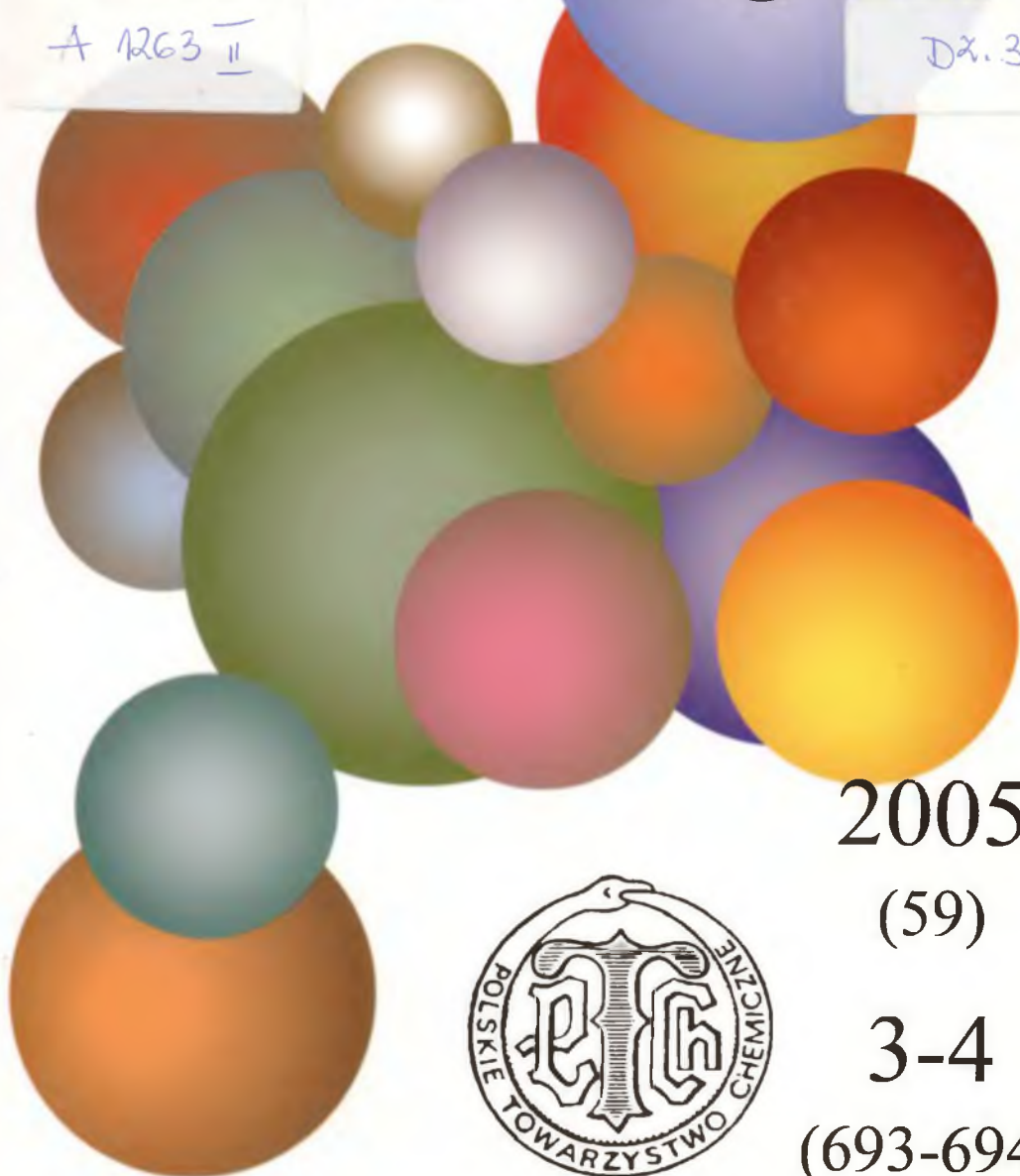


# WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

Dx.3



2005

(59)

3-4

(693-694)

# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

Publikacja dotowana przez KBN

## **RADA REDAKCYJNA**

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

## **KOMITET REDAKCYJNY**

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

## **REDAKTOR NACZELNY**

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

## **SEKRETARZ REDAKCJI**

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

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

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

„Wiadomości Chemiczne” są wydawane w ramach serii *Acta Universitatis Wratislaviensis*

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2003

ISBN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w kwietniu 2005

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



# NATURALNE ORBITALE WIĄZAŃ – METODA NBO

## NATURAL BOND ORBITAL

**Piotr M. Wojciechowski**

*Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska  
ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław*

*tel. 320-24-40; fax 328-43-30; <http://www.ch.pwr.wroc.pl/dtp>*

---

### Abstract

1. Wprowadzenie
2. Wstęp
3. Koncepcja naturalnych orbitali wiązań
4. Od naturalnych orbitali atomowych do orbitali cząsteczkowych
5. Wzory kreskowe, a struktura Lewisa, czyli tlenek węgla – wiązanie podwójne, czy potrójne?
6. Wykorzystanie analizy NBO
7. Analiza NBO w programach ESS
8. Metoda i baza funkcyjna
9. Z frontu badań

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr inż. Piotr Wojciechowski** ukończył z wyróżnieniem studia na kierunku biotechnologia na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki PWr. Tytuł doktora uzyskał w roku 2000, broniąc na Wydziale Chemicznym PWr. pracę poświęconą matematycznemu modelowaniu procesu degradacji biopolimerów. Aktualnie jest pracownikiem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, gdzie zajmuje się informatyką chemiczną, a jego specjalnością jest modelowane komputerowe struktur i zjawisk związanych z chemią nieorganiczną i bionieorganiczną.

---

**ABSTRACT**

Natural bond orbital (NBO) analysis based on Löwdin's concept of „natural” orbitals [1] is used to describe the unique set of orthonormal 1-electron functions and to express the density  $\theta_i(\vec{r})$  of  $\rho(\vec{r})$   $\Psi$ . Natural bond orbitals are typically localized orbitals and provide the most accurate possible „natural Lewis structure” pattern of  $\Psi$ , because all orbital details like polarization coefficient or atomic hybrid composition are mathematically chosen to include the *highest possible* percentage of the electron density [2].

This concept adapted by Frank Weinhold and co-workers in NBO's package [3] provides the information about charges, bond types, hybrid directions, resonance weights, bond orders, etc. The NBO program comprises a sequence transformation from the input basis set to various localized basis sets, including natural atomic (NAO), hybrid (NHO), and (semi-)localized molecular orbital (NLMO) sets.

Widespread acceptance of the NBO paradigm by scientist in all fields of chemistry results in over 500 published applications per year. NBO-based techniques are being employed from donor-acceptor intermolecular interaction [4], and particular effectiveness in elucidating resonance-type stereoelectronic and steric factors, to nature of H-bonding in clusters, liquids and enzymes [5], and analysis of electronic principles of photexcited and radical species.

Keywords: natural bond orbital, NBO analysis

Słowa kluczowe: naturalne orbitale wiązań, analiza NBO

---

## WPROWADZENIE

Artykuł powstał jako nawiązanie do najlepszej książki zawierającej kompendium wiedzy z chemii kwantowej, napisanej w ostatnich latach w języku polskim *Idee chemii kwantowej* autorstwa prof. Lucjana Pieli [6]. Z podręcznika Pieli zaczerpnięty został schemat notacji wzorów przedstawionych w pracy oraz układ dokumentu zawierający bardzo rozbudowane przypisy dolne z objaśnieniami i uwagami do głównego nurtu tekstu.

Artykuł przedstawia koncepcję analizy naturalnych orbitali wiązań (NBO), której głównym zamierzeniem jest reprezentacja funkcji falowej, opisującej rozkład gęstości elektronowej wokół cząsteczki, w sposób jak najbliższy strukturze Lewisa. Na przykładzie tlenku węgla próbuje też odpowiedzieć, dlaczego obraz wiązań chemicznych wynikający z teorii wiązań walencyjnych, przedstawiany schematycznie we wzorze Kekulégo jako „kreski”, nie zawsze musi być zgodny z obrazem wiązań chemicznych uzyskanym w oparciu o teorię orbitali molekularnych.

## WSTĘP

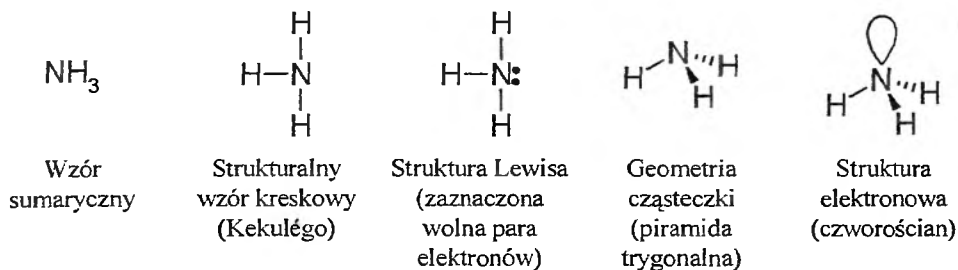
Począwszy od połowy XIX wieku, tradycyjnie w chemii przedstawia się strukturę cząsteczek jako atomy, połączone liniami symbolizującymi wiązania chemiczne (strukturalne wzory kreskowe, zwane także strukturalnymi wzorami Kekulégo). Znacznie więcej informacji niesie z sobą zapis struktury cząsteczki lub przebiegu reakcji chemicznej w formie struktur Lewisa, udoskonalony przez Robinsona i Ingolda. Wskazuje on obecność wolnych par elektronowych oraz pozwala na zapis przeniesienia elektronu<sup>1</sup>, co jest niezwykle istotne przy tłumaczeniu mechanizmu wielu reakcji chemicznych.

Przełomem, zarówno w notacji jak i interpretacji struktur cząsteczek, było rozwinięcie przez Paulinga teorii rezonansowej, z której w bezpośredni sposób wynika teoria orbitali molekularnych. Operuje ona takimi pojęciami jak „formy kanoniczne” i „oddziaływania hybrydyzacyjne”, które mają fundamentalne znaczenie we współczesnej chemii. Woodward i Hoffman pokazali, że badanie wzajemnych zależności granicznych orbitali cząsteczkowych (najwyższego obsadzonego – HOMO i najniższego wolnego – LUMO) pozwala w chemii organicznej przewidzieć regio- i stereospecyficzność zachodzących reakcji.

System notacji wiązań chemicznych poprzez „kreski” jest bardzo intuicyjny, w efekcie czego, jak zostanie to przedstawione później, może być także mylący. Czy w tlenku węgla między tlenem, a węglem występują dwa, czy trzy wiązania? Czy obydwa wiązania pomiędzy atomami węgla w cząsteczce etylenu  $H_2C = CH_2$ , są takie same, czy różne?

---

<sup>1</sup> Kierunek przeniesienia elektronów, przedstawiany jest w formie małych strzałek przebiegających od donora do akceptora ładunku.



Rysunek 1. Pięć sposobów notacji chemicznej cząsteczki amoniaku

Co to znaczy, że wiązania pomiędzy atomami węgla są różne?! Czy możemy jakoś porównać wiązania pomiędzy atomami w fluorowodorze, chlorowodorze i bromowodorze? Powyższe pytania sugerują potrzebę ilościowego opisu wiązań chemicznych. Oprócz opisu jakościowego cząsteczki, jakiego dostarczają nam „zwykłe” wzory chemiczne, czy struktury Lewisa, we współczesnej chemii zadajemy sobie pytania: jak opisać w sposób ilościowy wiązania chemiczne? Jaki jest udział elektronów, w tworzeniu poszczególnych wiązań chemicznych? Wreszcie, możemy zadać sobie pytanie odnośnie hybrydyzacji orbitali na poszczególnych atomach, a także powstających specyficznych oddziaływań między poszczególnymi orbitalami molekularnymi.

Odpowiedzi na pytania odnośnie charakteru wiązań chemicznych i ich ilościowego opisu może dostarczyć analiza naturalnych orbitali wiązań NBO (ang. *Natural Bond Orbitals*). Piękno metody NBO polega na tym, iż łączy ona w sobie elegancję zapisu cząsteczki w postaci struktur najbliższych koncepcji Lewisa (ang. *best Lewis structure*) z teorią orbitali atomowych, co wpływa nie tylko na jej wykorzystanie w chemii obliczeniowej, ale także wpływa na to, iż doskonale sprawdza się jako narzędzie dydaktyczne [2].

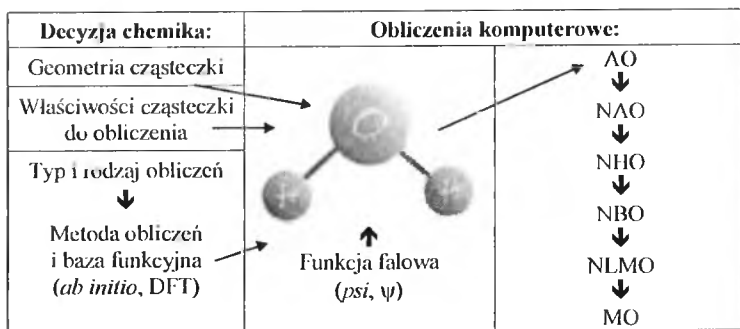
## KONCEPCJA NATURALNYCH ORBITALI WIĄZAŃ NBO

Idea naturalnych orbitali została wprowadzona jeszcze w 1955 roku przez P. Löwdina do opisu zbioru jednoelektronowych funkcji ortonormalnych  $\theta_i(\vec{r})$  wyrażających gęstość elektronową  $\rho(\vec{r})$  dla funkcji falowej  $\Psi$ . Naturalny orbital atomowy jest zwykle jedno lub dwucentrowym orbitalem opisującym oddziaływanie wiążące typu Lewisa przez parę elektronów<sup>2</sup> lub jeden elektron dla układów otwartopowłokowych<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Zgodnie z zakazem Pauliego, poszczególny orbital może być maksymalnie obsadzony przez dwa elektrony o przeciwnych spinach, z czego wynika, że zajętość orbitalu może być wyrażona poprzez liczbę rzeczywistą z przedziału od zera (dla nieobsadzonego orbitalu) do 2,0000 dla całkowicie wypełnionego orbitalu.

