactwem do receptorów 5-HT_{1A} (odpowiednio, $K_i = 14$ i 5 nM) i 5-HT_{2A} (odpowiednio, $K_i = 51$ i 39 nM) (tab. 2) i właściwościami *in vivo* charakterystycznymi dla antagonistów tych receptorów. Wydaje się, że taki profil farmakologiczny związków **1** i **2**, tj. ich równoczesne powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} jest związany z obecnością trimetylenowego łańcucha alifatycznego łączącego fragmenty arylopiperazyny i indolinonu, podczas gdy obecność podstawników w układzie indolinonu wydaje się nie mieć znaczenia; za ich pomocą można modulować selektywność powinowactwa do receptorów 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}, którą charakteryzują się inne badane w tej pracy analogi [26].

Tabela 2. Struktura i powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} pochodnych 1-[ω-(4-arylo-1-piperazyńlo)alkilo]indolin-2(1*H*)-onu [26]



Związek	R ₁	R ₂	R ₃	K_i (nM)	
				5-HT _{1A}	5-HT _{2A}
1	F	Cl	H	14	51
2	H	H	OCH ₃	5,4	39

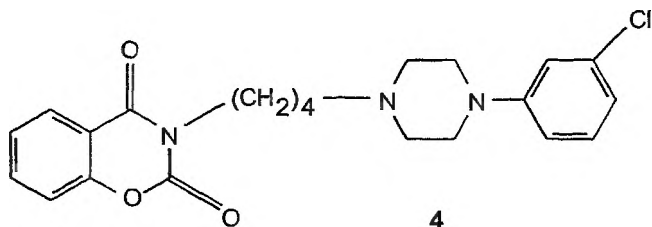
We współpracy z Instytutem Chemii Organicznej i Technologii Politechniki Krakowskiej zsyntetyzowano serie arylopiperazyn połączonych łańcuchem trimetylenowym z układem 1,4-benzoksazyn-3-(4*H*)-onu lub jego analogami. Wśród przebadanych przez nasze zespoły połączeń z tej grupy znaleziono m.in. związek (**3**) (rys. 2) charakteryzujący się znaczącym powinowactwem do receptorów 5-HT_{1A} ($K_i = 40$ nM) i 5-HT_{2A} ($K_i = 24$ nM), który w badaniach *in vivo* wykazywał cechy antagonisty tych receptorów. Na podstawie przeprowadzonej dla całej grupy związków analizy zależności struktura-działanie sugerowano, że aktywność związku **3** wobec receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} jest związana zarówno



Rys. 2

z usytuowaniem atomu tlenu w pozycji 2 w jego części amidowej, jak i obecnością układu 1-(3-chlorofenylo)piperazyny [27].

Kontynuując te badania, zsyntetyzowano wiele nowych analogów, w których część amidowa i arylopiperazynowa została połączona czterocząłkowym łańcuchem alifatycznym. Wśród uzyskanych ligandów receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} znaczące powinowactwo do obu tych podtypów wykazywał związek 4 (rys. 3); wartości K_i wynosiły: 1,25 nM (5-HT_{1A}) i 51 nM (5-HT_{2A}). W badaniach funkcjonalnych *in vivo* 4 wykazywał cechy częściowego agonisty receptorów 5-HT_{1A} i antagonisty receptorów 5-HT_{2A}. Jego aktywność funkcjonalna do receptorów 5-HT_{1A} jest prawdopodobnie uwarunkowana obecnością zarówno części amidowej, jak i 1-(3-chlorofenylo)piperazyny, która odgrywa ważną rolę w tworzeniu kompleksu z receptorami 5-HT_{2A} [28].

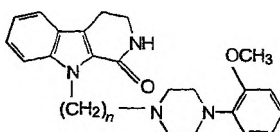


Rys. 3

W innych syntezach doprowadzono do otrzymania ligandów receptorów 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} przez połączenie łańcuchem alkilowym (2-, 3- lub 4-węglowym) fragmentu 1-(2-metoksyfenilo)piperazyny z układem 1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolin-1-onu (5-7), (tab. 3). Uzyskane związki charakteryzowały się wysokim powinowactwem do receptorów 5-HT_{1A}/5-HT_{2A}, przy czym najsilniej do tych receptorów wiązał się związek zawierający mostek tetrametylenowy (7). W testach *in vivo* związki 5-7 wykazywały cechy antagonistów receptorów 5-HT_{1A} (choć w wysokiej dawce związki te wywoływały słabe efekty charakterystyczne dla agonistów tych receptorów) i 5-HT_{2A}. Porównanie aktywności funkcjonalnej tych trzech pochodnych sugeruje, że długość łańcucha alifatycznego jest dla niej raczej bez znaczenia. Obecność 1-(2-metoksyfenilo)piperazyny wydaje się warun-

kować powinowactwo **5**, **6** i **7** do obu typów receptorów, ponieważ analogi zawierające układ 1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny lub 1-(2-pirymidylo)piperazyny cechują się brakiem powinowactwa lub znaczącą selektywnością do receptorów 5-HT_{1A} [29].

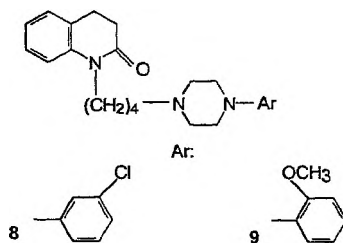
Tabela 3. Struktura i powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} 1-(2-metoksyfenylo)piperazyn zawierających układ 1,2,3,4-tetrahydro-β-karbolin-1-onu [29]



Związek	n	K _i (nM)	
		5-HT _{1A}	5-HT _{2A}
5	2	7,5	20
6	3	26	30
7	4	0,3	0,9

Wśród pochodnych 1-[4-(4-arylo-1-piperazyno)butylo]-3,4-dihydro-2(1H)chinolinonu związki zawierające 3-chlorofenyl (**8**) i 2-metoksyfenyl (**9**) (tab. 4) wykazywały znaczące powinowactwo i w badaniach *in vivo* cechy antagonistów receptorów 5-HT_{1A}, 5-HT_{2A} i D₂, przypominając swoim profilem farmakologicznym niektóre atypowe neuroleptyki [30].

Tabela 4. Struktura i powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A}, 5-HT_{2A}, α₁-adrenergicznych oraz D₁ i D₂ pochodnych 1-[4-(4-arylo-1-piperazyno)butylo]-3,4-dihydro-2(1H)chinolinonu [30]



Receptor	K _i (nM)	
	8	9
5-HT _{1A}	5,0	10,0
5-HT _{2A}	18,1	39,6
α ₁	8,5	0,34
D ₁	458,0	335,0
D ₂	87,6	40,0

PODSUMOWANIE

Na podstawie dotychczasowych badań i znaczącego postępu w poznaniu natury oraz funkcji ośrodkowego układu 5-HT poznanie struktury kompleksu aktywnego ligand-receptor, jak i rozpoznanie elementów strukturalnych odpowiedzialnych za agonistyczne lub antagonistyczne własności ligandów, jest wciąż niedostatecznie poznane. Przytoczone w tej pracy przykłady pokazują celowość poszukiwań ligandów o mieszanym 5-HT_{1A}/5-HT_{2A} (i D₂) profilu działania. Jednakże oddziaływania ligand-receptor na poziomie molekularnym nie są na tyle rozpoznane, aby można było nimi sterować w sposób w pełni świadomy. Wydaje się, że dla struktur o opisywanym profilu farmakologicznym (5-HT_{1A}/5-HT_{2A}) fragment 1-arylopiiperazyny wnoszący do cząsteczki zasadowy atom azotu, heterocykliczny fragment amidowy i wreszcie długość łańcucha łączącego oba te fragmenty i zapewniającego ich właściwe relacje przestrzenne mają podstawowe znaczenie dla tworzenia kompleksu ligand-receptor.

W grupie arylopiiperazyn zawierających fragmenty indolinonów i benzoksazynonów pokazano, że charakter oraz położenie podstawników w tych fragmentach, a także obecność w nich dodatkowego heteroatomu pozwalają uzyskiwać ligandy o wysokim powinowactwie do receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT_{2A} [27, 28]. Wykazano także, że te elementy strukturalne mogą zmieniać właściwości funkcjonalne badanych związków względem receptorów 5-HT_{1A} i zwiększać siłę antagonistycznego działania na receptory 5-HT_{2A} [26].

Wydaje się więc, że elektronowa struktura opisywanych terminalnych fragmentów liganda oraz wzajemne relacje przestrzenne tychże fragmentów decydują o powinowactwie i aktywności wewnętrznej tego typu związków.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Chojnacka-Wójcik, [w]: *Receptory, struktura, charakterystyka, funkcja*, J.Z. Nowak, J.B. Zawilska (red.), PWN, Warszawa 1997, 83.
- [2] E. Schechter, P. McGonigle, J.E. Barrett, *Current Opinion in CPNS Investigational Drugs*, 1999, 1, 432.
- [3] B.E. Leonard, *Hum. Psychopharmacol. Clin. Exp.*, 1999, 14, 52.
- [4] J.J. Mann, *Neuropsychopharmacol.*, 1999, 21, 99.
- [5] H.Y. Meltzer, *ibid.*, 1999, 21, 106.
- [6] S. Puzyński, *Farmakoterapia w psychiatrii i neurologii*, 1998, 4, 5.
- [7] L.R. Levine, W.Z. Potter, *Current Opinion in CPNS Investigational Drugs*, 2000, 1, 448.
- [8] A. Schotte, P.F.M. Janssen, W. Gommeren, W.H.M.L. Luyten, P. Van Gompel, A.S. Lesage, K. De Loore, J.E. Leysen, *Psychopharmacol.*, 1996, 124, 57.
- [9] S. Miyamoto, G.E. Duncan, R.B. Mailman, J.E. Lieberman, *Current Opinion in CPNS Investigational Drugs*, 2000, 2, 25.
- [10] *Drug Status Update: Current Research in Serotonin* 1998, 3, 164.
- [11] F. Borsini, E. Giraldo, E. Monferini, G. Antonini, M. Parenti, G. Bietti, A. Donetti, *Naunyn Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.*, 1995, 352, 275.
- [12] F. Borsini, A. Ceci, G. Bietti, A. Donetti, *ibid.*, 1995, 352, 283.