<sup>3</sup> Bardziej precyzyjnie orbitale NBO są ortonormalnym zbiorem orbitali o „maksymalnym obsadzeniu przez elektrony” jak najlepiej oddającymi strukturę Lewisa. W przypadku układów zamkniętopowłokowych rozważanych jest  $N/2$  orbitali NBO, natomiast dla układów otwartopowłokowych  $N$  spinorbitali, gdzie  $N$  jest liczbą elektronów.

W chemii obliczeniowej koncepcja naturalnych orbitali molekularnych została wykorzystana przez zespół kierowany przez Reeda i Weinholda do stworzenia programu NBO (*Natural Bond-Orbital Wavefunction Analysis Program*) [3] wchodzącego w skład wielu popularnych pakietów obliczających strukturę elektronową (ang. *electronic structure system*, ESS). Na Rysunku 2 przedstawiono typową procedurę wykonywania obliczeń. Użytkownik przystępując do analizy NBO musi określić geometrię cząsteczki oraz metodę i bazę funkcyjną, w jakiej obliczenia będą wykonywane. Standardowo procedura obliczeń naturalnie zlokalizowanych orbitali przebiega jako sekwencja rozpoczynająca się od orbitali atomowych (AO), poprzez naturalne orbitale atomowe (NAO), hybrydy (NHO) do naturalnych wiązań atomowych (NBO). Transformacja orbitali wiązań chemicznych NBO prowadzi do uzyskania (semi)zlokalizowanych orbitali molekularnych (NLMO) oraz kanonicznych orbitali molekularnych (MO).



Rysunek 2. Schemat poglądowy obliczania orbitali zlokalizowanych

Pomimo, iż każdy z wymienionych powyżej zbiorów naturalnie zlokalizowanych orbitali może odtworzyć każdą właściwość funkcji falowej  $\Psi$ , to każde kolejne przybliżenie rzeczywistej struktury elektronowej w cząsteczce niesie z sobą więcej informacji. Przykładowo, opis orbitali NAO bazujący jedynie na rozróżnianiu elektronów rdzenia i walencyjnych, pozwala przewidzieć wiele właściwości cząsteczki i w zwarty sposób przedstawić funkcję falową  $\Psi$  w sposób bliski koncepcji orbitali tworzonych przez elektrony walencyjne (orbitali walencyjnych). Unitarna transformacja orbitali NAO prowadzi do uzyskania symetrycznie ortogonalnych orbitali hybrydowych NHO, wnosząc dodatkowo informację o hybrydyzacji poszczególnych atomów.

Omawiane w pracy naturalne orbitale wiązań NBO nie są tożsame z orbitalami wiążącymi w teorii LCAO MO<sup>4</sup>. Dla wyraźnego zaakcentowania tej różnicy, w niniejszej pracy przyjęto orbitale uzyskane na drodze analizy NBO nazywać naturalnymi

<sup>4</sup> Schemat uzyskania orbitali molekularnych iteracyjną metodą pola samouzgodnionego SCF przedstawiono w [6, rozdział 8.2.9].



orbitalami wiążącymi NBO lub naturalnymi orbitalami wiązań NBO (ang. *natural bond orbitals*), w odróżnieniu od orbitali wiążących (ang. *bonding orbitals*). Należy także podkreślić, że formalnie puste orbitale antywiązące NBO nie mogą być utożsamiane z nieobsadzonymi orbitalami LUMO z teorii orbitali HOMO/LUMO.

## OD NATURALNYCH ORBITALI ATOMOWYCH DO ORBITALI CZĄSTECZKOWYCH

W metodzie NBO naturalne orbitale wiązań tworzone są na bazie naturalnych hybrydów atomowych (NHO). Każde wiązanie  $\sigma_{AB}$ , może być zapisane przy pomocy dwóch zorientowanych hybrydów walencyjnych,  $h_A$  i  $h_B$  zlokalizowanych na atomach A i B:

$$\sigma_{AB} = c_A \cdot h_A + c_B \cdot h_B$$

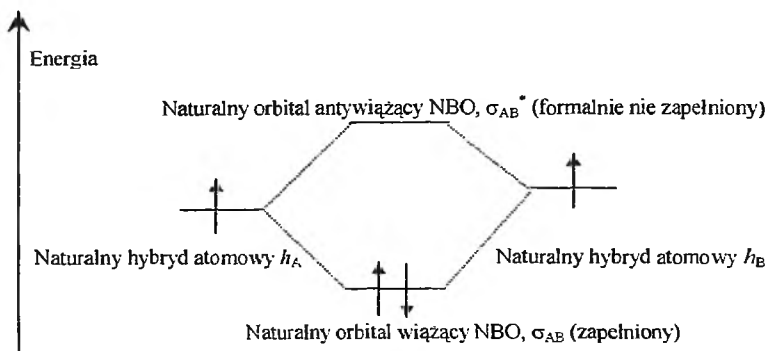
gdzie parametry  $c_A$  i  $c_B$  odpowiadają współczynnikom polaryzacji, a zależność między nimi zmienia się płynnie od  $c_A = c_B$  dla wiązania kowalencyjnego, do  $c_A \gg c_B$  dla wiązania jonowego. Każdej kombinacji addytywnej elektronów walencyjnych tworzącej naturalny orbital wiązania NBO, zwanej orbitalem typu Lewisa (ang. *natural bond orbital or Lewis-type orbital*), musi odpowiadać odpowiednie oddziaływanie substryktywne, nazywane naturalnym orbitalem antywiązącym NBO lub orbitalem nie-Lewisa NBO (ang. *antibond or non-Lewis NBO*), oznaczane w analizie NBO symbolem gwiazdki\*:

$$\sigma_{AB}^* = c_B \cdot h_A - c_A \cdot h_B$$

Z tego względu donory NBO typu Lewisa powiązane są z formalnie pustymi w wyidealizowanej strukturze Lewisa, akceptorami typu nie-Lewisa<sup>5</sup>. Nazwa naturalnych orbitali antywiązących NBO wynika z tego, iż mają one energię wyższą nie tylko od naturalnych orbitali wiązań NBO, ale także od naturalnych hybrydów atomowych HNO tworzących orbitale wiążące NBO co przedstawiono schematycznie na Rysunku 3.

Niskie obsadzenie naturalnych orbitali antywiązących NBO wskazuje na pewne odstępstwa od wyidealizowanej struktury Lewisa i odzwierciedla efekt delokalizacji. Utworzeniu każdego wiązania w metodzie NBO towarzyszy pewna energia oddziaływania  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  donor-akceptor, która może być określona na podstawie teorii zaburzeń drugiego rzędu.

<sup>5</sup> Przejście elektronów z orbitali izolowanych atomów  $\psi_A$  i  $\psi_B$  na naturalny orbital wiązań  $\psi_{AB}$  w cząsteczce prowadzi do obniżenia energii, natomiast przejście na naturalny orbital anty-wiązań  $\psi_{AB}^*$  związane jest ze wzrostem energii w porównaniu z układem izolowanych atomów.

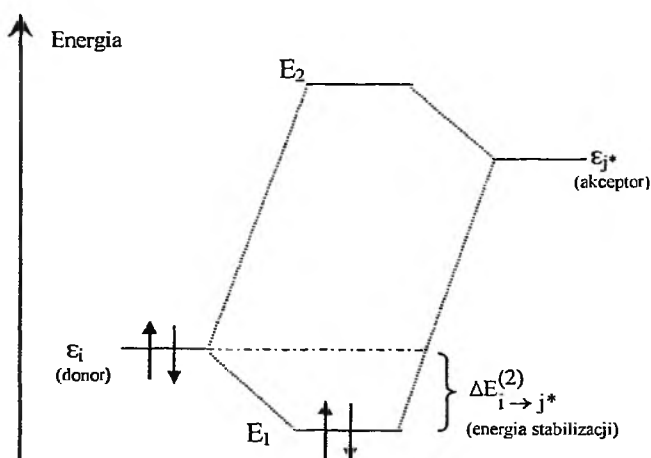


Rysunek 3. Diagram poziomów energetycznych orbitali NHO i orbitali NBO

Jeśli donorem gęstości elektronowej jest orbital  $i$ , a akceptorem orbital  $j$ , energia stabilizacji wiązania  $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$  wynosi:

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{F}_{LJ} | \sigma_j^* \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i}$$

gdzie  $F$  jest operatorem Focka lub Kohn-Shama, a  $\varepsilon_i$  oraz  $\varepsilon_{j^*}$  są odpowiednio energiami orbitali NBO dla donora i akceptora gęstości elektronowej. Zgodnie z Rysunkiem 4, opisane oddziaływanie prowadzi do obniżenia energii wypełnionego orbitalu donora  $\sigma_i$  i o wyznaczoną wartość  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ , a w efekcie do stabilizacji wiązania donor-akceptor.



Rysunek 4. Energia stabilizacji. Oddziaływanie donor-akceptor, pomiędzy wypełnionym orbitalem  $\sigma_i$  (donorem), a formalnie pustym orbitalem  $\sigma_j^*$  (akceptorem)

W wyniku przedstawionej procedury, dla każdego oddziaływania  $\sigma_i \rightarrow \sigma_i^*$ , do początkowych naturalnych orbitali wiążących NBO dodawany jest niewielki udział naturalnych orbitali antywiązących NBO, co prowadzi do uzyskania naturalnie zlokalizowanego orbitalu cząsteczkowego NLMO  $\Omega_i$  (ang. *natural localized molecular orbital*). Formalnie, każdy semi-zlokalizowany NLMO  $\Omega_i$  może być wyrażony poprzez liniową kombinację wyjściowej struktury NBO typu Lewisa  $\sigma_i$  (ze współczynnikiem  $c_{ii} \approx 1$ ) i pozostałymi nieznacznymi udziałami ( $c_{jj} \approx 0$ ) pochodzącymi od oddziaływań nie-Lewisowskich (NL) NBO  $\sigma_{j^*}$ :

$$\Omega_i = c_{ii} \cdot \sigma_i + \sum_j^{NL} c_{jj} \cdot \sigma_{j^*}$$

Przedstawiony zapis odzwierciedla efekt delokalizacji  $\sigma_i \rightarrow \sigma_i^*$ , co jest bardzo bliskie koncepcji struktury elektronowej cząsteczki rozważanej przez chemików.

Program NBO w bezpośredni sposób korzysta z przedstawionych tu zależności wskazując wolne pary elektronowe i orbitale o największej gęstości elektronowej. Ścisłe biorąc, obraz wiązań chemicznych oraz wolnych par elektronowych, z powodu dowolności wyboru transformacji, można uzyskać na nieskończenie wiele sposobów, a za każdym razem efekt lokalizacji jest nieznacznie inny [6, str. 406]. Program NBO wybiera, ze wszystkich możliwości podzielenia gęstości prawdopodobieństwa całkowitej wieloelektronowej funkcji falowej na zlokalizowane orbitale atomowe jeden podział, najbardziej odpowiadający koncepcji Lewisa. W pierwszej kolejności rozróżniane są orbitale o dużym obsadzeniu przez elektrony (orbitale rdzenia, wolne pary elektronowe, wiązania), a następnie formalnie puste (orbitale antywiązące NBO oraz Rydberga). W przypadku związków organicznych, w ponad 99,9% orbitale o największej gęstości elektronowej odpowiadają orbitalom typu Lewisa określając zlokalizowaną naturalną strukturę Lewisa (NLS). Pozostałe orbitale nie-Lewisa odzwierciedlają delokalizację gęstości elektronowej. Z tego powodu metoda NBO opisuje funkcję falową cząsteczki, w sposób bardzo zbliżony do klasycznej koncepcji Lewisa, w której „kreski” symbolizujące wiązania chemiczne odpowiadają obsadzonym orbitalom naturalnych wiązań chemicznych NBO)<sup>6</sup>.

### WZORY KRESKOWE, A STRUKTURA LEWISA, CZYLI TLENEK WĘGLA – WIĄZANIE PODWÓJNE, CZY POTRÓJNE?

Czy liczba „kresek” jest taka sama we wzorze strukturalnym Kekulégo i w strukturze Lewisa? Na pierwszy rzut oka powinno tak być, gdyż liczba „kresek” odpo-

<sup>6</sup> Warto dodać, że dla substancji otrzymanych w stanie krystalicznym istnieją metody doświadczalne (np. X-Ray minus Neutron Diffraction) pozwalające zobaczyć wiązania chemiczne, a także umożliwiające wizualizację kształtu obszaru o nadmiarowej gęstości lub deficycie gęstości elektronowej [6, rozdział 8.7.3].

wiada ilości wiązań, która powinna być niezależna od systemu notacji cząsteczki. Czy jest tak w istocie?

Aby odpowiedzieć na to pytanie przeanalizujemy wyniki obliczeń NBO dla stanu podstawowego ( $^1\Sigma^+$ ) monomeru CO wykonane metodą Hartree-Focka w stosunkowo małej bazie 6-31G. Wskazują one hybrydyzację  $sp$  atomu tlenu i tworzenie się w cząsteczce trzech, w pełni obsadzonych orbitali wiążących pomiędzy atomem węgla i tlenu. Pierwszy orbital  $\sigma_{CO}$  utworzony jest w 28,38% przez hybryd  $sp^{2,66}$  na atomie węgla<sup>7</sup> i w 71,62% przez hybryd  $sp^{1,21}$  na atomie tlenu. Idealna hybrydyzacja  $sp^3$  posiada w 75% charakter  $p$ , a odstępstwa od idealnej hybrydyzacji związane są z delokalizacją ładunku<sup>8</sup>. Pozostałe dwa orbitale wiążące  $\pi_{CO}$  mają tę samą energię i utworzone są przez nakładanie się orbitalu  $p$  na atomie węgla (20,88%) i orbitalu  $p$  na atomie tlenu (79,12%). Różnice w udziałach procentowych poszczególnych orbitali w tworzeniu wiązań  $\pi_{CO}$  pochodzą z różnej elektroujemności obydwu atomów – współczynnik polaryzacji dla wiązania  $\pi_{CO}$  dla atomu węgla wynosi 0,45, a dla atomu tlenu 0,88 co wskazuje na polaryzację wiązania wynikającą z większej elektroujemności tlenu. Obydwa atomy w cząsteczce tlenku węgla posiadają też wolne pary elektronowe. Dla atomu węgla orbital wolnej pary elektronowej zajmowany jest przez 1,99975 elektronu i posiada hybrydyzację  $sp^{0,32}$ , natomiast dla atomu tlenu posiada ładunek 1,98980e i ma hybrydyzację  $sp^{0,82}$ . Obsadzenie orbitali  $\sigma_{CO}^*$  oraz  $\sigma_{CO}^*$  antywiązących NBO jest marginalne (nie większe niż 0,00001e), i może być pominięte w ogólnych rozważaniach dotyczących wiązań w cząsteczce CO.

Reasumując, cząsteczka tlenku węgla zawiera trzy wiązania: jedno  $\sigma$  i dwa wzajemnie prostopadłe wiązania typu  $\pi$ . Atomy C i O posiadają wolne pary elektronowe zlokalizowane na orbitalu NBO o hybrydyzacji  $sp^{0,32}$  (dla atomu C) oraz  $sp^{0,82}$  (dla atomu O) [7]. Zapis struktury elektronowej monotlenku węgla wygląda następująco:  $(1s_C)^{2,00} (1s_O)^{2,00} (\sigma)^{2,00} (\pi_x)^{2,00} (\pi_y)^{2,00} (n_C)^{1,99} (n_O)^{1,98}$ , gdzie niepełne obsadzenie wolnych par elektronowych wynika z uwzględnienia w opisie orbitali NBO typu nie-Lewisa, przyjmujących znikomą część gęstości elektronowej. A zatem struktura Lewisa tlenku węgla zawiera aż trzy kreski  $:C\equiv O:$  podczas, gdy wzór strukturalny kreskowy tlenku węgla tylko dwie  $C=O$ . Należy tu podkreślić, że obie formy zapisu są poprawne, natomiast zapis pośredni cząsteczki tlenku węgla jako  $C\equiv O$  jest niepoprawny!

Jak to możliwe, że oba sposoby zapisu są poprawne?! Zapis wzoru strukturalnego Kekulégo  $C=O$  wynika z teorii wiązań walencyjnych, zakładającej, że atom tlenu, aby całkowicie zapełnić swoją powłokę walencyjną, „przejmuje” dwa elektrony od mniej elektroujemnego atomu węgla (stąd dwie „kreski”). Zapis struktury

<sup>7</sup> Zapis  $sp^{2,66}$  równoważny jest stwierdzeniu, iż hybryd  $sp^{2,66}$  na atomie węgla ma w 72,64% charakter  $p$  oraz w 27,36% charakter  $s$ . Dla przejrzystości opisu, przy mniej szczegółowych rozważaniach, przeważnie „zaokrągla” się hybrydyzacje, i tak  $sp^{2,66}$  zapisuje się jako  $sp^3$ .

<sup>8</sup> W tym przypadku część gęstości elektronowej przyjmuje orbital rydbergowski o hybrydyzacji  $sp^{1,75}$  scentrowany na atomie węgla.

Lewisa, wynika natomiast z teorii orbitali molekularnych oraz z uwzględnienia istnienia trzech orbitali wiązań (trzy kreski) i dwóch wolnych par elektronowych (po dwie kropki przy każdym atomie węgla i tlenu).

Mimo, iż oba sposoby zapisu są formalnie poprawne i spotykane w literaturze, warto zadać pytanie, jaki jest rzeczywisty charakter wiązania węgiel–tlen w cząsteczce tlenku węgla? Odpowiedzi na nie może dostarczyć między innymi analiza widma w podczerwieni. Drganiu rozciągającemu  $\nu(\text{C}=\text{O})$  w tlenku węgla odpowiada częstość  $2143\text{ cm}^{-1}$ . Gdyby wiązanie miało rzeczywiście charakter wiązania podwójnego, poprzez analogię do grupy karbonylowej, obserwowana częstotliwość drgania powinna być w zakresie od około  $1630$  do  $1780\text{ cm}^{-1}$  [8]. Analiza widma, dowodzi jednak, że wiązanie w tlenku węgla jest znacznie mocniejsze od wiązania podwójnego tlen–węgiel (długość wiązania CO w tlenku węgla wynosi  $1,13\text{ \AA}$ , podczas gdy długość typowego wiązania podwójnego tlen–węgiel wynosi około  $1,16\text{ \AA}$ ). A zatem zapis wiązania CO z „trzema kreskami”, lepiej odzwierciedla rzeczywistą strukturę elektronową i właściwości monotlenku węgla.

W ogromnej większości przypadków, obydwie powszechnie stosowane w chemii teorie wiązań prowadzą do wzorów molekuł z taką samą liczbą „kresek”, jednak jak widać na przykładzie tlenku węgla nie jest to regułą<sup>9</sup>.

## WYKORZYSTANIE ANALIZY NBO

Analiza NBO umożliwia pełniejsze opisanie struktury związków oraz zrozumienie przebiegu reakcji chemicznych. Już samo określenie hybrydyzacji i gęstości elektronowej na poszczególnych orbitalach ma często fundamentalne znaczenie dla zrozumienia wielu procesów, zarówno chemicznych, jak i fizycznych, począwszy od przeniesienia ładunku wewnątrz cząsteczek oraz zjawisk fotoelektrycznych, skończywszy na oddziaływaniach odpowiedzialnych za fałdowanie się białek.

Przykładowo, określenie hybrydyzacji atomów w cząsteczce ditlenku węgla pozwala wysunąć wiele przypuszczeń na temat właściwości fizycznych  $\text{CO}_2$ . Hybrydyzacja  $sp$  atomu węgla położonego centralnie w cząsteczce, sugeruje, iż cząsteczka powinna być liniowa i posiadać grupę symetrii  $D_{2h}$ . A zatem powinna mieć ona zerowy moment dipolowy, co powinno objawiać się między innymi stosunkowo niską temperaturą sublimacji ditlenku węgla (suchy lód). Natomiast hybrydyzacja  $sp^2$  atomów tlenu zapewnia równomierny rozkład gęstości elektronowej wokół tej cząsteczki. Obecność wolnych par elektronowych na atomach tlenu powinna wpływać na tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami ditlenku węgla i wody. Efektem tego jest dobra rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w wodzie, czego sami możemy doświadczyć pijąc napoje gazowane.

<sup>9</sup> Różnice pomiędzy obiema teoriami dotyczą także pojęć, którymi opisują one cząsteczkę. Z teorią wiązań walencyjnych nierozdzielnie związane jest pojęcie formalnego stopnia utlenienia (np. w CO, jak w większości związków, atom tlenu jest na  $-2$  stopniu utlenienia). Natomiast naturalny ładunek tlenu wyznaczony metodą NBO w tlenku węgla wynosi „tylko”  $-0.58e$ .

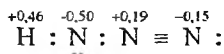
Oprócz hybrydyzacji, metoda NBO w bezpośredni sposób daje nam informacje o ładunkach na poszczególnych atomach. Jeśli rozpatrujemy cząsteczki kwasów np. HF, HCl, HBr, przyjmujemy zgodnie z teorią wiązań walencyjnych, że formalnie atom wodoru jest na plus pierwszym stopniu utlenienia, a atomu fluorowców na minus pierwszym stopniu ( $H^+X^-$ ). Jednocześnie wiemy, że fluor jest bardziej elektroujemny od chloru i bromu. To powinno nas skłonić do przypuszczenia, że ładunki na poszczególnych atomach w rozpatrywanych kwasach są jednak różne. W celu zastąpienia opisu jakościowego, opisem ilościowym możemy skorzystać z naturalnych ładunków (ang. *natural atomic charge*) wyznaczanych podczas analizy NBO. Obliczenia naturalnych ładunków atomów wykonane metodą MP2 w bazie 6-311++G(df,pd) pokazują, że ładunek atomu wodoru zmienia się od +0,54 dla fluorowodoru do +0,18e dla bromowodoru. Jak widać w Tabeli 1, formalne stopnie utlenienia są przypisywane nieco na wyrost, gdyż nawet dla najbardziej elektroujemnego fluoru, atom wodoru nie posiada ładunku równego +1,0 (w rzeczywistości oznaczałoby to, że „atom fluoru zabiera cały elektron pozostawiając goły proton”)<sup>10</sup>. 78% gęstości elektronowej na orbitalu wiążącym  $\sigma_{HF}$  NBO przypisana jest atomowi fluoru – jest to największa wartość w tabeli, gdyż atom fluoru jest najbardziej elektroujemny. Porównując wartości przedstawione w Tabeli 1, możemy także stwierdzić, iż najbardziej spolaryzowane jest wiązanie w fluorowodorze, podczas gdy polaryzacja wiązań w chlorowodorze jest tylko nieznacznie większa od występującej w bromowodorze.

Tabela 1. Naturalny ładunek NBO i ilościowy opis wiązania  $\sigma_{HX}$  w halogenowodorach HX

	Fluorowódor		Chlorowódor		Bromowódor	
	H	F	H	Cl	H	Br
Naturalny ładunek [e]	0,54	-0,54	0,25	-0,25	0,18	-0,18
Udział NBO w orbitalu $\sigma_{HX}$	22%	78%	37%	63%	41%	59%
Współczynnik polaryzacji wiązania $\sigma_{HX}$	0,47	0,88	0,61	0,79	0,63	0,77

Jeszcze bardziej ciekawe może być określenie ładunków atomów azotu w cząsteczce azydki wodoru (kwasie azotowodorowym)  $HN_3$ , dla którego klasyczny wzór wygląda następująco  $H-N=N\equiv N$ . W tym przypadku wnioskowanie o stopniach ładunków na poszczególnych atomach azotu na podstawie liczby wiązań może być kłopotliwe. Wykorzystując podstawową analizę NBO możemy określić strukturę elektronową azydki, natomiast analiza naturalnych ładunków atomowych NBO dostarcza nam informacji o rzeczywistej sumarycznej gęstości elektronowej na poszczególnych atomach dla izolowanej cząsteczki:


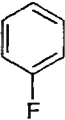
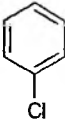
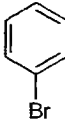

<sup>10</sup> W oparciu o metodę NBO możemy także uzyskać ilościową informację o polaryzacji wiązania, co zostanie szczegółowo przedstawione na przykładzie cząsteczki wody.



Jak widać atom wodoru w kwasie azotowodorowym ma podobny stopień utlenienia jak w fluorowodorowym, co związane jest ze skumulowanym oddziaływaniem trzech atomów azotu<sup>11</sup>.

Przechodząc do chemii organicznej naturalne ładunki możemy wykorzystać do prognozowania przebiegu reakcji, np. określania wpływu podstawnika w pierścieniu benzenowym na mechanizm elektrofilowej substytucji. W Tabeli 2 przedstawiono wpływ przykładowych podstawników kierujących w pozycję *orto* i *para* na gęstość elektronową w pierścieniu w stosunku do benzenu.

Tabela 2. Wpływ rodzaju podstawnika na sumaryczny ładunek na poszczególnych atomach węgla w pierścieniu benzenowym. Obliczenia wykonano metodą B3LYP w bazie 6-311++G(df,pd)

					
<i>para</i> -	-0,2033	-0,2201	-0,2071	-0,2048	-0,2480
<i>meta</i> -		-0,1840	-0,1856	-0,1858	-0,1812
<i>orto</i> -		-0,2682	-0,2248	-0,2255	-0,2556

Z tabeli 2 można wywnioskować nie tylko o pozycji, w jaką dany podstawnik kieruje, ale także określić ilościowo wpływ danego podstawnika na zaburzenie gęstości elektronowej w pierścieniu (potocznie określane jako „siła” kierująca danego podstawnika). Wreszcie w przypadku ataku nukleofilowego, podstawniki ściągające elektrony z pierścienia obniżają gęstość elektronową powodując spowolnienie przebiegu reakcji [9] – można zatem na podstawie naturalnych ładunków prowadzić także rozważania dotyczące kinetyki reakcji.