- [13] F. Borsini, R. Cesana, J. Kelly, B.E. Leonard, M. McNamara, J. Richards, L. Seiden, *Psychopharmacol.*, 1997, **134**, 378.
- [14] P. D'Aquila, G. Monleon, F. Borsini, P. Brain, P. Wilner, *Eur. J. Pharmacol.*, 1997, **340**, 121.
- [15] C. Darlington, *Current Opinion in CPNS Investigational Drugs*, 1999, **1**, 510.
- [16] M.S. Kleven, M.B. Assié, W. Koek, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 1997, **282**, 747.
- [17] J.A. Moyer, R.F. Kucharik, T.H. Andree, S.M. White, D. Grimes, R.A. Scerni, R.L. Fenichel, M. Abou-Gharbia, *Soc. Neurosci. Abstr.* 1989, **15**, 852.
- [18] A. Singh, I. Lucki, *Neuropharmacol.*, 1993, **32**, 331.
- [19] J.E. Barrett, L. Zhang, *Drug Dev. Res.*, 1991, **24**, 179.
- [20] M.J. Millan, J.M. Rivet, H. Canton, F. Lejeune, K. Bervoets, M. Brocco, A. Gobert, B. Lefebvre de Ladonchamps B., S. Le Marouille-Girardon, *Soc. Neurosci. Abstr.* 1989, **15**, 852.
- [21] A. Gobert, F. Lejeune, J.M. Rivet, V. Audinot, A. Newman-Tancredi, M.J. Millan, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 1995, **273**, 1032.
- [22] R. Schreiber, M. Brocco, B. Lefebvre De Ladonchamps, S. Monneyron, M.J. Millan, *ibid.*, 1995, **275**, 822.
- [23] H. Morris, S.M. White, A.T. Shropshire, M. Abou-Gharbia, C.A. Boast, J.A. Moyer, *Soc. Neurosci. Abstr.* 1989, **15**, 852.
- [24] A. Newman-Tancredi, S. Gavaudan, C. Conte, C. Chaput, M. Touzard, L. Varriéle, V. Audinot, M.J. Millan, *Eur. J. Pharmacol.*, 1998, **355**, 245.
- [25] T.F. Seeger, P.A. Seymour, A.W. Schmidt, S.H. Zorn, D.W. Schulz, L.A. Lebel, S. McLean, V. Guanowski, H.R. Howard, J.A. Love, J. Heym, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 1995, **275**, 101.
- [26] M.J. Mokrosz, B. Duszyńska, S. Misztal, A. Kłodzińska, E. Tatarczyńska, E. Chojnacka-Wójcik, M. Wasylewska, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.*, 1998, **331**, 325.
- [27] M.J. Mokrosz, P. Kowalski, T. Majka, B. Duszyńska, S. Charakchieva-Minol, A. Szaro, E. Tatarczyńska, E. Chojnacka-Wójcik, *Pol. J. Pharmacol.*, 1998, **50**, 333.
- [28] M.J. Mokrosz, P. Kowalski, T. Kowalska, Z. Majka, B. Duszyńska, A.J. Bojarski, A. Fruziński, J. Karolak-Wojciechowska, A. Wesołowska, A. Kłodzińska, E. Tatarczyńska, E. Chojnacka-Wójcik, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 1999, **332**, 373.
- [29] M.J. Mokrosz, J. Boksa, S. Charakchieva-Minol, A. Wesołowska, J. Borycz, *Pol. J. Pharmacol.*, 1999, **51**, 351.
- [30] J.L. Mokrosz, E. Chojnacka-Wójcik, A. Dereń-Wesołek, A. Kłodzińska, M. Maćkowiak, Z. Bielecka, M.H. Paluchowska, *Drug Design and Discovery*, 1994, **11**, 197.
- [31] Patent update. *Current Research in Serotonin*, 1997, **2**, 276.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 lipca 2000

DYSKUSJE I POLEMIKI

**CO BĘDZIE Z FIZYKĄ I CHEMIĄ
FAZY SKONDENSOWANEJ W XXI WIEKU?**

Jan Klamut

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych
i Niskich Temperatur
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Zaproszono mnie do dyskusji na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego na temat „XXI wiek w chemii”. Dyskusja odbyła się z racji wręczenia prof. drowi hab. Adamowi Janowi Bielańskiemu tytułu doktora *honoris causa* Uniwersytetu Wrocławskiego, profesorowi zasłużonemu nie tylko dla rozwoju chemii polskiej, ale i dla życia naukowego Wrocławia przez sprzyjanie wszystkiemu, co w naukach ścisłych zachodziło w naszym mieście po 1945 r.

W swoim wprowadzeniu do dyskusji Profesor Adam Bielański przedstawił interesujący przegląd tego, co stało się z chemią w XX w. i co będzie się działo w chemii w pierwszym dziesięcioleciu nowego wieku. Proszono mnie, abym przedstawił pogląd fizyka, a dokładniej rzecz biorąc fizyka, który zajmuje się badaniem ciała stałego. Rozwiniętą wersję tego wystąpienia przedstawia ten artykuł, który powstał na prośbę redakcji „Wiadomości Chemicznych”. Uwagi moje dotyczyły i będą dotyczyć nie całej fizyki, a jedynie fizyki ciała stałego, m.in. dlatego, że w tej dziedzinie rozróżnienie, co jest chemią ciała stałego, a co fizyką, praktycznie jest bardzo trudne. Właściwie istnieje tylko jedna możliwość: gdy czyta się jakąś publikację, trzeba by zapytać, za kogo uważa się jej autor. Czy pan (pani) uznaje się za chemika, czy fizyka? I tylko wtedy tę część nauki, której dotyczy ten artykuł, można nazwać fizyką lub chemią. A więc „po uważaniu” autora. To najlepiej świadczy, że nie istnieje granica między tymi dwoma dziedzinami.

Profesor Adam Bielański miał na pewno rację mówiąc, że chcąc cokolwiek powiedzieć o przyszłości trzeba popatrzeć w przeszłość. A zatem – co stało się w fizyce w XX wieku? Był to jeden z najbardziej rewolucyjnych okresów dla fizyki. W pierwszej połowie XX w. fizyka zmieniła prawie cały swój paradygmat. Zakwestionowała dotychczasowy sposób myślenia, zmieniła język i swoją filozofię. Zakwestionowała Arystotelesowskie pojęcie absolutnej przestrzeni fizycznej, obaliła przekonanie o istnieniu absolutnego czasu i wprowadziła pojęcie kwantu. Czas lokalny do fizyki wprowadził Lorentz⁽¹⁾. Wielki matematyk, filozof i fizyk Henri Poincaré⁽²⁾, w książce opublikowanej w 1902 r. *La Science et l'Hypothèse*, a więc *Nauka i hipoteza*, podważył przekonanie o konieczności istnienia absolutnej przestrzeni. W książce tej można znaleźć stwierdzenia, które na poziomie filozofii mogły być prawdami, ale na poziomie fizyki były w tym czasie hipotezami. Poincaré stwierdza:

Nie istnieje przestrzeń absolutna i my pojmujemy tylko ruchy względne [...] Nie istnieje absolutny czas; powiedzenie, że dwa okresy czasu są sobie równe, to twierdzenie, które samo w sobie nie ma żadnego sensu i które może nabrać jakiegoś sensu tylko na zasadzie konwencji [...] nie tylko nie mamy bezpośredniego odczucia równości dwóch okresów, ale nawet równoczesności dwóch wydarzeń, które zachodzą w różnych miejscach [...] moglibyśmy przedstawić fakty mechaniczne odnoszące się do przestrzeni nieeuklidesowej,

(1) Hendrik Antoon Lorentz, urodzony w 1853, zmarł w 1928 r. Nagroda Nobla w 1902 r.

(2) Henri Poincaré, urodzony w 1854, zmarł w 1912 r.

i pisze:

Z powodu względności i pasywności przestrzeni [...] stan ciał i ich wzajemne odległości [...] nie zależą w żadnym stopniu od absolutnej pozycji początkowej układu. Dla uproszczenia terminologii mógłbym to nazwać prawem względności.

Jednocześnie Poincaré definiuje kontinuum fizyczne, przestrzeń, w której „rozgrywają się” zjawiska fizyczne i w której egzystują obiekty opisywane przez fizykę. Definicja ta jest bardzo prosta – w kontinuum fizycznym obowiązuje zasada:

jeśli $A = B$ i $B = C$, to może zachodzić, że $C > A$.

Wynika to z prostego rozumowania – równość dwóch wielkości w fizyce określa eksperyment, który zawsze jest wykonywany jedynie z określoną dokładnością, a więc błędy pomiarów A , B i C mogą ułożyć się w ten sposób, że w granicach błędu $A = B$ oraz $B = C$, natomiast poza tymi granicami pozostaje fakt, że $C > A$. Warto w tym miejscu zauważyć, że definicja ta nabrała dodatkowego sensu, gdy uznaliśmy za prawo przyrody (*naturae lex universalis*) w świecie kwantów nieoznaczoność Heisenberga⁽³⁾, prawo stwierdzające, że

$$\Delta p_x \Delta q_x \geq \hbar,$$

gdzie Δp_x oznacza możliwość określenia składowej pędu, Δq_x możliwość określenia odpowiadającej jej składowej określającej położenie, a $\hbar = h/2\pi$, przy czym h jest nową stałą uniwersalną (stała Plancka) równą $6,6256 \cdot 10^{-34}$ J · s. Warto w tym miejscu przypomnieć, że nieoznaczoność Heisenberga nie określa błędów pomiaru, a immanentną własność materii.

Sięgnijmy więc do początku i popatrzmy, która z prognoz formułowanych pod koniec XIX w. sprawdziła się i jak została wymyślona. Jedna z takich prognoz zawarta została w wypowiedzi lorda Kelvina⁽⁴⁾. Podzielając dość powszechny pogląd fizyków, że właściwie fizyka już jest nauką zamkniętą i trzeba dokonać jeszcze tylko kilku drobnych uściśleń, lord Kelvin stwierdził, że właściwie zostały tylko dwie „małe chmurki” na nieboskłonie fizyki. Jedna dotyczyła interpretacji widma ciała doskonale czarnego, a druga negatywnego wyniku eksperymentu, który miał poświadczyć istnienie „eteru kosmicznego”.

W pierwszym przypadku znane wówczas prawo Rayleigha–Jeansa⁽⁵⁾ opisywało to widmo dla dużych długości fal, załamując się dla krótkich fal (nazywało się to „ultrafioletową katastrofą”). W drugim przypadku stwierdzono eksperymentalnie, że szybkość światła mierzona w kierunku biegu Ziemi wokół Słońca jest taka sama jak mierzona prostopadle do toru Ziemi. Co ciekawe, dla

⁽³⁾ Werner Heisenberg urodzony w 1901, zmarł w 1976 r. Nagroda Nobla w 1932 r.

⁽⁴⁾ William Thompson (lord Kelvin), urodzony 1824, zmarł w 1907 r.

⁽⁵⁾ John William Strutt (lord Rayleigh) urodzony w 1842, zmarł w 1919 r. Nagroda Nobla w 1904 r.; James Hopwood Jeans, urodzony w 1877, zmarł w 1946 r.

pokazania współpracy fizyków i chemików w tamtych czasach zauważmy, że eksperyment pomiaru szybkości światła został wykonany wspólnie przez fizyka Michelsona⁽⁶⁾ i chemika Moreleya⁽⁷⁾. Już na początku XX w. okazało się, że te dwa wyniki eksperymentów – „małe chmurki” wywołały „burzę z piorunami”. Zmieniły gruntownie fizykę, zakłóciły spokój filozofom i stworzyły możliwość rozwoju m.in. dla chemii.

Druga z „chmurki” doprowadziła do obalenia przyjmowanej powszechnie prawdy o istnieniu „kosmicznego eteru”, który wydawał się niezbędny do zrozumienia Newtonowskiego i Maxwellowskiego świata. Powstała teoria względności przypisana Einsteinowi. Pierwszej „chmurce” poświęćmy trochę więcej uwagi, gdyż burza, wywołana przez nią w dziedzinie, o której będziemy mówić, spowodowała większe zamieszanie. Zauważmy na początek, że skutki tej burzy były o wiele groźniejsze. Zupełnie zmieniła ona nasz sposób patrzenia na świat. W filozofii zakwestionowała m.in. podstawowe zasady ontologii oraz poddała w wątpliwość przyjęty od prawników dogmat o deterministycznej budowie świata. Dogmat ten wprawdzie był podważany przez niektórych filozofów, ale były to zabawy myśli, a nie eksperyment. W fizyce ciała stałego i chemii skutki burzy stworzyły nowe możliwości. Jako przykład tych możliwości wymieńmy zrozumienie, jak są zbudowane atomy i na czym polega wiązanie między nimi.