Analiza NBO pozwala także na określenie typu wiązań chemicznych. W 1858 roku August Kekulé i Archibald Couper niezależnie od siebie ogłosili, że we wszystkich związkach organicznych atom węgla ma zdolność do przyłączania czterech podstawników. Wkrótce Aleksander Brown zaproponował istnienie podwójnego wiązania w etylenie [10]. Przez następne blisko sto lat trwały spory, czy obydwa wiązania w etylenie są równorzędne, czy jest to jedno „podwójne” wiązanie (tworzone przez cztery elektrony), czy są to dwa różne wiązania chemiczne. Dziś, wykorzystując analizę NBO, możemy w sposób ilościowy opisać wiązania i stwierdzić,

<sup>11</sup> Czytelnikom nie przekonanym do analizy NBO i uważającym, że zawsze łatwo samemu wykoncypować strukturę Lewisa prostych związków nieorganicznych proponuję w tym momencie zaproponować stopnie utlenienia i narysować strukturę azynu ku chloru  $\text{ClN}_3$ .

że w etylenie tworzą się dwa różne wiązania: jedno sigma  $\sigma_{CC} = (sp)_C + (sp)_C$  oraz jedno boczne  $\pi_{CC} = (sp^{1.5})_C + (sp^{1.5})_C$ . Zapis hybrydyzacji węgla  $sp^{1.5}$  równoważny jest stwierdzeniu, iż hybryd węgla ma 40% charakter  $s$  oraz w 60% charakter  $p$ . (W praktyce w wielu przypadkach wygodniej jest używać całkowitych wykładników określających hybrydyzację, z tego względu powszechnie określa się hybrydyzację atomów węgla w etylenie jako  $sp^2$  [10]).

W jednej z ostatnich prac [11] analizę NBO wykorzystaliśmy do interpretacji zmian elektronowych w cząsteczce. Anilina jest cząsteczką o symetrii  $C_s$  – do płaskiego pierścienia benzenowego przyłączona jest grupa  $NH_2$ , w której atom azotu jest nieznacznie uniesiony ponad płaszczyznę wyznaczoną przez pierścień benzenowy, natomiast atomy wodoru skierowane są pod płaszczyznę. Oderwanie jednego elektronu prowadzi do powstania rodnika kationowego aniliny, który jest idealnie płaski o symetrii grupy punktowej  $C_{2v}$ . Jak pokazaliśmy, zmiana struktury spowodowana jest bardzo silnym oddziaływaniem wolnej pary elektronowej na orbitalu  $p_z$  atomu azotu z orbitalem typu nie-Lewisa  $\pi_{CC}^*$  (co formalnie zapisujemy jako  $LP_N \rightarrow \pi_{CC}^*$ ). Zmiana struktury cząsteczki obserwowana jest między innymi w widmie w podczerwieni i w widmie ramanowskim. W rodniku aniliny obniżenie częstości drgań rozciągających N–H (i osłabienie wiązania N–H) związane jest ze wzrostem gęstości elektronowej na orbitalu  $\sigma_{NH}^*$ . Z kolei częstości drgań rozciągających C–H zwiększają się o około  $30\text{ cm}^{-1}$  (przesunięcie „blue shift”) wskutek wzrostu siły wiązania C–H, któremu odpowiada zmniejszenie gęstości elektronowej na orbitalach  $\sigma_{CH}^*$ .

## ANALIZA NBO W PROGRAMACH ESS

Program NBO wchodzi w skład wielu pakietów do obliczeń struktury elektronowej, takich jak między innymi *Gaussian*, *Jaguar*, *ADF*, *GAMESS*, *Columbus*, *Q-Chem*, *NWChem* oraz *PQS*.

W pierwszym z powyższej listy pakietów w programie *Gaussian* [12], powstałym w zespole kierowanym przez Johna Pople’a, uhonorowanego w 1998 nagrodą Nobla z chemii za rozwój metod obliczeniowych w chemii kwantowej, moduł analizy NBO wywołuje się poprzez umieszczenie w pliku wejściowym, słowa kluczowego POP=NBO, definiującego rodzaj obliczanej analizy populacyjnej [13]. Podobnie jak w innych wymienionych programach plik wynikowy zawierający wyniki obliczeń NBO składa się z następujących bloków:

- nagłówek, w programie *Gaussian* standardowo jest to informacja: „*Gaussian NBO Version 3.1 \* natural atomic orbital and natural bond orbital analysis*”<sup>12</sup>;
- analizy populacyjnej opisującej naturalne orbitale atomowe, poprzez podanie ich typu, obsadzenie i energii. Podsumowanie „naturalnej analizy populacyjnej”

<sup>12</sup> Istnieje możliwość dołączenia do *Gaussiana* pakietu NBO w wersji 5.0. Wersja 5.0 jest także obecnie zaimplementowana w programach *Jaguar*, *Q-Chem*, *PQS*, *NWChem* oraz *ADF*.



zawiera między innymi informację o naturalnym ładunku, każdego atomu w cząsteczce oraz naturalną konfigurację elektronową;

- analizy NBO rozpoczynającej się przedstawieniem udziałów elektronów znajdujących się w orbitalach Lewisa NBO i orbitalach typu nie-Lewisa NBO. W dalszej części prezentowana jest tabela opisująca szczegółowo poszczególne orbitale NBO (omówiona szerzej w dalszej części artykułu);

- wyniki rachunku zaburzeń drugiego rzędu przedstawiające oddziaływania 'donor-akceptor'. Zawiera ono zestawienie wartości energii stabilizacji wiązań donor akceptor  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  (dla energii powyżej 0,5 kcal/mol), różnicy energii  $\epsilon_j - \epsilon_i$  (porównaj Rys. 4) oraz wartości operatora Focka (dla metody HF) lub Kohn-Shama (np. dla metody B3LYP);

- ostatnią częścią jest podsumowanie analizy NBO zestawiające poszczególne orbitale NBO wraz z ilością elektronów znajdujących się na nich oraz energią.

Jak zinterpretować wyniki analizy NBO przedstawiono na przykładzie wybranych 5 orbitali z 13 naturalnych orbitali wiązań NBO wyszczególnionych przez program dla cząsteczki wody opisanej metodą HF w bazie 6-31G. Obliczana w programie „tabela naturalnych wiązań atomowych”, zawierająca informację o obsadzeniu poszczególnych orbitali (w zakresie od 0 do 2 elektronów), ich typie oraz hybrydyzacji. Dla cząsteczki wody rozróżniane są następujące typy: DB – dwucentrowy orbital wiążący, CR – jednocentrowa para elektronów rdzenia, LP – jednocentrowy orbital wolnej pary elektronowej (elektronów walencyjnych), RY\* – jednocentrowy orbital Rydbergowski, BD\* – dwucentrowy orbital antywiązący NBO.

(Occupancy)	Bond orbital/ Coefficients/ Hybrids
1. (1.99919)	BD ( 1) H 1- O 2 (25.78%) 0.5078* H 1 s(100.00%) 1.0000 -0.0014 (74.22%) 0.8615* O 2 s(25.61%)p 2.91(74.39%) 0.0000 0.5059 0.0120 0.0000 0.0000 0.7066 0.0266 -0.4939 0.0018
3. (1.99987)	CR ( 1) O 2 s(100.00%) 1.0000 -0.0001 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
4. (2.00000)	LP ( 1) O 2 s(0.00%)p 1.00(100.00%) 0.0000 0.0000 0.0000 0.9999 -0.0164 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
5. (1.99849)	LP (2) O 2 s(48.83%)p 1.05(51.17%) 0.0001 0.6987 -0.0131 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.7152 -0.0135
12. (0.00040)	BD*(1) H 1- O 2 (74.22%) 0.8615* H 1 s(100.00%) 1.0000 -0.0014 (25.78%) -0.5078* O 2 s(25.61%)p 2.91(74.39%) 0.0000 0.5059 0.0120 0.0000 0.0000 0.7066 0.0266 -0.4939 0.0018

Pierwszy w tabeli jest orbital wiążący  $\sigma_{\text{HO}}$  NBO utworzony z orbitali atomowych pierwszego atomu wodoru i tlenu. Jest on zajęty przez 1,99919 elektronów

i tworzy się on w wyniku nakładania orbitalu  $1s$  atomu wodoru i orbitalu atomu tlenu o hybrydyzacji  $sp^{2.91}$ . Utworzone wiązanie NBO może być zapisane jako:

$$\sigma_{\text{HO}} = 0,5078 (s)_{\text{H}} + 0,8615 (sp^{2.91})_{\text{O}}$$

Orbital  $s$  na atomie wodoru ma oczywiście w 100% charakter  $s$ , natomiast hybryd  $sp^{2.91}$  na atomie tlenu ma w 25,61% charakter  $s$  i 74,39% charakter  $p$ . („Wyidealizowana” hybrydyzacja  $sp^3$  ma w 75% charakter  $p$ ). Liczby 0,5078 oraz 0,8615 nazywane są współczynnikami polaryzacji; określają one wpływ poszczególnych hybrydów na tworzące się wiązanie. Pozostałe cyfry są wykorzystywane przez programy typu NBOView do przestrzennej wizualizacji rozkładu gęstości elektronowej. Orbital oznaczony numerem 3 w całości utworzony jest przez orbital  $1s$  o centrum znajdującym się w środku masy atomu tlenu. Dwa orbitale, oznaczone numerami 4 i 5, opisują orbitale wolnych par elektronowych: pierwszy orbital w pełni obsadzony ( $2.0000e$ ) jest czystym orbitalem typu  $p$ . Natomiast drugi o ładunku  $1,99849e$  posiada hybrydyzację  $sp^{1.05}$ , bardzo bliską „wyidealizowanej” hybrydyzacji dygonalnej  $sp$ . Ostatni w przykładzie jest orbital antywiązący NBO, który możemy zapisać jako:

$$\sigma_{\text{HO}}^* = 0,8615 (s)_{\text{H}} + 0,5078 (sp^{2.91})_{\text{O}}$$

Porównując obsadzenie orbitalu wiążącego  $\sigma_{\text{HO}}$  NBO do orbitalu antywiązącego  $\sigma_{\text{HO}}^*$  NBO możemy stwierdzić, że udział tego ostatniego jest znikomy w przypadku cząsteczki wody. Podobnie niską zajętość mają pominięte w przykładzie orbitale NBO typu nie-Lewisa, stąd też można powiedzieć, że w tym przypadku analiza NBO dobrze zgadza się z modelem Lewisa.

## OGRANICZENIA METODY NBO

Przedstawianie gęstości prawdopodobieństwa całkowitej wieloelektronowej funkcji falowej w sposób najbliższy koncepcji Lewisa, jest nie tylko największą zaletą metody NBO, ale w określonych przypadkach może okazać się jej największą wadą. Przykładowo wykonując obliczenia dla benzenu otrzymamy jedynie obraz cząsteczki odpowiadający jednej ze struktur Kekulégo. Analiza NBO nie pokaże nam natomiast w bezpośredni sposób występowania drugiej struktury Kekulégo, ani obrazu pierścienia benzenowego z uśrednioną gęstością elektronową na orbitalach  $\pi_{\text{CC}}$ , charakterystycznej dla struktur aromatycznych.

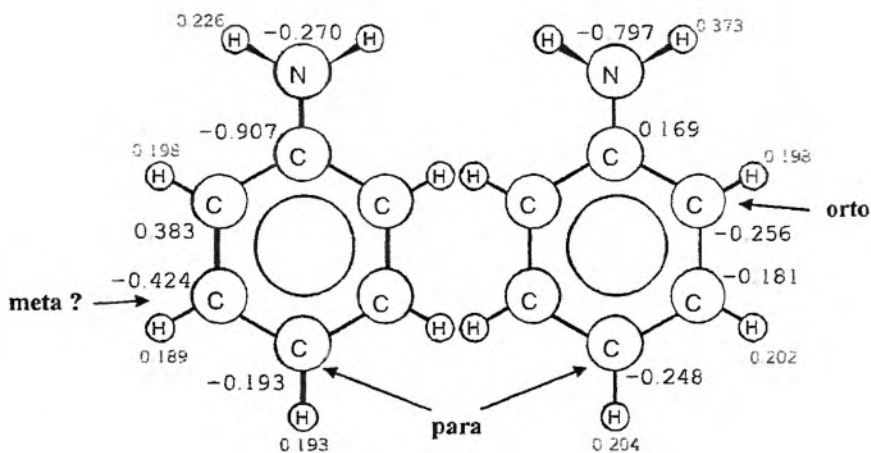
Drugie poważne ograniczenie metody NBO ma charakter czysto techniczny. W wersji pakietu NBO 3.1 maksymalna liczba atomów dla badanego układu nie może przekroczyć 200, natomiast dla wersji pakietu 5.0 ograniczona jest do 1000 atomów.

Warto też podkreślić, że wszystkie przedstawione w pracy wyniki liczbowe dotyczą molekuł izolowanych. Tymczasem obliczone ładunki lub hybrydyzacje

w ciele stałym lub roztworze mogą znacznie odbiegać od prezentowanych. Przykładowo w kryształach azydku wodoru, atom wodoru oddziałuje bezpośrednio aż z sześcioma atomami azotu. Prezentowany w pracy przykład interpretacji pliku wynikowego dotyczył izolowanej pojedynczej cząsteczki wody. Atom tlenu ma hybrydyzację  $sp^3$  – dwa wierzchołki tetraedru obsadzone są przez atomy wodoru związane z tlenem w cząsteczce wody, natomiast dwa pozostałe wierzchołki tetraedru tworzone są wolne pary elektronowe, które potencjalnie mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych z innymi cząsteczkami wody. Także przedstawione na wstępie wyniki obliczeń dla fluorowodoru, okazują się zawyżone, gdy uwzględni się specyfikę badanego układu (np. oddziaływanie z innymi cząsteczkami)<sup>13</sup>.