Tak jak już mówiliśmy, „pierwsza chmurka” dotyczyła braku możliwości opisu i wyjaśnienia powodów takiego a nie innego widma, które emituje ciało doskonale czarne. Ciało doskonale czarne to obiekt, który w całości pochłania światło. Może to być np. dziurka od klucza do zaciemnionego pokoju. W eksperymencie fizycznym była to wydrążona kula z małym otworem, przeważnie w środku wyłożona grafitem. Promień świetlny wpada do jej wnętrza i w wyniku wielokrotnego odbicia i absorpcji „ginie”. Taka kula, podgrzewana, emitowała przez otwór, w danej temperaturze, światło prawie monochromatyczne. Można było określić zależność energii emitowanego światła od długości jego fali. Dla długich fal wyniki eksperymentu dobrze opisywało prawo Rayleigha–Jeansa, dla krótkich – prawo Wiena⁽⁸⁾. Nie było opisu, który by obowiązywał dla wszystkich długości fal. Okazało się, że opis taki można otrzymać, gdy założy się, że światło jest emitowane drobnymi porcjami – składa się z kwantów. Planck⁽⁹⁾, który wyjaśnił w ten sposób proces emisji, był przerażony. Jako „konserwatywny uczoney”, jak pisze Heisenberg, bał się skutków tego założenia. Zdawał sobie sprawę, że może ono dokonać przewrotu w fizyce – i dokonało nie tylko w fizyce. Do tego szybko doszła jeszcze Einsteinowska⁽¹⁰⁾ interpretacja fotoefektu mówiąca, że światło

⁽⁶⁾ Albert Abraham Michelson, urodzony w 1838, zmarł w 1908 r. Nagroda Nobla w 1907 r.

⁽⁷⁾ Edward Williams Moreley, urodzony w 1838, zmarł w 1908 r.

⁽⁸⁾ Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien urodzony w 1869, zmarł w 1928 r. Nagroda Nobla w 1911 r.

⁽⁹⁾ Max Karl Ernst Ludwig Planck urodzony w 1858, zmarł w 1947 r. Nagroda Nobla w 1918 r.

⁽¹⁰⁾ Albert Einstein urodzony w 1879, zmarł w 1955 r. Nagroda Nobla w 1921 r.

musi się składać z korpuskuł. Twórca teorii względności właśnie za to wyjaśnienie otrzymał Nagrodę Nobla. Żeby nie wracać do sprawy, dodajmy, że te cząstki światła – fotony – nie mają masy spoczynkowej. A więc powołano równocześnie coś, co istnieje, ale nie ma masy w stanie spoczynku. Fizyka weszła w sferę „duchów”. Dwoisty charakter dotyczył również elektronów, które w jednym eksperymencie zachowywały się jak korpuskuły, a w innym jak fale.

Tę historię przytoczyłem, aby pokazać, w jaki sposób lord Kelvin znalazł podstawę swojej trafnej uwagi, którą po latach można uznać za prognozę. Więc prognoz należy szukać wśród tego, czego dzisiaj nie rozumiemy. Istotnie, dużo jest tego, ale na to już nic nie poradzimy. Może gdzieś jest coś małego, niewinnie wyglądającego, za czym się kryje przewrót w XXI w. I każde przypuszczenie, takie np., że będzie ważne, jak rozwinie nanotechnologię, czy takie, że będzie przełomowe, jak zrozumiemy efekt ciężkich fermionów lub wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa – jest równie uprawnione. Łatwiej przewidzieć, gdzie mogą się kryć rewelacyjne zastosowania, niż gdzie czeka na nas nowy świat. Poszukiwanie nowego świata to sformułowanie naszych marzeń, aby zrozumieć coś, co wydaje się nam zupełnie niepojęte.

Zacznijmy od stwierdzenia, że w dalszym ciągu w zakresie badań ciała stałego będzie zanikała różnica między fizyką i chemią. Nie można bowiem zrobić poważnego kroku, jeśli nie połączy się umiejętności poszukiwania w elementach budujących ciało stałe, w cząstkach, atomach i molekułach, a przede wszystkim w ich oddziaływaniach, przyczyn właściwości tego ciała jako całości. Podział na fizykę i chemię musi zaginać. Musimy ciała stałe traktować jako jeden układ, tym bardziej, że wiemy, jak ważną rolę w tworzeniu jego właściwości odgrywają oddziaływania między jego składowymi oraz zjawiska i właściwości kolektywne. Nie znamy kryteriów, które powinny spełniać elementarne oddziaływania i składowe, aby materiał miał określone właściwości. Na razie nie rozumiemy, jak to się dzieje, że np. jeden związek nadprzewodzi, a drugi nie. Chemia kwantowa zrobiła ogromny krok naprzód w opisie molekuł oraz oddziaływań. Fizyka dawała odpowiedzi (w wielu przypadkach jeszcze nie satysfakcjonujące), dotyczące opisu struktury elektronowej ciał stałych i ich właściwości, potocznie nazwanych fizycznymi. Jesteśmy jednak w dalszym ciągu bezradni, gdy sformułuje się zadanie: proszę otrzymać jakiś związek, taki, by był on np. nadprzewodnikiem lub magnetykiem. Najczęściej dziwimy się: o, popatrzcie, ten materiał jest nadprzewodnikiem. Nie znamy podstawowych zasad, a w tym przypadku nie potrafimy również odpowiedzieć na zapotrzebowanie inżynierów czy lekarzy, aby stworzyć odpowiedni materiał. Dla naszych poszukiwań w tej dziedzinie mamy pewne wskazówki, ale wynikają one, w większości przypadków, z praktyki, a nie ze znajomości określonych zasad. Brakuje nam tego, co nazywa się kryterium nadprzewodnictwa czy magnetyzmu. Posiadamy przepisy typu „dobrej kuchni” – szczypta soli, szczypta pieprzu – do smaku. Jestem przy tym wrogiem poszukiwań odpowiedzi na pytania, dlaczego i jak powstaje wyśmienity smak potrawy. Kuchnia smaków jest sztuką i niech taką pozostanie. Ale konstrukcja materiałów

już powinna być nauką. A możliwości powstały ogromne, technika komputerowa dała nam szybkość i zupełnie nowe narzędzia w rozwiązywaniu równań matematycznych czy przy wypróbowywaniu tworzonych modeli. Tu potrzebne są przełomy, aby to, co nazywa się obecnie inżynierią materiałową, stało się w pełni nauką. Wydaje się, że znamy już prawie wszystkie puzzle z wielu wybranych obszarów tej układanki, co więcej, wydaje się nam, że wiemy, jak je złożyć. Ale jak połączyć te obszary, gdzie i jak szukać puzzli łączących, to już są pytania na XXI w. Oddaliliśmy się już znacznie od prób alchemików, ale nie został dokonany zasadniczy przełom. Zacytujmy jednego z najznamienitszych, Michała Sędziwoja⁽¹¹⁾, który przestrzegał:

Wam jednak mówię, bądźcie prości i nie za mądrzy, zanim nie znajdziecie tajemnicy. Gdy ją posiadziecie, wówczas mądrość zjawi się sama.

Popatrzmy zresztą na sensacje końca poprzedniego wieku. Odkryto przypadkowo „ciężkie fermiony” badając fizyczne własności CeCu_2Si_2 [1]. Odkryto nadprzewodniki wysokotemperaturowe, też przypadkiem. Müller myślał, że nadprzewodnictwo w wysokiej temperaturze będzie można otrzymać, gdy znajdzie się materiał, w którym elektrony będą tworzyć pary nie na zasadzie oddziaływania przez drganie cieplne (fonony), ale przez drganie wynikające z dynamicznego efektu Jahn-Tellera [2]. Efektu, który początkowo uważano za typowo chemiczny i który objawiał się dystorsją sieci krystalicznej w otoczeniu określonych jonów. A więc potrzebny był tzw. jahn-tellerowski jon. Do tego nadawał się jon miedzi i dlatego Müller wraz z Bednorzem rozpoczęli badania $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, w którym miedź występuje na różnych stopniach wartościowości [3]. Odkryli nadprzewodniki wysokotemperaturowe⁽¹²⁾, przy czym dość szybko się okazało, że ich hipoteza o roli efektu Jahn-Tellera w tworzeniu stanu nadprzewodzącego była niewłaściwa. Potem, w równie przypadkowy sposób, odkryto zjawisko kolosalnego magnetooporu, w $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [4]. Zupełnie przypadkowo okazało się również pod sam koniec ubiegłego wieku, że nadprzewodnikiem jest MgB_2 [5] (wynik ogłoszono w styczniu 2001 r.). Jest to rekordzista wśród związków nieorganicznych, bo temperatura przejścia w stan nadprzewodzący wynosi w nim 39 K (nie licząc fulerytów – które czasami zalicza się do związków nieorganicznych). Odkryto nadprzewodnictwo w niedrogim związku, który można było już od wielu lat zamawiać w wysyłkowych firmach odczynników. Odkrycia dokonano więc na materiale, który w wielu pracowniach chemicznych i fizycznych stał na półkach. Jest przy tym znakiem czasu, jak dalej przebiegały prace nad tym materiałem. Kilkanaście dni po ogłoszeniu odkrycia na serwerze w Los Alamos (xxx.lanl.gov) zaczęły pokazywać się prace z innych ośrodków, równolegle wysyłane do druku. W ciągu jednego miesiąca ukazało się kilkadziesiąt prac ekspe-

⁽¹¹⁾ Michał Sędziwój – Sendivogius, urodzony w 1566, zmarł w 1636 r.

⁽¹²⁾ Georg J. Bednorz, Karl A. Müller, Nagroda Nobla w 1987 r.

rymentalnych z różnych ośrodków! Wykonano prawie wszystkie podstawowe eksperymenty. Wiedza o tym związku i o jego nadprzewodnictwie wydaje się prawie pełna. Miesiąc po odkryciu! Jest przy tym ciekawostką, że nadprzewodzą w tym związku płaszczyzny boru, mające strukturę płaszczyzn grafitowych.