Tabela 3. Wpływ metody oraz bazy na obliczone ładunki NBO i Mullikena na przykładzie izolowanej cząsteczki aniliny

metoda	ładunki NBO			ładunki Mullikena		
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2
baza	3-21G	6-311++G(df,pd)		3-21G	6-311++G(df,pd)	
<i>para</i> -	-0,31	-0,25	-0,22	-0,28	-0,19	-0,35
<i>meta</i> -	-0,19	-0,18	-0,19	-0,21	-0,43	-0,33
<i>orto</i> -	-0,32	-0,25	-0,23	-0,27	0,38	0,12



Rysunek 5. Porównanie ładunków i efektów kierowania wyznaczonych na podstawie analizy populacyjnej Mullikena (z lewej) oraz analizy NBO (z prawej) dla cząsteczki aniliny. Obliczenia wykonano metodą B3LYP w bazie 6-311++G(df, pd).

<sup>13</sup> Nie jest to *de facto* ograniczenie samej metody NBO, lecz wynika ono z uproszczeń, jakie stosujemy przy opisie układu. Możemy rozpatrywać cząsteczkę izolowaną (np. pojedyncza cząsteczka fluorowodoru), w uśrednionym polu rozpuszczalnika lub otoczoną cząsteczkami rozpuszczalnika (np. kwas fluorowodorowy). Każde z tych podejść wymaga stosowania innych założeń.

Warto odnieść analizę NBO do innych technik obliczeniowych, w szczególności do stosowanej najczęściej analizy populacyjnej Mullikena [6, dodatek S]. W tym przypadku, przy porównywaniu wyników obliczeń NBO dla aniliny, niezależnie od metody obliczeń, obserwowany był efekt kierowania w pozycję *meta* i *orto* wynikły z obecności grupy  $-NH_2$  w cząsteczce, co w pełni odpowiada właściwościom chemicznym aniliny. Metoda NBO dobrze odzwierciedla także wpływ zmiany podstawnika na zmianę gęstości elektronowej wewnątrz pierścienia. Natomiast wyniki obliczeń ładunków Mullikena okazały się niewiarygodne [11] i jednocześnie bardzo czułe zarówno na użytą bazę i metodę (Tabela 3). Obliczone w stosunkowo dużej bazie ładunki Mullikena sugerują, że grupa  $-NH_2$  kieruje przyłączenie podstawników w pozycję *para* i *meta*, co jest oczywiście błędne (Rysunek 5).

Na zakończenie, wartym podkreślenia przy wykonywaniu obliczeń, jest właściwy wybór metody obliczeń i bazy funkcyjnej. Jak pokazuje praktyka, przekonanie, wyrażane jako: „weźmy najlepszą metodę i największą bazę funkcyjną to otrzymamy najlepsze wyniki” może okazać się zwodnicze, a wybór maksymalnej bazy okazuje się często nieopłacalny nie tylko ze względu na ekonomię obliczeń. Zbytne rozbudowywanie bazy, jak także wybór „zbyt dobrej metody” może spowodować, że wyniki przestaną być zbieżne, co widać na przykładzie rachunku zaburzeń M $\ddot{r}$ llera-Plesseta w wysokich rzędach [6, rozdziału 10.3.4]. Ponadto uwzględnienie zbyt dużej liczby orbitali atomowych w analizie NBO może utrudnić właściwą interpretację wyników obliczeń. Przykładowo, w przypadku wykonywania obliczeń dla izolowanej cząsteczki wody metodą Hartree-Focka w trzech bazach 6-31G, 6-311G oraz poszerzonej bazie 6-311++G(df,pd) uwzględnianych jest odpowiednio 13, 19 i 53 naturalnych orbitali atomowych. We wszystkich przypadkach występuje 7 orbitali typu Lewisa (po jednym orbitalu 1s dla dwóch wodorów oraz orbitale 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> dla atomu tlenu) i skupiają one odpowiednio 99,967; 99,943 oraz 99,942% gęstości elektronowej. Resztę stanowią uwzględniane orbitale walencyjne NBO typu nie-Lewisa (nie więcej niż 0,0003%) oraz orbitale rydbergowskie NBO nie więcej niż 0,058%).

## Z FRONTU BADAŃ

Corocznie publikowanych jest ponad 500 artykułów naukowych wykorzystujących założenia teoretyczne NBO. O różnorodności zastosowań, w których jako jedną z metod badawczych, wykorzystuje się metodę NBO świadczy lista bibliografii metody zamieszczona na stronie autorów w sieci Internet [15].

W roku 2000 nagrodę Nobla otrzymali Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid oraz Hideki Shirakawa za odkrycie i prace rozwojowe nad polimerami przewodzącymi. Obecnie w wielu laboratoriach prowadzone są usilne prace teoretyczne i aplikacyjne zmierzające do otrzymania i udoskonalenia świecących polimerów mogących znaleźć zastosowanie we wskaźnikach i kolorowych wyświetlaczach (technika OLED). Dużym osiągnięciem teoretycznym i praktycznym jest także opracowanie

nowej generacji akumulatorów polimerowych, względnie lekkich i cechujących się dużą pojemnością, przeznaczonych głównie do telefonów komórkowych i aparatów cyfrowych. Z drugiej strony analiza NBO stosowana jest przy określaniu międzycząsteczkowych oddziaływań w wielu biofizycznych i biochemicznych procesach. Przykładowo, określenie różnorodnych efektów, za które odpowiedzialne są wiązania wodorowe tworzące się pomiędzy specjalnie zaprojektowanymi cząsteczkami i kwasu DNA, może pomóc przy projektowaniu nowych generacji leków [16].

## PODZIĘKOWANIE

W pracy wykorzystano wyniki obliczeń wykonanych w Poznańskim i Wrocławskim Centrum Superkomputerowym.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1471.
- [2] F. Weinhold, C.R. Landis. *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.*, 2001, **2** (2), 91, także zawarte tam odnośniki.
- [3] Strona w sieci Internet: <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/> wraz z listą cytowań na stronie <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/biblio.htm>
- [4] A.E. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899.
- [5] F. Weinhold, *J. Mol. Struct.*, 1997, **398-399**, 181.
- [6] L. Piela, *Idee Chemii Kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [7] F.A. Cotton, G. Wilkinson. P.L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry* – Third Ed., John Wiley & Sons, INC., rozdz. 3.
- [8] B. Schrader, *Raman/infrared atlas of organic compound* – Second Ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989.
- [9] H. Hart, L.E. Craine, D.J. Hart, *Chemia organiczna – krótki kurs*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999, rozdz. 4.10.
- [10] J. McMurry, *Chemia Organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000, rozdz. 1.
- [11] P.M. Wojciechowski, W. Zierkiewicz, D. Michalska, P. Hobza, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 10900.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [13] Strona w sieci Internet: [http://www.gaussian.com/g\\_ur/k\\_population.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/k_population.htm)

- [14] A.J. Abkowicz-Bieńko, Z. Latajka, D.C. Bieńko, D. Michalska, *Chem. Phys.*, 1999, **250**, 123.
- [15] Lista bibliografii metody NBO na stronie <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/biblio.htm>
- [16] F. Meng, W. Xu, C. Liu, *J. Mol. Struct.*, 2004, **677**, 85.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 listopada 2004

**KARBORANY I METALOKARBORANY**  
**CZEŚĆ II. METALOKARBORANY**  
**CARBORANES AND METALLACARBORANES**  
**PART II. METALLACARBORANES**

**Agnieszka Olejniczak**

*Laboratorium Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej*  
*Centrum Biologii Medycznej PAN*  
*ul. Lodowa 106, 93-232 Łódź*  
*tel. (48-42) 6771237, fax. (48-42) 6771230*  
*e-mail: aolejniczak@cbm.pan.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Nazewnictwo metalokarboranów
2. Metody syntezy metalokarboranów
  - 2.1. Synteza z użyciem anionu *nido*-karboranylowego
  - 2.2. Metoda syntezy metalokarboranów oparta na powiększeniu klasteru liganda karboranylowego
  - 2.3. Metoda syntezy metalokarboranów oparta na zmniejszeniu klasteru liganda karboranylowego
  - 2.4. Metoda syntezy pochodnych metalokarboranów oparta na podstawieniu w klasterze liganda karboranylowego
  - 2.5. Metoda syntezy pochodnych metalokarboranów oparta na termicznym przeniesieniu metalu
3. Ogólne właściwości metalokarboranów
4. Metalokarborany z jednakowymi ligandami karboranyłowymi
5. Zastosowanie metalokarboranów
  - 5.1. Metalokarborany jako katalizatory homogeniczne
  - 5.2. Zastosowanie metalokarboranów do ekstrakcji jonów metali z rozcieńczonych roztworów wodnych
  - 5.3. Potencjalne zastosowania metalokarboranów w medycynie
  - 5.4. Zastosowanie metalokarboranów w nanotechnologii

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Agnieszka Olejniczak**, ukończyła chemię na Uniwersytecie Łódzkim. W 2002 uzyskała tytuł doktora nauk chemicznych. Obecnie jest adiunktem w Centrum Biologii Medycznej PAN, w Pracowni Wirusologii Molekularnej i Chemii Biologicznej.

Zainteresowania naukowe łączące chemię biologiczną i nieorganiczną, związane są z badaniami nad metodami syntezy, właściwościami fizykochemicznymi i biochemicznymi kwasów nukleinowych i ich komponentów modyfikowanych klasterami boru oraz ich zastosowaniami.



## ABSTRACT

Metallacarboranes are cluster compounds that incorporate metal atoms and hydrides of carbon and boron in their polyhedral skeleton. A large number of metals such as Sc, Cr, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mn, Ru, Pd, Yb, Ta, Pt, Au have been incorporated as cluster vertices.

The chemistry of metallacarboranes originated with observation that the open face of dicarbollide ion ( $C_2B_9H_{11}^{2-}$ ) is very similar to the cyclopentadienyl ligand ( $Cp^-$ ) and can form metallacarboranes in the same way as  $Cp^-$  forms sandwich type complexes.

Metallacarboranes are stable, colored crystalline solids that are soluble in organic solvents and well survive exposure to air. Many of them undergo reversible chemical or electrochemical oxidation and reduction. Metal-carborane complexes find an increasing number of applications in catalysis, siloxane-linked polymers, solvent extraction of radionuclides from nuclear waste, materials for nonlinear optics, medicinal diagnosis and treatment, and others.

Keywords: boron, metallacarboranes, metal complexes

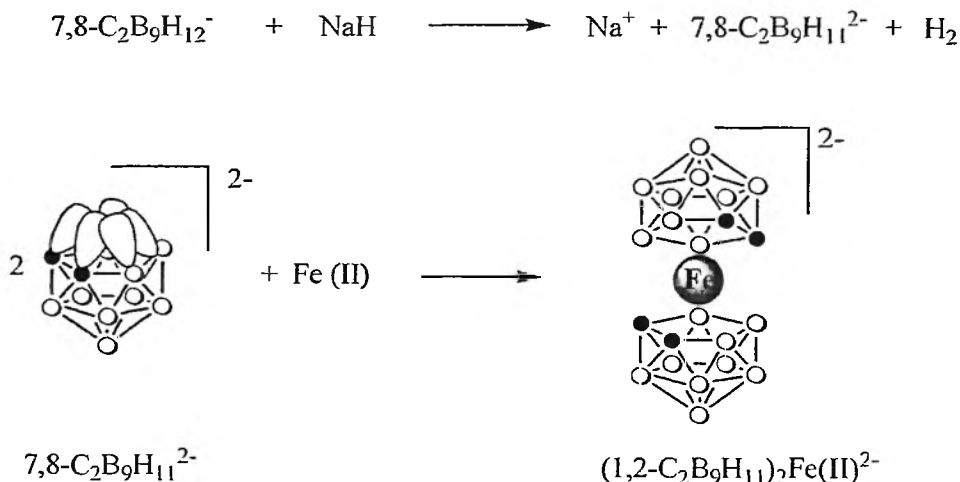
Słowa kluczowe: bor, metalokarborany, kompleksy metali

---

## WPROWADZENIE

Metalokarborany stanowią rozległą rodzinę kompleksów karboranów i metali. W ich skład mogą wchodzić, pełniące rolę ligandów, różnego typu karborany oraz jony wielu metali [1–8].

Chemia metalokarboranów ma swój początek w obserwacji, że jon  $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$  z sześcioma zdelokalizowanymi elektronami rozmieszczonymi na orbitalach  $\pi$  pentagonalnej, otwartej powierzchni utworzonej przez dwa atomy węgla i trzy atomy boru, jest podobny do liganda cyklopentadienyłowego  $\{[C_5H_5]^-$ ,  $Cp^-$   $\}$  [9]. Analogia ta nasunęła przypuszczenie, że można go wykorzystać do syntezy połączeń analogicznych do ferrocenu, tym bardziej, że właściwości dianionu karboranyłowego takie jak dwuujemny ładunek, sposób ułożenia orbitali frontalnych, obecność heteroatomu jakim jest bor czynią go lepszym ligandem niż ligand  $Cp^-$ . Przypuszczenie to zostało potwierdzone eksperymentalnie poprzez syntezę metalokarboranu  $\{Fe(II)[(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$  w wyniku reakcji dianionu karboranyłowego  $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$  z chlorkiem żelaza (II). Syntezę tego połączenia przeprowadzono analogicznie do syntezy ferrocenu (Rys. 1) [10].

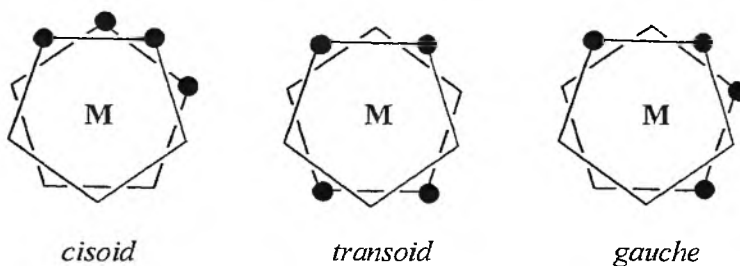


Rysunek 1. Synteza pierwszego metalokarboranu: [(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-żelazo-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)anu (-2),  $\{Fe(II)[(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$

Zastosowanie liganda cyklopentadienyłowego  $[C_5H_5]^-$  w połączeniu z ligandem karboranyłowym  $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$  w reakcji z chlorkiem żelaza (II) prowadzi do otrzymania metalokarboranu  $[(C_5H_5)-Fe(II)-(1,2-C_2B_9H_{11})]^-$  z dwoma różnymi ligandami [11].

## 1. NAZEWNICTWO METALOKARBORANÓW

Nazewnictwo metalokarboranów oparte jest na nazewnictwie boranów i karboranów. Struktura *closo* oznacza formę zamkniętą, *nido* określa wielościan pozbawiony jednego wierzchołka. Pojęcie *commo* odnosi się tylko do kompleksów metalokarboranów, w których jeden wierzchołek (zazwyczaj atom metalu) jest wspólnym wierzchołkiem dla dwóch ligandów karboranylowych. Jest to dodatkowa informacja, że metalokarboran powstał z form *nido* odpowiednich karboranów [12]. Dla przykładu w metalokarboranie typu bis(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-*commo*-3,3'-kobaltanu (III) (-1), jon kobaltu stanowi wspólny wierzchołek (3,3') dla dwóch *nido* karboranów  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ . Alternatywnie można używać nazwy rozwiniętej: (1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)an (-1), nazwy skróconej: bis(1,2-dikarbolido)kobaltan (III) lub wzoru sumarycznego:  $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ . Dodatkowym określeniem może być podanie wzajemnego położenia ligandów karbolidowych w bis(dikarbolidowych) kompleksach, mogących występować w konfiguracji: *cis*, *trans*, *gauche* (Rys. 2) [13].



Rysunek 2. Wzajemne położenie ligandów dikarbolidowych w metalokarboranach typu  $[M(C_2B_9H_{11})_2]^{n-}$  o różnych konformacjach

W nomenklaturze boranów i karboranów można spotkać także określenie *conjuncto* oznaczające połączone ze sobą klatraty o strukturze otwartej lub zamkniętej.

Wiele metalokarboranów występuje w formie anionu, któremu towarzyszy odpowiedni kation, w nazwach metalokarboranów spotykanych w literaturze, przeciwjon jest jednak najczęściej pomijany.

## 2. METODY SYNTEZY METALOKARBORANÓW

Spośród wielu znanych obecnie metod otrzymywania metalokarboranów, niżej podano pięć podstawowych. Metody te pozwalają na otrzymanie metalokarboranów różniących się tak jonem metalu jak i rodzajem ligandów oraz podstawników w ligandach tworząc liczną i urozmaiconą rodzinę związków, do której wciąż przybywa nowych przedstawicieli.

### 2.1. SYNTEZA Z UŻYCIEM ANIONU *nido*-KARBORANYLOWEGO

Przykładem metody syntezy metalokarboranów z wykorzystaniem *nido*-karboranów w warunkach bezwodnych jest wspomniana już wcześniej reakcja dianionu  $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$  z bezwodnym chlorkiem żelaza (II) zastosowana w syntezie pierwszego metalokarboranu  $\{Fe(II)[(1,2-C_2B_9H_{11})_2]\}^{2-}$  (Rys. 1) [14]. Synteza prowadzona jest w bezwodnym rozpuszczalniku takim jak tetrahydrofuran lub eter dietylowy, w atmosferze gazu obojętnego. Metoda ta, po wprowadzeniu szeregu modyfikacji została wykorzystana do otrzymania wielu dwunastowierzchołkowych monometalokarboranów.

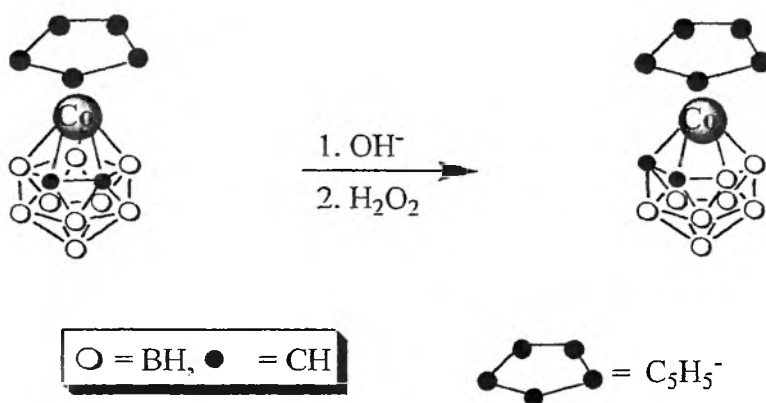
Metalokarborany mogą być również syntezowane z wysoką wydajnością z wykorzystaniem monoanionu *nido*- $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$  i soli metalu w wodnym roztworze mocnej zasady. Pod wpływem zasady monoanion przekształca się w dianion *nido*- $[7,8-C_2B_9H_{12}]^{2-}$  co umożliwia wbudowanie jonu metalu i utworzenie struktury dikarbolidowej metalokarboranu. Metoda syntezy w roztworach wodnych stosowana jest również do otrzymywania mniejszych monometalokarboranów takich jak np.  $[M(C_2B_7H_9)_3]^{n-4}$ , gdzie n jest wartościąowości metalu [14].

### 2.2. METODA SYNTEZY METALOKARBORANÓW OPARTA NA POWIĘKSZENIU KLASTERU LIGANDA KARBORANYLOWEGO

Synteza metalokarboranów na drodze powiększania klatki karboranu została opisana po raz pierwszy w 1970 roku [15]. Metoda ta polega na redukcji *closo*-karboranu za pomocą silnego odczynnika redukującego takiego jak metale alkaliczne a następnie reakcji ze związkiem zawierającym odpowiedni metal tworzący kompleks [12]. W efekcie ligand karboranylowy metalokarboranu zawiera o jeden wierzchołek więcej niż karboran użyty jako substrat. Jest to ogólna metoda syntezy metalokarboranów. Metodą tą mogą być otrzymywane również metalokarborany zawierające więcej niż jeden atom metalu np. [dicyklopentadienylo-dikobalt-(1,7-dikarba-*closo*-oktaboranylo)]an (8)  $[(C_5H_5)_2 Co_2(I)-C_2B_6H_8]$  [15].

### 2.3. METODA SYNTEZY METALOKARBORANÓW OPARTA NA ZMNIEJSZENIU KLASTERU LIGANDA KARBORANYLOWEGO

Metoda syntezy metalokarboranów oparta na zmniejszeniu klatki karboranu polega na usunięciu atomu boru z klasteru karboranylowego wchodzącego w skład metalokarboranu a następnie przekształceniu uzyskanego *nido*-metalokarboranu w formę *closo* na drodze utlenienia (Rys. 3) [12]. Ligand karboranylowy wchodzący w skład nowego metalokarboranu posiada mniej wierzchołków aniżeli metalokarboran będący substratem w tej reakcji.



Rysunek 3. Synteza metalokarboranu metodą zmniejszania klastru liganda karboranylowego na przykładzie syntezy [cyklopentadienylo-3-kobalt-(2,4-dikarba-*closo*-dekaboranylo)]anu [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-3-Co(I)-2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>]

#### 2.4. METODA SYNTEZY POCHODNYCH METALOKARBORANÓW OPARTA NA PODSTAWIENIU W KLASTERZE LIGANDA KARBORANYLOWEGO

Metoda otrzymywania metalokarboranów oparta na podstawieniu w klastrze liganda karboranylowego jest modyfikacją metody opartej na zmniejszaniu klastru i pozwala na otrzymanie polimetalokarboranów z monometalokarboranów [12]. Metoda ta jest stosowana często do syntezy metalokarboranów zawierających dwa podobne lub różne jony metalu. Jako przykład można podać syntezę [dicyklopentadienylo-4,5-dikobalt-(1,8-dikarba-undekaboranylo)]anu [16].

#### 2.5. METODA SYNTEZY POCHODNYCH METALOKARBORANÓW OPARTA NA TERMICZNYM PRZENIESIENIU METALU

Metoda oparta na termicznym przeniesieniu metalu na drodze pirolizy stosowana jest w syntezie dimetalokarboranów, przy czym otrzymany metalokarboran posiada o jeden wierzchołek więcej w porównaniu z substratem użytym do reakcji [17]. Jako przykład podać można syntezę [dicyklopentadienylo-dikobalt-(2,4-dikarba-dekaboranylo)]anu [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>-2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] z wykorzystaniem jako związku wyjściowego [cyklopentadienylo-3-kobalt-(2,4-dikarba-*closo*-dekaboranylo)]anu [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-3-Co(I)-2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>]. W wyniku ogrzewania substratu w próżni, temperaturze 350°C lub w roztworze heksadekanu, w temperaturze 145°C otrzymano pożądany produkt (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>-2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> jako mieszaninę pięciu izomerów [17].

### 3. OGÓLNE WŁAŚCIWOŚCI METALOKARBORANÓW

Metalokarborany są zazwyczaj związkami krystalicznymi, charakteryzującymi się stosunkowo wysokimi temperaturami topnienia, dobrze rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych, trwałymi w warunkach atmosferycznych [18]. Obniżona trwałość niektórych metalokarboranów spowodowana jest najczęściej obecnością przyłączonych do liganda karboranylowego podstawników o właściwościach destabilizujących związek i nie wynika z podstawowej struktury samego klasteru metalokarboranu. Związki te, podobnie jak karborany, stanowią niezwykle rozległą rodzinę różniąc się rodzajem jonu (jonów) metalu, budową i charakterem ligandów karboranylowych oraz ilością i rodzajem podstawników związanych z atomami boru lub węgla klatki karboranylowej. W skład metalokarboranów mogą wchodzić jony takich metali jak: Sc, Cr, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ta, Hf, Pt i inne (z wyjątkiem tych najbardziej elektrojennych i elektrododatnich). Oprócz jonu głównego, który łączy dwa ligandy, w strukturę metalokarboranu mogą być zaangażowane inne heteroatomy np. łączące właściwy metalokarboran z podstawnikiem o charakterze organicznym lub nieorganicznym [18]. Ligandami mogą być karborany od cztero do czternastowierzchołkowych, tak o strukturze *nido* jak i *arachno* [18]. Ligandy w metalokarboranie mogą przyjmować różne położenie względem siebie (Rys. 2).

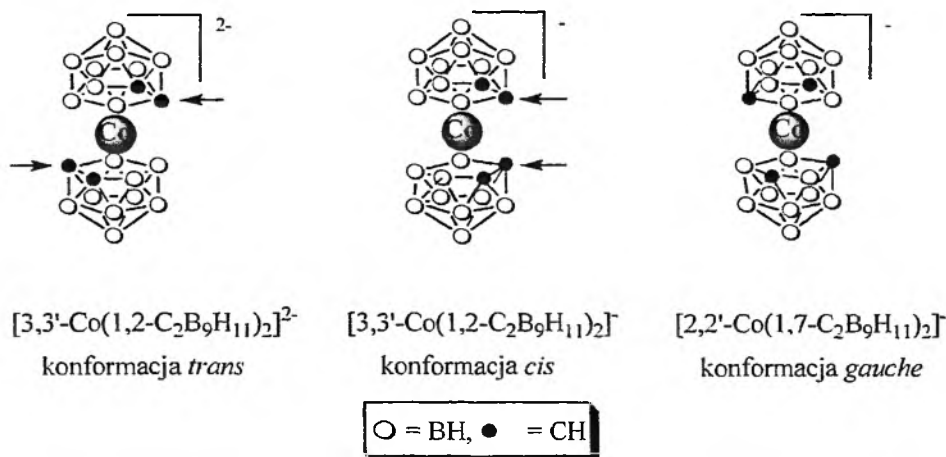
Większość znanych i opisanych metalokarboranów zawiera jako ligandy karborany typu:  $C_2B_3$ ,  $C_2B_4$  lub  $C_2B_9$  ( $2,3-R_2C_2H_3^{4+}$ ,  $2,4-R_2C_2B_3H_3^{4+}$ ,  $2,3-R_2C_2B_3H_5^{2-}$ ,  $2,3-R_2C_2B_4H_4^{2-}$ ,  $2,4-R_2C_2B_4H_4^{2-}$ ,  $7,8-R_2C_2B_9H_9^{2-}$ ,  $7,9-R_2C_2B_9H_9^{2-}$  gdzie R=H, alkil, aryl, SiH, SiMe<sub>3</sub>), które pełnią funkcję 6-elektronowych donatorów dla jonu metalu lub metali. Planarna struktura  $R_2C_2B_3H_5^{4+}$  i  $R_2C_2B_3H_3^{4+}$  wiążąca odpowiednio jeden lub dwa atomy metalu, generuje sześciowierzchołkowy klaster *nido*- $MC_2B_3$ , wykorzystywany do utworzenia wielopoziomowego kompleksu kanapkowego *closo*- $M_2C_2B_3$  [19]. Koordynacja ligandów dikarbolidowych 7,8- i 7,9- $R_2C_2B_9H_9^{2-}$  generuje dwudziestościenny klaster *closo*- $MC_2B_9$ .