A teraz coś z marzeń. Dotyczą one najbardziej fascynującego zagadnienia, jakim jest ludzka myśl i świadomość. Prace, które w ostatnim okresie prowadzono nad mózgiem, pokazały, że aby zrozumieć procesy w nim zachodzące, trzeba włączyć, oprócz biologii, fizykę i chemię. Przypomnijmy w skrócie, że podstawowym „układem” mózgu jest zbiór komórek (neuronów), które łączą długie „wypustki” (aksony) rozgałęziające się i zakończone synapsami stanowiącymi połączenia z neuronami. Połączenie jest realizowane przez związki chemiczne, które mogą działać pobudzająco lub hamująco na neurony. Oceniono liczbę neuronów na 10 miliardów (w 1996 r. pojawiła się ocena 100 miliardów) i około bilarda synaps. Neurony tworzą obwody lokalne w postaci warstw lub skupisk. Te podsystemy łączą się ze sobą. Neuron zaczyna „pracować” na podstawie sygnałów, które otrzymuje z zewnątrz mózgu lub od powiązanych z nim neuronów. Można przy tym przypuszczać, że siła działania synaps zmienia się w trakcie życia człowieka, co więcej, może się zmieniać kształt (układ) obwodów neuronowych. Potrafimy obecnie badać, które z neuronów i ich obwodów lokalnych w danym procesie zachodzącym w mózgu pracują „intensywnie”. Najlepiej można to wykonać za pomocą przyrządów badających anihilację pozytronów, jednej z najbardziej nowoczesnych metod eksperymentalnych fizyki. Potrafimy wiele powiedzieć o pracy poszczególnych części mózgu. Ale poznanie tych procesów wymaga nowej wiedzy. Opisy pracy sieci neuronów oparte na prostych modelach są jeszcze zupełnie niewystarczające. Na dodatek trwa dyskusja, czy mózg w trakcie pracy należy traktować holistycznie, czy można wyodrębnić obszary, w których zachodzą określone procesy. Należy przy tym pamiętać, że mózg nie jest układem izolowanym, a jego praca zależy również od sygnałów zewnętrznych nadawanych przez zmysły zarówno z zewnątrz, jak i od naszego ciała. Przy czym, jak sądzę, nie można mylić mechanizmów pracy mózgu z jego wytworami.

Fizycy z umiarkowanym sukcesem zastosowali modele fizyczne (przede wszystkim model Isinga) do opisu pracy mózgu. Warto również zastanowić się, czy aparat matematyczny, jakim obecnie dysponujemy, jest wystarczający do opisu tych procesów. Fizycy nauczyli się, że aby opisać zjawiska fizyczne, trzeba odejść od trójwymiarowej przestrzeni kartezjańskiej, że właściwy opis uzyskuje się w niektórych przypadkach operując w przestrzeniach wielowymiarowych. Wiedzą np. o tym, że aby wyjaśnić niektóre zjawiska, należy odejść od opisu, przy którym zmiennymi jest położenie w zwykłej przestrzeni, a przejść do przestrzeni pędów. Mechanizm tworzący zjawisko fizyczne decyduje o jego powstaniu i ma na nie wpływ, ale samo zjawisko musimy niejednokrotnie opisywać w innej przestrzeni. Sformułowano przypuszczenie (nawet nie hipotezę), że opis

procesów mózgowych należy oprzeć na teorii kwantów, z jej probabilistycznym aparatem. Jestem przekonany do tezy Penrose'a [7], że odpowiednie procesy fizyczne i chemiczne w mózgu powodują pojawienie się świadomości, przy czym sadzę, że należy dodać, iż świadomość ta nie jest procesem fizycznym i chemicznym i istnieje (rozgrywa się) w nieznaney nam (dzisiaj) czasoprzestrzeni. W jakiej przestrzeni opisać jaźń? Należy przy tym pamiętać o stwierdzeniu Roberta Penrose'a „nasze rozumienie podstawowych praw fizyki jest dzisiaj wciąż niewystarczające i dlatego niemożliwe jest wyrażenie pojęcia umysłu za pomocą pojęć fizycznych lub logicznych” [8]. Fizyk jest przyzwyczajony do opisu za pomocą formuł matematycznych, a jakie formuły opiszają jaźń? Wydaje się, że na pewno nie wystarczą formuły logiki matematycznej. Warto w tym miejscu przypomnieć refleksję filozofa Kanta – „W każdym poznaniu jest tyle nauki, ile jest w niej matematyki” i zacytować fizyka Kelvina – „Jeżeli mówimy o rzeczach, których nie możemy zmierzyć, to mówimy o niczym”. Autor tego opracowania nie zgadza się z traktowaniem tych myśli jako prawd ostatecznych, ale jest przekonany, że określają one podstawowe trudności. Istnieją szanse, że do opisu procesów zachodzących w mózgu przydatna będzie teoria adaptacyjnych układów złożonych związana z nazwiskiem Gell-Manna. Nie chcąc rozbudowywać tego artykułu, chcę odesłać czytelnika do popularnego przedstawienia tej teorii w książce *Kwark i Jaguar* [9]. Można mieć pewność, że niezbędna do tego opisu będzie wiedza z zakresu fizyki i chemii ciała stałego.

Jeszcze raz chcę podkreślić, że to drugie „zadanie”, które obecnie coraz wyraźniej można sformułować dla fizyki i chemii, nie oznacza wyłączości dla tych nauk, wobec innych dziedzin ludzkiej przygody naukowej. Jest tu potrzebny zbiorowy wysiłek, ale fizyka, chemia i matematyka mają tu do spełnienia ważną funkcję. O zadaniu tym napisałem „zrealizować marzenia”, a w tej kategorii kryje się również brak możliwości realizacji marzeń w obecnym wieku, a może i nigdy w tak ogólnym zamyśle.

Na koniec opisu pierwszej części prognozy zacytowałem alchemika; aby kompozycja była podobna, również na koniec tej części dotyczącej „marzenia” chcę przywołać alchemika. A właściwie legendę, która go uwieczniła, stworzyła z niego symbol dążenia do poznania największych tajemnic. W latach 1480–1540 żył wielki mistrz alchemii dr Johannes Faust. I dla zrozumienia, że właśnie jego tu przywołuję, wystarczy przypomnieć poemat Goethego oraz stwierdzenie jego Fausta:

Natura, pełna tajemnic, w dnia blasku
Nie da zasłony zedrzeć z swoich lic,
Co sama zechce, da ci tylko z łaski⁽¹³⁾

Można wymienić wiele bardziej konkretnych prognoz. Wybrałem te, które wydają mi się najważniejsze, bo dotyczą zadań, których rozwiązanie będzie mia-

(¹³) Wg tłumaczenia Feliksa Konopki.

ło najbardziej znaczące skutki. Ale takie prognozy na pewno wykraczają poza najbliższe kilkanaście lat i mogą być najbardziej niesprawdzalne, wykraczając poza możliwość tych, którzy żyją na przełomie XX i XXI w. Jednak można i trzeba mieć nadzieję. Może więc nie są to nawet prognozy, ale jedynie deklaracja tego, co chciałbym wiedzieć.

Autor artykułu składa serdeczne podziękowania doc. dr. hab. Tomaszowi Palewskiemu oraz prof. dr. hab. Wojciechowi Suskiemu i prof. dr. hab. Marii Suszyńskiej za krytyczne uwagi do pierwotnej wersji tego artykułu.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, 1892.
- [2] H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London A*, 1937, **161**, 220.
- [3] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B*, 1986, **64**, 189.
- [4] A.Uruhbar, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 1995-II, **51**, 14103.
- [5] J. Akimitsu, Symposium on Transition Metal Oxides, Sendai, January 10, 2001; J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zentani, J. Akimitsu, *Nature* 2201, **410**, 63.
- [6] D. Kaczorowski, A.J. Zaleski, O.J. Żogał, J. Klamut, xxx.lanl.gov
- [7] R. Penrose, *Makroświat, mikroświat i ludzki umysł*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1997.
- [8] R. Penrose, *Nowy umysł cesarza*, PWN, Warszawa 1995.
- [9] M. Gell-Mann, *Kwark i Jaguar*, Warszawa 1996.

FELIETON NAUKOWY



**NOTATKI CHAOTYCZNE
XXXV. WIKTOR VON RICHTER
– PIERWSZY NA ZIEMIACH POLSKICH
RZECZNIK IDEI MENDELEJEWA**

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



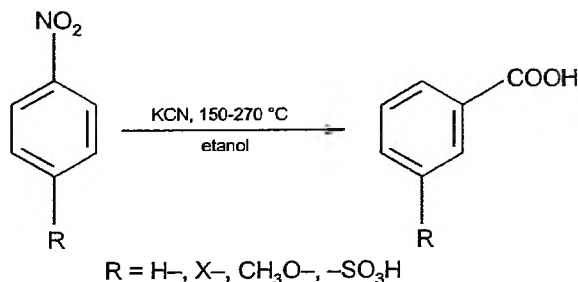
Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Jest kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 20 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 6 książek, 250 prac oryginalnych i ponad 80 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Wielcy odkrywcy zwlekają częstokroć, z różnych przyczyn, z publikacją swoich idei. Czasami z pewnej bojaźni przed niezwykłością swych pomysłów. Czasami z braku chęci, by zająć się ich zredagowaniem czy przygotowaniem do druku. W takich sytuacjach wzrasta rola uczonych mniejszego formatu, którzy przejęci myślami wielkich odkrywców propagują ich dzieło, prezentując je szerokiemu światu. Ludzi takich można by nazwać rzecznikami wielkich odkrywców. Takim dla Kopernika był Jerzy Joachim Retyk (Rheticus, 1514–1574). Zapoznawszy się we Fromborku z systemem kopernikańskim, najpierw napisał i wydał w Gdańsku (1540) zarys przejętych od fromborskiego astronoma idei, w postaci druku *De libris Nicolai Copernici narratio prima*. A potem zajął się opublikowaniem dzieła naszego wielkiego astronoma.

Również Izaak Newton miał rzecznika swoich dzieł. Był nim Roger Cotes (1682–1716), profesor matematyki w Trinity College. Przygotował on do druku (w latach 1709–1713) drugie wydanie *Principia philosophiae naturalis*. Newton powierzył mu nawet napisanie wstępu do tego wydania swego dzieła. Podobną rolę w upowszechnieniu układu okresowego pierwiastków chemicznych odegrał Wiktor von Richter (1841–1891).

Richter był Kurlandczykiem. Jego ojciec był tam duchownym protestanckim. W roku 1863 przeniósł się z rodziną do Petersburga, gdzie niedługo potem został nawet biskupem kościoła luterńskiego. W Petersburgu ukończył Richter szkołę średnią. Studia z fizyki i chemii odbył w Dorpacie, by w roku 1864 zostać asystentem w petersburskim Instytucie Technologicznym. W instytucie prowadził Richter zajęcia z chemii analitycznej. Jego własne zainteresowania badawcze skupiały się natomiast na chemii organicznej, nie bez wpływu zapewne ówczesnego szefa chemii w instytucie profesora Beilsteina. I tak, rozprawa magisterska Richtera dotyczyła chemii kwasu propionowego i jego pochodnych, a doktorska – badań pochodnych benzenu. Tytuł doktora uzyskał Richter w maju 1872 r., ale już rok wcześniej zatrudniono go, jako docenta chemii teoretycznej, na Uniwersytecie Petersburskim [1].

W historii chemii organicznej nazwisko Richtera zostało zapisane w nazwach dwóch reakcji imiennych [2]. Pierwszą z nich odkrył Richter jeszcze w Petersburgu. Było nią przekształcenie *para*-podstawionych nitrobenzenów w *meta*-podstawione kwasy benzoesowe:



Richter odkrył tę reakcję na przykładzie halogenopochodnych nitrobenzenu. „Próbowałem – pisał – wyeliminować brom przy pomocy cyjanku potasu, bo przecież wiadomo, że podstawniki chlorowe i bromowe stają się bardziej reaktywne pod wpływem grup nitrowych” [3]. Wynik reakcji zaskoczył Richtera. Badał ją dokładniej w dalszych latach swej zawodowej działalności.

Przebywając w Petersburgu, był Richter nieomal naocznym świadkiem odkrycia Mendelejewa. Równocześnie był też korespondentem niemieckich „Berichte” w stolicy Rosji i zamieszczał w tym czasopiśmie doniesienia z życia i prac chemików rosyjskich. Referując przebieg posiedzenia Rosyjskiego Towarzystwa Chemicznego 14 października 1860 roku musiał więc Richter zająć się sprawą układu okresowego. Donosił o wystąpieniu Mendelejewa, w którym petersburski chemik dowodził, że „ciężary atomowe są właściwą bazą klasyfikacji pierwiastków”. Idąc za Mendelejewem, przedstawił tam skrócony schemat takiej klasyfikacji. Podkreślał też, że układ Mendelejewa odzwierciedla stopniowe zmiany wartościowości pierwiastków chemicznych względem tlenu [4].

Korespondencja Richtera z kolejnego posiedzenia towarzystwa przynosiła pełną wersję tablicy Mendelejewa. Donosił tam Richter, że budując swą tablicę musiał Mendelejew zmienić masy atomowe uranu, toru, ceru i indu. (Wszystkie te zmiany okazały się zgodne z późniejszymi dokładnymi oznaczeniami.) Pisał też, że kierując się logiką swego układu okresowego, Mendelejew przewidział istnienie nieznanych jeszcze pierwiastków: ekaboru, ekaaluminium i ekasilicium. Przytoczył przewidywania Mendelejewa odnośnie do fizykochemicznych właściwości tych pierwiastków: ich mas atomowych, gęstości właściwych, objętości atomowych, charakterystyk ich chlorków i tlenków. „Są to – pisał Richter – interesujące prognozy, jeśli by tylko udało się któryś z tych pierwiastków rzeczywiście znaleźć” [5].

Uzyskanie stopnia doktora otwarło przed Richterem drogę kariery akademickiej – 6 maja 1872 r. został mianowany profesorem chemii ogólnej i analitycznej w Instytucie Gospodarstwa Wiejskiego i Leśnictwa w Puławach. Rosjanie nazywali tę szkołę wyższą Instytutem Nowoaleksandryjskim, bo jeszcze w 1846 r. car Mikołaj I kazał Puławę nazwać – na cześć swojej żony Aleksandry – Nową Aleksandrią.

Szkoła puławska powstała w roku 1852, na bazie przeniesionego do Puław z Warszawy Instytutu Agronomicznego. Była to początkowo uczelnia czysto polska. Ważne miejsce w nauczaniu zajmowała tam chemia. Warto wspomnieć, że właśnie tamtejsi chemicy powołali do życia drugą w kraju stację chemiczno-rolniczą [6]. W roku 1869 uczelnię przekształcono w instytucję z rosyjskim językiem wykładowym. Dyrektorem instytutu został Iwan Tiutczew, chemik rolny. Szybko go jednak odwołano za propolskie nastawienie. Nauka w instytucie trwała trzy lata. Etat szkoły przewidywał dla niej 5 profesorów, 8 docentów i 3 nauczycieli pomocniczych, ale tylko jednego laboranta. Rუსyfikacja szkoły szła jednak powoli. W roku 1870 na 17 wykładowców było 15 Polaków. Słuchaczami byli niemal wyłącznie Polacy. W roku 1877 np. na 127 studentów było 98 rzym-

skich katolików, a więc zapewne Polaków [7]. Tym niemniej, tajny raport warszawskiego okręgu żandarmerii oceniał fakt językowej rusyfikacji szkoły jako „silne popchnięcie sprawy rosyjskiej”, raport, dodajmy, za rok 1869, kiedy szkoła przeżywała spore trudności. Studiowało tam wtedy wszystkiego 42 studentów [8].

Trzyletni program studiów w Puławach przewidywał zajęcia z chemii ogólnej na roku pierwszym i z chemii analitycznej na roku drugim. Richter był dobrze przygotowany do prowadzenia tych zajęć. W drugiej połowie XIX w. zasłynął on jako autor doskonałych podręczników akademickich chemii. Pierwszy był podręcznik chemii organicznej, *Uczebnik organiczeskiej chemii*, wydany w Petersburgu, jeszcze w 1870 r. Na potrzeby, jak można sądzić, swojego wykładu chemii ogólnej napisał Richter w Puławach podręcznik chemii nieorganicznej. Podręcznik ten ukazał się drukiem w 1874 r.; przedmowa do niego napisana w Puławach, datowana jest na 1 czerwca 1874. I otóż, podstawą swojego podręcznika uczynił Richter periodyczny układ Mendelejewa. Był to pierwszy w świecie podręcznik akademicki chemii nieorganicznej napisany w tym właśnie duchu. Takiego wykładu musieli więc słuchać polscy studenci w Puławach. „Specjalnie szerokie zastosowanie – pisał we wstępie do podręcznika Richter – znalazło tu pojęcie periodyczności pierwiastków, ustanowione przez Mendelejewa i zaprezentowane w jego kapitalnym dziele pt. *Podstawy chemii*. Moim zdaniem, pojęcie to poważnie rozwija i uogólnia liczne fakty doświadczalne oraz poglądy teoretyczne i bez wątpienia mocno wpłynie na dalszy rozwój chemii; usprawiedliwia to jego zastosowanie w elementarnym podręczniku” [9].

Niestety, w krajowych zbiorach bibliotecznych nie udało mi się znaleźć pierwszego wydania podręcznika Richtera. Biblioteka Narodowa ma egzemplarz wydania czwartego, z roku 1880. W ciągu sześciu lat były więc cztery wydania podręcznika. W roku 1913 zaś wyszło ostatnie, trzynaste wydanie rosyjskie. Nie mniejszym wzięciem cieszył się podręcznik w innych krajach. Już w roku 1875 przygotował Richter niemiecką wersję książki. Do roku 1889 ukazało się 5 jej dalszych wydań. Trzy wydania amerykańskie wyszły w latach 1883, 1885 i 1887. Dwie edycje włoskie – w 1885 i 1889. Ukazał się nawet przekład holenderski podręcznika (w roku 1877). Taka to sławna książka powstała w Puławach.

Wydanie czwarte wersji rosyjskiej, to z 1880 r., zostało przez autora dość mocno, jak się wydaje, przerobione. Tym bardziej należy żałować, że nie udało się dotrzeć do wcześniejszego tekstu. Podręcznik Richtera jest głęboko przemyślany. Zachował w nim wprawdzie autor podział na metaloidy i metale, ale wpisał ten podział w realność układu okresowego. Zaczyna więc od wykładu chemii chlorowców i ich związków z wodorem. Potem idą tlenowce i ich połączenia wodorowe. Następnie azotowce i grupa węgla. Na tym tle rozwija Richter pojęcie atomowości (wartościowości) pierwiastków, jako podstawy ich uporządkowania w układzie okresowym. „Zobaczymy dalej – pisze – że taka zmiana atomowości pozostaje w bliskiej relacji z miejscem, jakie pierwiastek zajmuje w układzie okresowym, opartym na wielkościach ciężarów atomowych pierwiastków” [10].

Dalsze rozdziały traktują o połączeniach metaloidów z tlenem i ich wartościowości względem tlenu. Dopiero potem prezentuje Richter cały układ okresowy (zob. rys. 1) i przechodzi do omówienia chemii metali, uporządkowanych według grup istniejących w układzie. Pewnym naruszeniem tego porządku jest bizmut. Richter omawia ten pierwiastek razem z metalami, aczkolwiek uporczywie podkreśla, że należy on jednak do azotowców. Cały wykład chemii metali przesycony jest duchem układu okresowego. Przed Richterm takie pierwiastki, jak Al, Cr, Mn, Fe, Co i Ni łączono w jednej „grupie żelaza”. Richter omawia je w porządku wnikającym z układu okresowego.

Периодическая система элементовъ.

	I grupa.	II grupa.	III grupa.	IV grupa.	V grupa.	VI grupa.	VII grupa.	VIII grupa.
Н-соединения Высшие соля- ные окисл.	— R ₂ O	— RO	— R ₂ O ₃	RH ₄ RO ₂	RH ₃ R ₂ O ₃	RH ₂ RO ₃	RH R ₂ O ₅	(R ₂ II) (RO, RO ₂ , RO ₃)
Периоды Ряды.	II 1 Li 7	Be 9	B 13	C 12	N 14	O 16	F 19	
1-й 1-й.								
2-й 2-й.	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35	
3-й 3-й.	K 39	Ca 40	Sc 45	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 58 Ni 58
4-й 4-й.	Cu 63	Zn 65	Ga 70	—	As 75	Se 78	Br 80	
5-й 5-й.	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	—	Ra 104 Rh 104 Pd 106
6-й 6-й.	Ag 108	Cd 112	In 115	Sn 118	Sb 122	Te 125	J 127	
7-й 7-й.	Cs 132	Ba 137	(La 139 Ce 140 Di 144)	—	—	—	—	
8-й 8-й.	—	—	—	—	—	—	—	
9-й 9-й.	—	—	(Er 178)	—	Ta 182	W 181	—	Os (198) Jr 192 Pt 196
10-й 10-й.	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 210	—	—	
11-й 11-й.	—	—	—	(Th 234)	—	U 240	—	

Атомные веса элементов округлены; заключенные в скобки не установлены еще положительно.

Rys. 1. Kserokopia układu okresowego pierwiastków chemicznych, podanego przez V. v. Richtera (V.v. Richter, *Uczebnik nieorganicznej chemii po nowiejszym wozzrenijam*, S. Petersburg 1880, s. 247)

Okres, który upłynął między pierwszym i czwartym wydaniem podręcznika, znamionowały dwa ważne odkrycia. W roku 1879 L.F. Nilson odkrył skand, a w roku 1875 Lecoq de Boisbaudran – gal. Były to ekabor i ekaaluminium Mendelejewa. Ich właściwości okazały się dokładnie takie, jak przewidywał Mendelejew. Obydwa te odkrycia omówił Richter w swoim podręczniku. „Prawie całkowita zgodność – napisał – własności przewidzianych teoretycznie ze znalezionymi doświadczalnie dla galu, w tym przede wszystkim wyznaczenie ciężaru atomowego galu – 69,9 potwierdzają identyczność galu i ekaaluminium. Jest to wynik stanowiący w chemii wyczyn naukowy, w pełni porównywalny z obliczeniami dla planety Neptuna” [11]. Dodajmy, że tabela układu okresowego umieszczona w podręczniku bardzo mało odbiega od opublikowanego przez Mendelejewa w roku 1872 jej pierwowzoru [12].

W swojej tabeli wyodrębnił Mendelejew 13 szeregów, przy czym samotny wodór zajmował szereg pierwszy. U Richtera szereg wodoru jest nienumerowany. Pozostałe 11 szeregów tworzy 5 periodów, z czego trzeci i czwarty zawierają po dwa, a piąty cztery szeregi. W słabo obsadzonym 11. szeregu znalazły się tor i uran. Z takiej konstrukcji układu wynikało, iż wiele miejsc w tablicy, w podgrupach miedzi i cynku, a także w sąsiedztwie baru i cezu, jest nieobsadzonych i powinno by się znaleźć odpowiednie dla nich pierwiastki. „W każdej grupie – czytamy w podręczniku – własności grupowe zmieniają się stopniowo ze wzrostem ciężaru atomowego. Te zmiany są wyraźniejsze dla rtęci, bo pośredni pierwiastek (należący do periodu piątego) nie jest znany” [13]. I tutaj spodziewano się więc nowych odkryć. Tym spodziewaniom właśnie można przypisać propozycję naszego Schramma, by tał zaliczyć do litowców [14]. We fragmencie tablicy zajętej przez lantanowce panuje jeszcze całkowity chaos i figuruje „didym” (Di), później ze spisu pierwiastków skreślony. No, ale chemia lantanowców tak naprawdę wtedy jeszcze nie istniała.