Ze wszystkich znanych metalokarboranów najbardziej popularne są te zbudowane z jednakowych ligandów karboranylowych. Najczęściej są to duże dwudziestościenne ligandy typu  $C_2B_{10}$ , zawierające w swojej strukturze jon kobaltu.

### 4. METALOKARBORANY Z JEDNAKOWYMI LIGANDAMI KARBORANYLOWYMI

Przykładem metalokarboranów z jednakowymi ligandami są metalokarborany zawierające jon kobaltu (Rys. 4). Bis(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-*commo*-3,3'-kobaltan (III)  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  otrzymywany jest najczęściej metodą z użyciem anionu *nido*-karboranylowego. Zazwyczaj dianion generowany jest w reakcji monoanionu *nido*-[7,8- $C_2B_9H_{12}^-$ ] z wodorotlenkiem sodu w roztworze wodnym lub z wykorzystaniem wodoroku sodu w tetrahydrofuranie [9, 11]. Deprotonowanie monoanionu

przeprowadzić można także używając *n*-butylolitu w tetrahydrofuranie [20]. Struktura związku została określona dla jego soli trietyloamoniowej  $[(Et_3NH)^+ Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$  [21].



Rysunek 4. Struktura bis(1,2-dikarba-*nido*-undekaborano-*commo*-3,3'-kobaltanu (III)  
 $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$

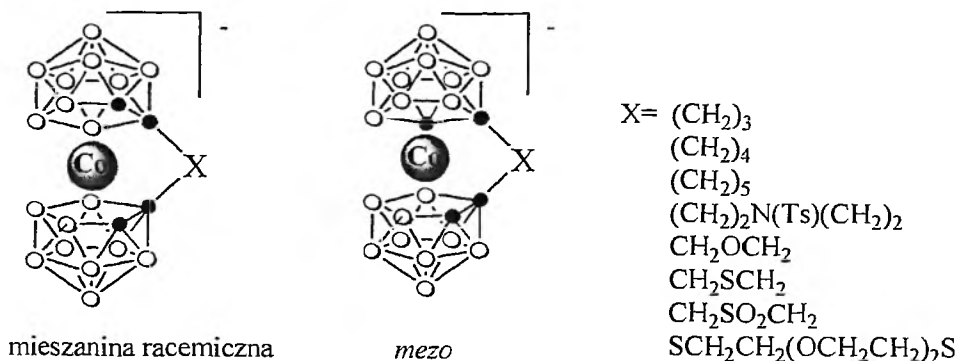
Bis(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-*commo*-3,3'-kobaltan (III) składa się z dwóch ligandów karboranylowych  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$  rozmieszczonych względem siebie prawie równolegle; kąt dwuścienny między płaszczyznami utworzonymi przez dwa atomy węgla i trzy atomy boru otwartej części klasteru obydwu ligandów  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$  wynosi 3,7°. Jon  $Co^{3+}$  jest prawie równo oddalony od tych płaszczyzn i znajduje się w odległości 1,466 Å i 1,476 Å. Dwa ligandy karboranylowe  $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$  mogą obracać się względem siebie o 37° co umożliwia przyjmowanie przez nie orientacji naprzemianległej [22].

Metalokarboran  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  wykazuje właściwości diamagnetyczne, jest także aktywny elektrochemicznie ulegając jednoelektronowemu procesowi utlenienia-redukcji [22]. W reakcji z równoważnikiem cezu lub amalgamatem sodu w 1,2-dimetoksyetanie, monoanion  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  ulega przekształceniu w dianion  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$  w wyniku redukcji kobaltu trójwartościowego do dwuwartościowego. Powstała struktura jest kompleksem wykazującym właściwości paramagnetyczne, o *trans*-konformacji ligandów. Dianion  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$  można przekształcić ponownie w wyjściowy monoanion  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  [22–25].

Unikalne właściwości metalokarboranów sprawiają, że kompleksy typu  $[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  tworzą rozpuszczalne sole w rozpuszczalnikach organicznych z wieloma anionami tak nieorganicznymi jak i organicznymi. Właściwość ta umożliwia ekstrakcję jonów szeregu metali oraz zasad organicznych z bardzo rozcieńczonych roztworów wodnych i znajduje zastosowanie w praktyce. Znane są sole metalokarbo-

ranu  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  z takimi przeciwjonami jak:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  [26],  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  [27, 28], kationy alkiloamoniowe ( $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Me}_3\text{NH}^+$ ) [29], pirydyniowe, metanoamoniowe, etyleno-1,2-diamoniowe [28], jak również aminokwasy (L-arginina, L-ornityna, L-lizyna, glicyna, L-walina, L-leucyna) [27].

Metalokarboran  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  tworzy liczne pochodne z podstawnikami przyłączonymi do atomów węgla. Synteza takich pochodnych polega na wcześniejszym otrzymaniu odpowiednio podstawionych *closo*- $[1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$  karboranów, przekształceniu ich w monoanion *nido*- $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ , a następnie dianion *nido*- $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$  i reakcji z chlorkiem kobaltu (II). W przypadku zastosowania jako substratów dwóch karboranów, różniących się podstawnikami przyłączonymi do atomu węgla, otrzymuje się metalokarboran w postaci mieszaniny dwóch izomerów geometrycznych: mieszanina racemiczna i forma *mezo*. Ta sama metoda syntezy została wykorzystana przez Hawthorne do otrzymania metalokarboranów z podstawnikami łączącymi atomy węgla obu ligandów dikarboranylowych i tworzącymi struktury cykliczne (Rys. 5) [30].



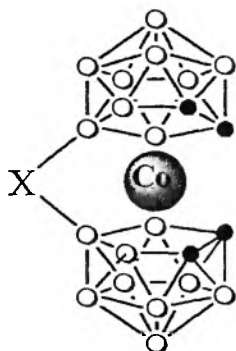
Rysunek 5. Cykliczne pochodne (1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)anu  $(-1)$   $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  z podstawnikami przyłączonymi do atomów węgla

Reakcje wprowadzania podstawników przyłączonych do atomów boru metalokarboranu  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  są znacznie lepiej poznane niż metody wprowadzania podstawników przyłączonych do atomów węgla. Do atomów boru klatki karboranylowej można w łatwy sposób przyłączyć m.in. atomy chloru, bromu, jodu. Reakcja  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  z bromem, w metanolu jako rozpuszczalniku, w zależności od ilości użytego bromu, prowadzi do powstania mono- lub dibromopochodnej, odpowiednio  $[8\text{-Br}\text{-}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{-}3,3'\text{-Co(III)}\text{-}(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  lub  $[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$  [31]. Reakcja w obecności znacznego nadmiaru bromu we wrzącym kwasie octowym prowadzi do przyłączenia sześciu atomów bromu  $[8,8',9,9',12,12'\text{-Br}_6\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2]^-$  [9, 26]. Ligandy dikarboranylowe w di- i heksahalogenopochodnych przyjmują konformację *trans*.



Stabilność chemiczna halogenopochodnych metalokarboranu  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  wzrasta znacznie w porównaniu do związku niepodstawionego, przy czym heksahalogenopochodne są trwalsze niż dihalogenopochodne. Heksachloro- i heksabromopochodne związku  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  wytrzymują kontakt z 10M kwasem azotowym przez wiele tygodni bez zmiany struktury, podczas gdy związek niepodstawiony ulega degradacji pod wpływem 5M kwasu azotowego w krótkim okresie czasu [27].

Znane są pochodne zawierające podstawniki łączące atomy boru dwóch ligandów karbolidowych podobnie jak w przypadku wspomnianych wyżej pochodnych zawierających ligandy związane z atomami węgla (Rys. 6) [22].



$\text{X} = \text{I}$

OMe

SMe

$\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$

SPh

SeMe

TeMe

$\text{NH}_2$

$\text{NMe}_2$

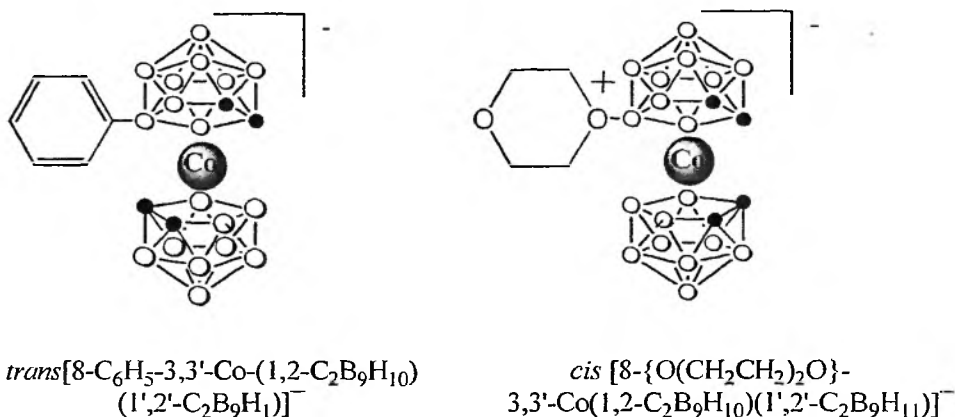
$\text{PMe}_2$

Rysunki 6. Przykłady cyklicznych pochodnych (1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)anu (-1)  $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  z podstawnikami przyłączonymi do atomów boru

Możliwość tworzenia 8,8'-połączonych pochodnych cyklicznych jest jedną z charakterystycznych właściwości metalokarboranów. Mechanizm tych reakcji określany jest jako podstawienie nukleofilowe indukowane elektrofilem (ang. *Electrophile Induced Nucleophilic Substitution*, EINS) i obejmuje następujące etapy: 1) usunięcie atomu wodoru z wierzchołka B-H o największej gęstości elektronowej za pomocą elektrofila, 2) natychmiastowe wypełnienie powstałej luki przez cząsteczkę będącą najsilniejszym w środowisku reakcji nukleofilem [32–34]. Otrzymano także pochodne metalokarboranów, w których podstawniki takie jak grupa tiometylowa, tioetylowa lub tiobutyłowa łączą atom węgla jednego liganda z atomem boru drugiego liganda [35].

Obecność podstawników przyłączonych do atomów boru lub węgla wpływa na konformację ligandów karboranylowych w metalokarboranie. Konformacja ligandów zależy zasadniczo od wpływu podstawnika na rozkład gęstości elektronowej w ligandzie i oddziaływania elektrostatyczne między podstawnikami a elementami struktury metalokarboranu. Dla przykładu, przyciąganie elektrostatyczne między wierzchoł-

kiem C–H niepodstawionego liganda w 8-fenylo-(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)an (-1)  $[8-C_6H_5-(1,2-C_2B_9H_{10})-3,3'-Co-(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$  wykazującym częściowy ładunek dodatni, a pierścieniem fenylowym wykazującym częściowy ładunek ujemny, przyłączonym do najbardziej ujemnego atomu boru [B(8)] drugiego liganda, powoduje przyjęcie przez cząsteczkę  $[8-C_6H_5-(1,2-C_2B_9H_{10})-3,3'-Co-(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$  konformacji *trans*. Przeciwnie, odpychanie elektrostatyczne między wierzchołkiem C–H niepodstawionego liganda w 8-dioksano-(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)anu (-1)  $[8-\{O(CH_2CH_2)_2O\}-(1,2-C_2B_9H_{10})-3,3'-Co-(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$  wykazującym częściowy ładunek dodatni, a dodatnio naładowanym oksoniowym atomem tlenu podstawnika dioksanowego powoduje przyjęcie przez cząsteczkę  $[8\{O(CH_2CH_2)_2O\}-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$  konformacji *cis* (Rys. 7).



Rysunki 7. Konformacja *trans*-8-fenylo-(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)anu (-1)  $[8-C_6H_5-(1,2-C_2B_9H_{10})-3,3'-Co-(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$  oraz *cis*-8-dioksano-(1,2-dikarba-*closo*-undekaborano)-3,3'-kobalt-(1',2'-dikarba-*closo*-undekaborano)anu (-1)  $[8-\{O(CH_2CH_2)_2O\}-(1,2-C_2B_9H_{10})-3,3'-Co-(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$

## 5. ZASTOSOWANIA METALOKARBORANÓW

Metalokarborany znajdują wiele zastosowań. Możliwości aplikacyjne tych związków są ogromne i różnorodne, obejmują min. takie dziedziny jak nowe materiały, katalizatory homogeniczne, mikroelektronika i optyka nieliniowa, biologia, medycyna i inne. Głównymi atrybutami metalokarboranów jest ich wysoka stabilność termiczna i chemiczna, znakomita rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach organicznych, możliwość precyzyjnego dostrajania właściwości cząsteczki za pomocą zmian rodzaju jonu metalu, ligandów karboranowych i podstawników do nich przyłączonych [18]. Przewiduje się, że w zależności od izotopu metalu metalokarborany mogą znaleźć zastosowanie w różnych rodzajach radioterapii związanych z emisją promieniowania alfa, beta, gamma czy też promieniowaniem Augera [36, 37].