Richter podzielał przekonanie Mendelejewa, że o miejscach pierwiastków w tablicy decydują ich masy atomowe. Dlatego uważał, że masy atomowe jodu i telluru wymagają korekty: jod powinien być cięższy od telluru. Takie przekonanie wyraził też w swojej tablicy. Tutaj był on oczywiście w błędzie. Natomiast postulat, że trzeba również poprawić masę atomową osmu, określoną na 198, sprawdził się w przyszłości. „Ciężar atomowy złota – pisał – według dość dawnych oznaczeń wynosi 196,2 (Pt – 196,7). Jednakże pozycja, jaką złoto zajmuje w układzie okresowym, wskazuje z dużym prawdopodobieństwem, że powinien on być nieco większy – około 197” [15]. I tutaj więc nie zawodziła podstawowa idea Mendelejewa. Metody wyznaczania mas atomowych to sprawy, które Richter ciągle ma na oku. Wiele też miejscą poświęca spektroskopii atomowej. Sporo mógł się o niej dowiedzieć czytelnik jego podręcznika. Atomowa struktura materii zaś to dla Richtera nie hipoteza, a pewnik naukowy. „Głównym wnioskiem – pisze – jaki wynika nieuchronnie z prawa periodyczności, jest taki, że atomy różnych pierwiastków są zagęszczeniami tej samej substancji pierwotnej; tylko wtedy można zrozumieć, dlaczego własności pierwiastków są funkcją ich ciężarów atomowych. Poprzednio przypuszczali, że tą pierwotną substancją jest wodór (hipoteza Prouta), ale nowe badania Stasa, przeprowadzone z nadzwyczajną dokładnością, pokazały, iż takie przypuszczenie jest błędne” [16]. Richter poprzestaje na tym stwierdzeniu. Nie wypowiada się na temat natury postulowanej substancji pierwotnej.

Dokładny program kursu chemii instytutu puławskiego, podany przez Erlickiego w książce opublikowanej w roku 1877, pozwala stwierdzić, iż program „puławski” powstał pod wyraźnym wpływem podręcznika Richtera [17]. Mamy więc w programie podział chemii nieorganicznej na chemię metaloidów i metali, a pierwiastki są uporządkowane według ich wzrastającej wartościowości. Są, jednak i różnice. Np. glin omawiany jest wśród pierwiastków 4-wartościowych. Miedź jako pierwiastek 2-wartościowy, bez wskazania na jej bliską relację do sre-

bra i złota. Pozwala to domyślać się, że pierwsze wydanie podręcznika Richtera mogło w tych miejscach odbiegać od omawianego tu wydania czwartego. W programie nie mówi się wprawdzie *expressis verbis* o układzie okresowym, ale nie można wątpić, że musiał o nim Richter mówić w toku wykładów.

Jeszcze większe podobieństwa występują w części organicznej programu, porównywanej z Richterowskim podręcznikiem chemii organicznej. Dysponując niemieckim wydaniem podręcznika z roku 1875 [18], mogłem stwierdzić, że program i podręcznik pokrywają się ze sobą nawet w najmniejszych detalach, aczkolwiek podręcznik jest obszerniejszy. „Krótki” podręcznik Richtera liczy sobie bowiem 701 drobno zapisanych stronik tekstu. Nie ulega jednak dla mnie wątpliwości, że to właśnie Richter nadał kształt programowi chemii w szkole puławskiej.

Richter nie tylko prowadził w Puławach wykłady i w ogóle zajęcia ze studentami. On tam rozpoczął prace badawcze. W „Berichte” za rok 1873 znaleźć można dwie jego publikacje z adresem szkoły puławskiej [19].

Pobyt Richtera w Puławach nie trwał długo. Odezwała się choroba płuc i Richter wyjechał (w czerwcu 1874 r.) na poszukiwanie cieplejszego klimatu. Do Puław już nie wrócił. Odwiedził Francję, Włochy i Turcję, by na dwa blisko lata (1874–1875) osiąść w laboratorium Kekulégo w Bonn. „Pański układ periodyczny – pisał stamtąd do Mendelejewa – leżący u podstaw i mojej książki, uważają tutaj (Kekulé) za inteligentną spekulację, która nie zezwala jednak na bezpośrednie wnioski. Jestem przekonany, że przyczyną tego jest mała jego znajomość i mam nadzieję, że swoją książką przyczynię się trochę do uznania Pańskiego uogólnienia” [20].

17 grudnia 1875 r. habilitował się Richter z chemii na Uniwersytecie Wrocławskim. I tu rzecz ciekawa. Richter miał już wówczas znaczny dorobek czysto badawczy, że wspomnimy choćby jego pierwszą reakcję imienną. Podstawą habilitacji było jednak właśnie niemieckie wydanie jego podręcznika chemii nieorganicznej, to z 1875 r. Uważano więc, że to jest największe osiągnięcie Richtera. Całkowicie mendelejewowski był też habilitacyjny wykład kandydata. Miał on tytuł: „Ueber das periodische System der Elemente und das neuentdeckte Element Galium”. Kilka lat pracował Richter we Wrocławiu jako docent prywatny. W roku 1879 został mianowany profesorem nadzwyczajnym, a jesienią 1890 r. powierzono mu dyrekcję Instytutu Rolno-Technologicznego Uniwersytetu. Przez wiele lat dręczyła go choroba płuc. Począwszy od roku 1886 corocznie udawał się na kurację do sanatorium w Gerbersdorf (dziś Sokołowsko koło Wałbrzycha). Zmarł w październiku 1890 r., w czasie wizyty u przyjaciela.

Wśród uczniów Richtera byli pochodzący z ziem polskich. Pod jego nadzorem wykonali swoje rozprawy doktorskie Antoni Seyda z Łobżenicy i Izidor Lewkowicz z Ostrowa Wielkopolskiego. Ten ostatni był zresztą bardzo ciekawym chemikiem – ale to już zupełnie inna opowieść. Richter nie był chemikiem pierwszej gildii, ale był przecież chemikiem bardzo dobrym. Największą jednak sławę przyniosły mu podręczniki chemii. Dzisiaj trudno, zwłaszcza w Polsce, zdobyć

w ten sposób międzynarodowe uznanie. W awansach pracowników nauki uwzględnia się niemal wyłącznie dorobek badawczy, poświadczony uznaniem międzynarodowym. Uznaniem naukowych środowisk Zachodu. Aż do bólu spragnieni jesteśmy tego uznania. A przecież z punktu widzenia potrzeb kształcenia młodego pokolenia napisanie dobrego, oryginalnego podręcznika, jest może i ważniejsze?

W czasie swoich studiów miałem szczęście do dobrych i bardzo dobrych wykładowców. Chemię nieorganiczną wykladał nam profesor Spicyn, organiczną – Niesmiejanow, technologię chemiczną – Wolfkowicz, stereochemię organiczną – Tjerentjew. Wszyscy oni byli wybitnymi uczonymi i członkami radzieckiej Akademii Nauk. No, może wykład chemii fizycznej był słabszy. Prowadził ten wykład profesor Gerasimow, również członek-korespondent Akademii. Ale nie miał potrzebnego do tej pracy daru. Ledwie go można było słyszeć w powszechnym gwarze, panującym w audytorium. Pani prodziekan strofowała nas: „Jak możecie się tak niepoważnie zachowywać wobec naszego poważnego uczonego!”. Bez skutku, naturalnie.

Ale rekordy popularności bił członek akademii, profesor Rhebinder, wykładający chemię koloidów. Sala zamierała, gdy wyprowadziwszy końcowy wzór, wyraźnie się nim rozkoszując, zwracał się do słuchaczy z apelem: „Popatrzcie tylko, jakie to piękne!” Pewnego razu przesłano mu w czasie wykładu karteczkę z pytaniem (taki był obyczaj wykładowy, gdy ktoś czegoś nie rozumiał, posyłał wykładowcy karteczkę). Profesor przeczytał ją i groźnie poczerwieniał. „Dlaczego – odczytał głośno pytanie – nie napisał pan jeszcze podręcznika z chemii koloidów. Bardzo go nam brak”. – „Czy wy wiecie – zagrzmiał, cały purpurowy – co to znaczy napisać dobry podręcznik? To jest piekielna praca, piekielna praca!”

I kiedy teraz piszę o życiowych osiągnięciach Wiktora Richtera, te słowa profesora Rhebindera: „adskij trud! adskij trud!” brzmiały mi w uszach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Zob.: G. Prausnitz, *Victor van Richter*, Ber., 1891, 24, 1123–1130, oraz dotyczące Richtera materiały w Archiwum Uniwersytetu Wrocławskiego.
- [2] K.W. Wacuro, G.L. Miszczenko, *Imiennyje reakcji w organiczeskoj chimii*, Moskwa 1975, s. 357.
- [3] V.v. Richter, Ber., 1871, 4, 21.
- [4] V.v. Richter, *ibid.*, 1869, 2, 552.
- [5] V.v. Richter, *ibid.*, 1870, 3, 988.
- [6] M. Strzemski, *Placówki naukowe w Puławach*, [w:] *Puławy*, Wyd. Lubelskie Lublin 1954, s. 156–159.
- [7] M. Strzemski, *Instytut Gospodarstwa Miejskiego i Leśnictwa w Puławach w latach 1869–1914*, [w:] „Studia i Materiały z Dziejów Nauki Polskiej”, Seria B, Z. 4, Warszawa 1961, s. 17.
- [8] *Sytuacja polityczna Królestwa Polskiego w świetle tajnych raportów warszawskiego okręgu żandarmerii z lat 1867–1872 i 1878*, Kielce 1999, s. 186.

- [9] W. Richter, *Uczebnik nieorganicznej chemii po nowiejszym wozzrenijam*. Czwarte wydanie zmienione i dopelnione, St. Petersburg 1880, s. VI.
- [10] *Ibid.*, s. 155.
- [11] *Ibid.*, s. 390.
- [12] D. Mendelejew, *Ann. Chem Pharm.*, 1872, Suppl. VIII, s. 133.
- [13] W. Richter, *Uczebnik...*, s. 336-337.
- [14] J. Schramm, *Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 1881, 8, 209.
- [15] W. Richter, *Uczebnik...*, s. 363.
- [16] *Ibid.*, s. 249.
- [17] F. Erlicki, *Rys historyczny Instytutów Rolniczo-Leśnych w Królestwie Polskim*, Warszawa 1877.
- [18] V.v. Richter, *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie*, Bonn 1876.
- [19] V.v. Richter, *Ueber die Einwirkung von ameisensaurem Natron auf Benzoessäure*, *Ber.*, 1873, 6, 876-879; *Ueber die isomeren Reihen der Benzolderivate*, *ibid.*, 1873, 6, 879-882.
- [20] Cytuje za: J.I. Sokołow, *Istorija chemii w Rossii*, Izd. Nauka, Moskwa 1985, s. 240.

KRONIKA



20 LAT RZESZOWSKIEGO ODDZIAŁU POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Rzeszowski Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego na wniosek doc. dr. hab. Stanisława Kopacza i dr Marii Kopacz został powołany 4.06.1981 r. decyzją Zarządu Głównego PTCh. Do czasu zorganizowania Walnego Zebrania Członków Oddziału i wyboru władz Oddziału, Zarząd Główny PTCh upoważnił doc. dr. hab. Stanisława Kopacza do pełnienia funkcji Przewodniczącego Oddziału PTCh.

W chwili powołania Oddział liczył 20 członków pracujących w Instytucie Technologii Chemicznej Politechniki Rzeszowskiej; byli to: B. Fleszar, C. Heneczowska, R. Hippe, Z. Hippe, J. Kalembkiewicz, A. Kerste, W. Kłeczek, M. Kopacz, S. Kopacz, J. Lubczak, B. Myśliwiec, B. Nitka, D. Nowak, T. Pardela, J. Płoszyńska, J. Pusz, W. Piątkowski, A. Sobkowiak, D. Woźniacka, A. Żmihorska-Gotfryd.

Teren działalności obejmował ówczesne województwo rzeszowskie, a siedzibą Oddziału, dzięki dużej życzliwości dyrektora, doc. dr. hab. inż. M. Kucharzskiego, został Instytut Technologii Chemicznej Politechniki Rzeszowskiej. Aktualnie terenem działalności Rzeszowskiego Oddziału jest województwo podkarpackie.

I Walne Zgromadzenie Członków Rzeszowskiego Oddziału PTCh odbyło się 6.11.1981 r. Wybrano Zarząd Oddziału w składzie:

- doc. dr hab. S. Kopacz – przewodniczący,
- dr inż. A. Sobkowiak – zastępca przewodniczącego,
- mgr inż. J. Płoszyńska – sekretarz,
- mgr T. Pardela – skarbnik,
- dr M. Kopacz i mgr inż. J. Mokrzycka-Lech – członkowie Zarządu.

W skład Komisji Rewizyjnej weszli:

dr inż. J. Lubczak – przewodniczący,

mgr inż. B. Nitka i mgr inż. J. Kalembkiewicz – członkowie.

W latach 1996–2000 funkcję przewodniczącego pełnił prof. PRz dr hab. inż. J. Kalembkiewicz.

Celem działalności Towarzystwa, zgodnie z jego statutowym zapisem, jest popieranie rozwoju nauk chemicznych i szerzenie wiedzy chemicznej. Rzeszowski Oddział PTCh w pełni realizuje postawione cele przez organizację konferencji, wykładów i kursów naukowych. W okresie swej działalności był organizatorem lub współorganizatorem m.in.:

- XLII Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (1999 r.),

- I Ogólnopolskiego Seminarium Sprawozdawczego z Realizacji Grantów KBN w Zakresie Nauk Chemicznych (1999 r.), pod przewodnictwem prof. dr hab. inż. H. Galiny,

- Seminarium „Wybrane Problemy Chemii” (impreza cykliczna od 1994 r.),

- Warsztatów Chemicznych (impreza cykliczna od 1997 r.),

- licznych odczytów i wykładów z udziałem prelegentów z kraju i z zagranicy.

Organizacja XLII Zjazdu Naukowego PTCh i SITPChem, największej imprezy naukowej w dziejach Politechniki Rzeszowskiej z udziałem około 1000 osób, była praktycznie podsumowaniem 20-letniej działalności Oddziału Rzeszowskiego. Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego był prof. PRz dr hab. inż. J. Kalembkiewicz, a przewodniczącym Komitetu Naukowego – prof. dr hab. S. Kopacz. Zarząd Główny PTCh oraz uczestnicy wysoko ocenili organizację i uznali ten Zjazd za jedną z najlepiej zorganizowanych imprez tego typu w ostatnich latach.

Niemal od samego początku przy Rzeszowskim Oddziale PTCh aktywnie działała Sekcja Dydaktyczna, skupiająca ponad 100 nauczycieli Regionu Południowo-Wschodniej Polski. Przewodniczącym tej Sekcji w latach 1981–2000 był mgr Edward Spilarewicz z II LO w Mielcu, a obecnie jest mgr Kazimiera Pisulińska z V LO w Rzeszowie. W ramach działalności tej Sekcji odbyło się kilkadziesiąt spotkań nauczycieli i uczniów z różnego typu szkół średnich i szkół podstawowych. Ponadto członkowie władz Oddziału uczestniczyli aktywnie w komisjach działających przy wojewódzkich wydziałach oświaty, kuratoriach i ośrodkach metodycznych, których celem było umożliwienie nauczycielom podniesienie swoich kwalifikacji z chemii.

15.12.2000 r. odbyło się zebranie sprawozdawczo-wyborcze Rzeszowskiego Oddziału PTCh, na którym dokonano wyborów Zarządu Oddziału oraz Komisji Rewizyjnej. Podczas obecnej kadencji Zarząd będzie pracował w składzie:

prof. dr hab. Stanisław Kopacz – przewodniczący,

prof. dr hab. inż. Henryk Galina – zastępca przewodniczącego,

prof. PRz dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz – zastępca przewodniczącego,

dr inż. Bogdan Papciak – sekretarz,

mgr inż. Dorota Głowacz-Czerwonka – skarbnik,
dr inż. Cecylia Heneczkowska i mgr Kazimiera Pisulińska – członkowie.
Skład Komisji Rewizyjnej:

prof. PRz dr hab. Maria Kopacz – przewodnicząca,
dr inż. Jaromir Lechowicz, mgr inż. Anna Kuźniar – członkowie.

W bieżącym roku, w ramach jubileuszu XX-lecia działalności Rzeszowskiego Ośrodka PTCh, niezależnie od planowanych imprez, odbędzie się uroczysta sesja naukowa poświęcona współczesnym problemom chemii.

Stanisław Kopacz
Jan Kalembkiewicz

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

Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989), tłum. J.W. Morzycki i W.J. Szczepek, cena 3 zł

J. Połtowicz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, cena 3 zł

A. Huczko, P. Byszewski, *Fulereny i nanorurki węglowe*, cena 5 zł

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł

Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych. Poradnik dla nauczycieli*, cena 10 zł

Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

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

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

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

Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997, cena 3 zł

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wnosić na konto: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Nr 10601679-320000400597.

Do nabycia jest również książka Z. Ruzewicza *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10 zł.

NOWE WYDAWNICTWA



Władysław Przygocki, Andrzej Włochowicz, **Fizyka polimerów**, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001, s. 368, opr. miękka.

Rosnące znaczenie polimerów w klasycznych i zaawansowanych technologiach powoduje, że chemia, fizykochemia i fizyka polimerów stają się coraz ważniejszą częścią edukacji studentów chemii (nie tylko zresztą na uczelniach technicznych), inżynierii materiałowej i włókiennictwa. Wiedza o właściwościach tej klasy materiałów jest przydatna także naukowcom i inżynierom pracującym przy projektowaniu i stosowaniu nowych materiałów w elektronice, elektrotechnice i dziedzinach pokrewnych. Dzięki Nagrodom Nobla z fizyki i chemii przyznanych fizykom za badania polimerów (P.G. de Gennes, 1991, A.J. Heeger 2000) stało się też faktem coraz powszechniej uznanym (także przez fizyków), że materiały makromolekularne mogą być obiektami zainteresowania fizyków i być przez nich badane przy użyciu metodologii akceptowanych w fizyce.

W literaturze polskiej dawał się odczuć brak podręcznika akademickiego, prezentującego w sposób nowoczesny zagadnienia związane z fizyką polimerów. Wobec szybkiego rozwoju tej dziedziny, dostępne w języku polskim podręczniki nie prezentowały aktualnego stanu wiedzy. Książka Władysława Przygockiego i Andrzeja Włochowicza *Fizyka polimerów* wypełnia w części tę lukę.

Omawiana książka składa się z 12 rozdziałów, zatytułowanych: „Struktura makrocząsteczek”, „Przemiany fazowe”, „Perkolacja i fraktale”, „Żele polimerowe”, „Uporządkowanie w stanie amorficznym”, „Stan szklisty”, „Mieszaniny polimerów”, „Zjawiska powierzchniowe”, „Struktura molekularna powierzchni”, „Topnienie polimerów”, „Sieci polimerowe” oraz „Wybrane własności stopionych polimerów”. Każdemu z rozdziałów towarzyszy spis literatury, książka zaopatrzona jest też w skorowidz.

Książkę, napisaną ze swadą, czyta się z zaciekawieniem. Autorzy – niekiedy, co prawda, za cenę rozbicia ciągłości opisu – wprowadzili do niej rozdziały traktujące o zagadnieniach i metodach nowych i niespotykanych w dostępnych dotąd podręcznikach (np. metody bliskiego pola w badaniach powierzchni). Sądzę, że omawiany tu podręcznik ma szansę znalezienia się wśród książek zaleczanych przez wykładowców fizyki i fizykochemii polimerów. Niestety, nie jest to podręcznik przedstawiający wszystkie ważne działy fizyki polimerów. Jak wynika chociażby z podanego wyżej zestawienia tytułów rozdziałów, Autorzy skoncentrowali się na omówieniu stanu fazowego i transformacji polimerów amorficznych, częściowo krystalicznych i ciekłych, pominięte zaś zostały zagadnienia związane z najszerszej pojętymi właściwościami dielektrycznymi i elektronowymi polimerów, ich spektroskopią itp. Nie wspominałbym o tym, gdyby nie tytuł książki, pozwalający czytelnikowi mieć nadzieję na bardziej kompletny opis.

Słabą stroną książki jest dobór cytowanych pozycji literaturowych. Jak stwierdzają Autorzy w przedmowie, jest to podręcznik, a więc książka wprowadzająca niezorientowanego czytelnika w materię przedmiotu. Nie do uniknięcia są więc uproszczenia i skróty, tym ważniejsza jednak jest konsekwentna prezentacja materiału i właściwy dobór literatury cytowanej lub zalecanej czytelnikowi do dalszej lektury. Nie jest dla mnie jasne, jakimi kryteriami kierowali się Autorzy przy wyborze pozycji (niekiedy dosyć egzotycznych) umieszczonych na końcu każdego rozdziału: mimo określenia ich mianem „literatury źródłowej”, jedynie niektóre z nich zostały zacytowane w tekście (np. w rozdz. 1 zacytowano jedynie 3 spośród 24 pozycji, w rozdz. 3 – jedynie 7 spośród 29). Jednocześnie w tekście napotkać można wzmianki o klasycznych już dziś pracach, do których brak jakichkolwiek, nawet pośrednich, odniesień w spisie literatury cytowanej. Żałować też trzeba, że Autorzy nie dołączyli spisu literatury uzupełniającej, kierującej czytelnika do dostępnych (z oczywistych powodów, w miarę możliwości polskich) wydawnictw komplementarnych lub omawiających zagadnienia w recenzowanej książce pominięte. Czytelnikowi tej recenzji, zamierzającemu pogłębić znajomość fizyki polimerów, doradziłbym, jako literaturę uzupełniającą, podręczniki chemii fizycznej (pominięte w recenzowanej książce, poza podręcznikiem K. Gumińskiego z 1973 r., dziś już niedostępnym i o historycznym raczej znaczeniu), podręcznik H. Galiny *Fizykochemia polimerów*, dobrze uzupełniający opis zagadnień dyskutowanych w recenzowanej książce, książkę B. Hilczera i J. Małeckiego *Elektrety i piezopolimery*, wreszcie pracę zbiorową pod red. Z. Florjańczyka i S. Penczka *Chemia polimerów*, a zwłaszcza wstępne rozdziały jej tomu I i niektóre fragmenty (niecytowanego) tomu III.

Moje uwagi krytyczne dotyczą jednak spraw drugorzędnych, łatwych do usunięcia w ewentualnych następnych wydaniach. Dobrze się stało, że na ubogim polskim rynku ukazał się podręcznik wypełniający choćby w części lukę odczuwaną przez wykładowców fizyki i fizykochemii polimerów. Książka ta będzie także z pewnością przydatna studentom i doktorantom pragnącym zdobyć podstawowe wiadomości z tej dziedziny. Wypada jedynie życzyć, aby w niedalekiej przyszłości w księgarniach pojawił się podręcznik zawierający te działy fizyki polimerów, które w recenzowanej tu książce zostały pominięte.

Juliusz Sworakowski

Adolf Kisza, **Elektrochemia I. Jonika**, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, 258 s., cena 30 zł

Praca została wydana w ramach serii „Wykłady z Chemii Fizycznej” publikowanej przez WNT, w której ukazało się już kilka opracowań z innych działów chemii fizycznej. Rozpoczyna się ona 4-stronicowym wykazem ważniejszych oznaczeń i symboli, który ułatwia późniejsze studiowanie przedstawionych w niej zagadnień. Praca ma objętość 258 stron, miękką lakierowaną okładkę i kosztuje 30 zł

W krótkim 2-stronicowym wstępie przedstawiony jest podział elektrochemii na jonikę i elektrodykę oraz zarysowana jest problematyka tych dwu głównych działów elektrochemii. Rozdział drugi podręcznika poświęcony jest termodynamice roztworów elektrolitów. W jego części wstępnej podano m.in. wiele definicji, a także podstawowe prawa. Zaletą tej części jest umieszczenie kilku przykładów, np. obliczenie współczynnika izotonicznego van't Hoffa czy też stopnia dysocjacji słabego kwasu. W części poświęconej termodynamicznej charakterystyce roztworów elektrolitów wprowadzono cząstkowe molowe funkcje termodynamiczne, a także omówiono termodynamiczną charakterystykę procesu hydratacji, aktywność elektrolitów oraz sposoby oznaczania aktywności elektrolitu i rozpuszczalnika.

Końcowa część drugiego rozdziału jest poświęcona równowagom w roztworach elektrolitów, w tym równowagom kwasowo-zasadowym. Jak poprzednio, również w tych częściach tego rozdziału autor wprowadza przykłady rozwiązań prostych zadań, które przybliżają czytelnikowi studium materiał.

W rozdziale 3, który zawiera teorię roztworów elektrolitów, są omówione fundamentalne prace Arrheniusa, teoria mocnych elektrolitów Debye'a-Hückla oraz Stokesa-Robinsona. Rozdział kończy się krótkim opisem asocjacyjnej teorii Bjerruma i Fuossa. Mam wrażenie, że ta część powinna być trochę szerzej rozbudowana, aby uwzględnić nowsze prace dotyczące koncepcji stężonych roztworów elektrolitów.

Obszerny 4 rozdział jest zatytułowany „Procesy transportu w roztworach elektrolitów”. Istotną jego część jest poświęcona przewodności elektrolitycznej roztworów elektrolitów. Wprowadzone są podstawowe równania, pojęcia i koncepcje dotyczące tej problematyki. Obszernie przedstawiona jest także migracja w roztworach elektrolitów. Zjawiska transportu migracyjnego są analizowane intensywnie w ostatnich latach, ponieważ bada się często układy, w których migracja w transporcie ładunku odgrywa bardzo istotną rolę. Końcowe części tego rozdziału poświęcone są dyfuzji w roztworach elektrolitów, w których m.in. omawiane są równania Ficka, a także – krótko – zastosowania pomiarów przewodności elektrolitów.

Kolejny, także obszerny, bo liczący 48 stron, 5 rozdział poświęcony jest potencjałom elektrod i sile elektromotorycznej ogniw. Po części początkowej, zawierającej dyskusję potencjałów elektrycznych fazy: potencjałów wewnętrznego i zewnętrznego, powierzchniowego i rzeczywistego, a także różnic potencjałów Galwaniego i Volty, przedstawiona jest problematyka ogniw galwanicznych. Autor omawia w niej podstawowe typy ogniw. Krótko charakteryzowane są także potencjały dyfuzyjne. Rozważania często ilustrowane są przykładami liczbowymi. Omawiane są także elektrody. Może szkoda, że nie wspomniano tu w kilku zdaniach o konieczności szybkiej reakcji wymiany ładunku na granicach fazowych, aby mierzone potencjały ustalały się szybko i miały termodynamiczną wartość. Autor wspomina jednak krótko o odwracalności reakcji, sam wywód jest więc poprawny. W związku z tą problematyką myślę, że historyczna nazwa „szereg napięciowy metali”, który został wspomniany w tekście, dojrzuje do zmiany. Rozdział kończy się zastosowaniami pomiarów, a także przykładami obliczeń związanych z SEM ogniw.

Następny, 6 rozdział książki jest zatytułowany „Wyznaczanie wielkości fizykochemicznych metodami joniki”. Zawarte są w nim użyteczne w praktycznych pomiarach informacje. Istotną część tego rozdziału stanowią pomiary pH, działanie elektrody szklanej, a także pomiary za jej pomocą i związana z tymi pomiarami problematyka. Omówione są także krótko roztwory buforowe oraz równowagi hydrolytyczne. Ostatnie dwie części tego rozdziału poświęcone są analitycznym i bioelektrochemicznym aspektom joniki. W analitycznych aspektach, obok tradycyjnej problematyki, omawiane są krótko elektrody jonoselektywne i ich zastosowania. W problematyce bioelektrochemicznej rozpatrywane są równowagi Donnana i potencjały membranowe Donnana.

Przedostatni 7 rozdział zawiera informacje o elektrochemii w różnych środowiskach. Krótko omawiana jest w nim problematyka elektrolitów w rozpuszczalnikach mieszanych i w różnych rozpuszczalnikach niewodnych. Obok innych zagadnień jest tu przedstawiona problematyka kwasów i zasad w takich układach, a także współczynniki aktywności i procesy przenoszenia ładunku w roztworach elektrolitów w rozpuszczalnikach niewodnych. Problematyka stopionych soli i ich przewodności, w której prof. Kiszka ma poważne osiągnięcia, zamyka rozdział 7.

Krótki ostatni 8 rozdział poświęcony jest elektrochemicznemu źródłom energii. Autor omawia w nim w zwarty sposób typowe akumulatory, a także baterie litowe.

Rozdział i książka kończy się 2-stronicowym omówieniem ogniw paliwowych oraz 4-stronicowym skorowidzem. Układ książki jest logiczny, chociaż mam wątpliwości, czy problematyka źródeł energii, szczególnie ogniw paliwowych, nie byłaby lepiej ulokowana w elektrodyce. Może byłoby lepiej, gdyby na końcu książki, a może na końcu każdego rozdziału, była podana podstawowa ogólna literatura, która służyłaby do poszerzenia zagadnień omawianych w książce.

To krótkie omówienie treści wykazuje, że książka będzie użyteczna dla studentów starszych lat studiów chemicznych, szczególnie tych, którzy zainteresowani są fizykochemią roztworów, a także może być przydatna jako wprowadzenie dla słuchaczy studiów doktoranckich. Myślę, że inicjatywa Wydawnictw Naukowo-Technicznych zmierzająca do opracowania poszczególnych działów chemii przez osoby prowadzące w tej problematyce badania jest słuszna.

Zbigniew Galus

Do Autorów i Czytelników

Redakcja, analizując materiały dotychczas publikowane i biorąc pod uwagę propozycje Czytelników, widzi możliwość druku na łamach „Wiadomości Chemicznych” interesujących rozpraw habilitacyjnych w formie zwartych monografii.

Prosimy nadsyłać prace tak, aby spełniały wymogi regulaminu dla Autorów.

Zachęcamy Państwa do skorzystania z tej formy publikacji, widząc w tym korzyść obustronną, zarówno dla szerokiego grona Czytelników, jak i Autorów.

Redakcja zastrzega sobie prawo ostatecznej akceptacji rozpraw do druku.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z **prawej strony**; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz. Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Artykuły powinny być napisane za pomocą komputera. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy i ilustracjami wraz z wyczerpującą informacją o używanym edytorze. Pożądany edytor Word (co najmniej wersja 6).

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 lub komputerze**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego do **pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

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

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

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

DO CZYTELNIKÓW „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2002 r. ustaliliśmy na 60 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 30 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 10601679-320000400597

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

– prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2002 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);

– emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 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
BIG BG SA IV O/Warszawa, Nr 11601120-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

Lucjan SOBCZYK: Wiązanie wodorowe – wybrane zagadnienia	593
Witold M. BARTCZAK, Stanisław ROMANOWSKI, Marcin ŁANDWIJT: Modelowanie oddziaływania wodoru z metalami przejściowymi za pomocą teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Perspektywa kwantowych modeli katalizy heterogenicznej	629
Robert ŁYSEK, Marek CHMIELEWSKI: Alkoksyaleny. Metody otrzymywania i zastosowanie w syntezie organicznej	657
Wojciech SUSKI: Grzechotki termoelektryczne: związki o strukturze wypełnionego skuteruditu	693
Stanisław CUDZŁO: Spalanie mieszanin metali z polimerami fluorowęglowymi	715
Z bieżących prac chemików polskich	
Ewa CHOJNACKA-WÓJCIK: Arylopiperazynowe ligandy receptorów serotoninowych (5-HT) _{1A} /5-HT _{2A}	751
Dyskusje i polemiki	
Jan KLAMUT: Co będzie z fizyką i chemią fazy skondensowanej w XXI wieku?	763
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXV. Wiktor von Richter – pierwszy na ziemiach polskich rzecznik idei Mendelejewa	773
Kronika	783
Nowe wydawnictwa	787

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

- Agnieszka GRYSZKIEWICZ, Izabella JASTRZEBSKA, Jacek W. MORZYCKI: Nowe produkty naturalne o działaniu cytotatycznym
- Ryszard FRANKOWSKI, Wojciech MASZEWSKI, Zygfryd SMIATACZ: Cyklitole
- Bogdan FALKIEWICZ, Kazimierz WIŚNIEWSKI, Aleksandra S. KOŁODZIEJCZYK: Alternatywne mediatory reakcji Mitsunobu
- Włodzimierz URBANIAK: Krzemoorganiczne pochodne β-diketonów – synteza, właściwości i główne zastosowania
- Andrzej LEWANDOWICZ: Enzymatyczna degradacja związków chlorowcoorganicznych
- Krzysztof KURZAK, Iwona KUŹNIARSKA-BIERNACKA: Z badań nad spektroskopią UV-VIS kompleksów metali przejściowych z zasadami Schiffa w roztworach
- Angelika MRASS, Edward BALD: Metody zateżnienia analitów w kapilarze w wysokosprawnej elektroforezie kapilarnej

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXVI. Zmienne fata pytań kardynalnych

Nowe wydawnictwa