### 5.1. METALOKARBORANY JAKO KATALIZATORY HOMOGENICZNE

Zastosowanie metalokarboranów jako katalizatorów homogenicznych zostało opisane po raz pierwszy przez Hawthorne i wsp. w roku 1988 [38]. Metalokarboran 3,1,2-H(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(III)(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) okazał się doskonałym katalizatorem reakcji uwodornienia i siliłowania nienasyconych węglowodorów. Aktywność katalityczna tego połączenia wynika z faktu, iż jest ono równowagową mieszaniną 16-elektronowego tautomeru *exo-nido*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(I)-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub> zawierającego znajdujący się poza klastrem, wyeksponowany, jednowartościowy jon rodu oraz tautomeru 3,1,2-H(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(III)(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) zawierającego trójwartościowy jon rodu [18].

Innym przykładem zastosowania metalokarboranów jako katalizatorów homogenicznych są kompleksy typu Cp(R)M(IV)(η<sup>5</sup>-R'<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>) (Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), które znalazły zastosowanie w reakcji polimeryzacji olefin katalizowanej metalocenami [39]. Małe metalokarbortany np. L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ti(Et<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) (X=Cl, alkil; L<sub>2</sub>=2PR<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>; R=fenyl lub alkil) wykazują zdolność katalizowania polimeryzacji olefin i alkinów [40].

### 5.2. ZASTOSOWANIE METALOKARBORANÓW DO EKSTRAKCJI JONÓW METALI Z ROZCIENIONYCH ROZTWORÓW WODNYCH

Znakomita rozpuszczalność soli szeregu monoanionów metaloboranylowych w rozpuszczalnikach organicznych umożliwia wykorzystanie związków tego typu do ekstrakcji kationów z układów wodnych. Wspomniana cecha metalokarboranów wynika z lipofilowych właściwości klastru karboranylowego będącego skutkiem wodorkowego charakteru atomów wodoru grup B-H. Charakter wodorkowy atomów wodoru w związkach tego typu jest wynikiem delokalizacji ujemnego ładunku w obrębie klastru i jest szczególnie silny w anionach typu M(III)[(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [41].

Dla przykładu, po zmieszaniu 0,5M roztworu wodnego soli sodowej Na<sup>+</sup>[Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> z równą objętością eteru dietylowego, następuje całkowite przejście Na<sup>+</sup>[Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> do warstwy eterowej. Ta właściwość, w połączeniu ze stabilnością termiczną i chemiczną, włączając odporność na stężone kwasy i zasady oraz wyjątkową odporność na promieniowanie jonizujące, pozwoliła na wykorzystanie monoanionu [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> i jego pochodnych do ekstrakcji nuklidów promieniotwórczych z odpadów nuklearnych. Metalokarbortany tego typu znajdują również zastosowanie do budowy elementów czujników do wykrywania takich metali jak Cs<sup>+</sup> i Sr<sup>+</sup> w mleku, płynach ustrojowych i innych [41–43].

### 5.3. POTENCJALNE ZASTOSOWANIA METALOKARBORANÓW W MEDYCYNIE

Potencjalne zastosowania metalokarbortanów w medycynie ułatwia ich trwałość chemiczna i wyróżniający się „nieorganiczny charakter” sprawiający, że są one sto-

sunkowo trwałe metabolicznie w organizmie ssaków. Już w roku 1981 zbadano cytotoxiczność i właściwości farmakokinetyczne soli potasowej  $K^+[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  jako potencjalnego leku przeciwnowotworowego. Oznaczono także toksyczność pochodnej  $H^+[Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  i jej mutagenność wykorzystując jako model bakterie *Salmonella typhimurium* i muszki owocowej *Drosophila melanogaster*.

Dziedzinami medycyny, w których metalokarborany mogą znaleźć zastosowania praktyczne są m.in. radioimmunoterapia i radioimmunodiagnostyka. Kompleksy radiometali z odczynnikami kompleksującymi takimi jak EDTA są już obecnie stosowane w praktyce klinicznej jako radiofarmaceutyki, jednak trwałość tych kompleksów jest niższa niż trwałość metalokarboranów. Stwierdzono, że pochodna metalokarboranu  $[^{57}Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  zawierająca ligandy karboranylowe połączone ze sobą mostkiem alkilowym między atomami węgla 1 i 1' (związek oznaczany jako „Venus flytrap”, VFT) i promieniotwórczy izotop kobaltu  $^{57}Co$  wiąże się do przeciwciała monoklonalnego T84.66, rozpoznającego niektóre rodzaje komórek nowotworowych [44]. Późniejsze badania wykazały, że układ  $^{57}Co$ -VFT-T84.66 ma zdolność akumulowania się w tkance nowotworowej natomiast jego stężenie w wątrobie jest niskie [45, 46]. Badania te sugerują, że kompleksy VFT z izotopem  $^{57}Co$  jak również innymi nuklidami promieniotwórczymi takimi jak  $^{90}Y$ ,  $^{67}Cu$ ,  $^{99}Tc$ ,  $^{105}Rh$  i  $^{186}Re$  mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w radioimmunodetekcji lub/i radioimmunoterapii nowotworów.

Wykazano również, że metalokarborany typu  $[CpFe(III)(MeC_3B_7H_9)]^+$  i obojętne  $CpFe(II)(MeC_3B_7H_9)$  zawierające monoanion  $[MeC_3B_7H_9]^-$  oraz ligand cyklopentadienylowy są efektywnymi czynnikami cytotoksycznymi dla wielu rodzajów nowotworów włączając białaczkę limfoidalną L-1210, ludzki rak macicy HeLa-S<sup>3</sup>, jak również oskrzelopochodny rak płuc MB-9812. Podobne rezultaty uzyskano w testach przeprowadzonych z wykorzystaniem kompleksów małych karboranów i cyklopentadienu, typu  $CpCl_2M[Et_2C_2B_4H_4]$  z jonami metali takich jak Ta, Fe, Co, Mo, Nb i W [47]. Wykazano, że związki te są efektywnymi czynnikami cytotoksycznymi w stosunku do komórek mysiej białaczki limfoidalnej 1210, leukemii, ludzkiego raka macicy HeLa-S<sup>3</sup> i czerniaka Sk-2 na skutek hamowania metabolizmu kwasów nukleinowych, szczególnie DNA i syntezy zasad purynowych. Stwierdzono, że kompleksy tantalu wykazują większą skuteczność przeciwnowotworową niż używane standardowo leki kliniczne w stosunku do pewnych linii komórkowych raka piersi i glejaka [47].

#### 5.4. ZASTOSOWANIE METALOKARBORANÓW W NANOTECHNOLOGII

Duże metalokarborany (zbudowane z ligandów 7,8-dikarbolidowych) mogą być podstawą konstrukcji „nanomaszyn”, wykorzystując zjawisko wewnątrzcząsteczkowej konwersji ligandów karbolidowych w wyniku zmiany konfiguracji *trans* ligandów na konfigurację *cis* w wyniku zmiany stopnia utlenienia jonu metalu wchodzącego w skład struktury metalokarboranu. Tego typu zjawisko opisane zostało po raz

pierwszy dla metalokarboranów zawierających jon niklu. Ruch drgający oraz obrotowy ligandów wzbudzany jest elektrochemicznie, za pomocą reakcji redoks lub fotochemicznie. [48]. Innym przykładem potencjalnych zastosowań metalokarboranów w nanotechnologii może być wykorzystanie do budowy struktur supramolekularnych o zdefiniowanej topologii metalokarboranów, zawierających jako ligandy małe karborany [1, 3].

## PODSUMOWANIE

Metalokarborany za wyjątkiem kilku przypadków są stabilnymi, barwnymi ciałami stałymi, rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych, trwałymi w warunkach atmosferycznych. Związki te charakteryzują się zróżnicowanym potencjałem utleniająco-redukującym, ze względu na różne potencjały redoks metali wchodzących w skład metalokarboranów.

Właściwości kompleksu karboranu i jonu metalu można zmieniać, w zależności od potrzeby przez zmianę rodzaju jonu, ligandów karboranylowych (wykorzystując małe karborany typu  $C_2B_3$ ,  $C_2B_4$  jak również duże  $C_2B_9$ ), podstawników przyłączonych do atomów węgla lub boru.

Zakres aktualnych i potencjalnych zastosowań metalokarboranów jest szeroki i obejmuje takie dziedziny jak biologia, medycyna, ochrona środowiska, procesy przemysłowe, nowe materiały do nanotechnologii, mikroelektroniki i optyki. Dzięki temu chemia metalokarboranów jest dziedziną intensywnie i szybko się rozwijającą.

## PODZIĘKOWANIA

Praca przygotowana częściowo w ramach projektu PBZ-KBN-059/T09/08.

Doc. dr. hab. Zbigniewowi Leśnikowskiemu dziękuje za dyskusję i pomoc w przygotowaniu do druku niniejszego artykułu.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.N. Grimes, *J. Chem. Educ.*, 2004, **81**, 657.
- [2] N.S. Hosmane, J.A. Maguire, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **22**, 3989.
- [3] R.N. Grimes, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2002, **67**, 728.
- [4] A.K. Saxena, N.S. Hosmane, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1081.
- [5] R.N. Grimes, *Transition Metal metallocarboranes in Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1995, vol. 1, C.E. Housecroft, Ed., Pergamon, New York, 373-430.
- [6] N.S. Hosmane, J. . Maguire, *Recent Advances in the Chemistry of Main Group Heterocarboranes*, [w:] *Advances in Boron and the Boranes*, J.F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, Eds., VCE, 1987, 297.
- [7] V. Bregadze, V.T. Kampel, N.N. Godovikov, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **157**, C1-C2.

- [8] M.F. Hawthorne, D.C. Young, T.D. Andrews, D.V. Howe, R.L. Pilling, A.D. Pitts, M. Reintjes, L.F. Warren Jr., P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 879.
- [9] M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garrett, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 862.
- [10] M.F. Hawthorne, P.A. Wegner, R.C. Stafford, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1675.
- [11] M.F. Hawthorne, T.D. Andrews, *Chem. Commun.*, 1965, 443.
- [12] K.P. Callahan, M.F. Hawthorne, *Ten Years of Metallacarborane*, John Wiley and Sons, INC, New York, 1975, 145.
- [13] I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **614**, 27.
- [14] T.A. George, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5475.
- [15] G.B. Dunks, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7213.
- [16] D.F. Dustin, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 3462.
- [17] W.J. Evans, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 301.
- [18] R.N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **200**, 773.
- [19] R.N. Grimes, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 251.
- [20] T.E. Paxson, M.K. Kaloustian, G.M. Tom, R.J. Wiersema, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4882.
- [21] L. Borodinsky, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1686.
- [22] I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, **64**, 783.
- [23] C.J. Jones, J.N. Francis, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8391.
- [24] C.J. Jones, J.N. Francis, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7633.
- [25] R.M. Chamberlin, B.L. Scott, M.M. Melo, K.D. Abney, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 809.
- [26] J.C. Fanning, L.A. Huff, W.A. Smith, A.S. Terrell, L. Yasinsac, L.J. Todd, S.A. Jasper Jr., D.J. McCabe, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2893.
- [27] J. Plešek, K. Baše, F. Mareš, F. Hanousek, B. Štibr, S. Heřmanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1984, **49**, 2776.
- [28] Z. Xie, T. Jelínek, R. Bau, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1907.
- [29] X. Yang, W.A. King, M. Sabat, T.J. Marks, *Organometallics*, 1993, **12**, 4254.
- [30] F.A. Gomez, S.E. Johnson, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3558.
- [31] L. Matel, F. Macásek, P. Rajec, S. Heřmanek, J. Plešek, *Polyhedron*, 1982, **1**, 511.
- [32] J. Plešek, S. Heřmanek, A. Franken, I. Cisarova, C. Nachtigelm, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1997, **62**, 47.
- [33] J. Plešek, S. Heřmanek, K. Baše, L.J. Todd, W.F. Wright, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1976, **41**, 3509.
- [34] T. Jelínek, J. Plešek, F. Mareš, S. Heřmanek, B. Štibr, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1981.
- [35] C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertran, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2482.
- [36] G. Makrigiorgos, S.J. Adelstein, A.I. Kassis, *Radiat. Environ. Biophy.*, 1990, **29**, 75.
- [37] J.L. Humm, D.E. Charlton, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, 1989, **17**, 351.
- [38] M.F. Hawthorne, *Advances on Boron and the Boranes*, 1988, J.F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, Eds., VCH Publishers, New York, Chapter 10, p. 225.
- [39] E. Hong, Y. Han, M.H. Lee, H. Jang, Y. Do, Abstract of Papers, Tenth International Conference on Boron Chemistry (IMEBORON X), Durham, UK, July 1999, Abstract IA-8.
- [40] M.A. Curtis, M.G. Finn, R.N. Grimes, Abstract of Papers, BUSA-MEX Conference on Boron Chemistry (BUSA IV), Guanajuato, Mexico, May 1996, Abstract 7.
- [41] J. Plešek, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 269.
- [42] P.K. Hurlburt, R.L. Miller, K.D. Abney, T.M. Foreman, R.J. Butcher, S.A. Kinkhead, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5215.

- [43] P. Selucký, J. Plešek, J. Rais, M. Kyrš, L. Kadlecová, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 1991, **1**, 131.
- [44] H. Nemoto, J.G. Wilson, H. Nakamura, Y. Yamamoto, J. Org. Chem., 1992, **57**, 435.
- [45] A. Varadarajan, S.E. Johnson, F.A. Gomez, S. Chakrabarti, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 9003.
- [46] M.F. Hawthorne, A. Varadarajan, C.B. Knobler, S. Chakrabarti, R.J. Paxton, B.G. Beatty, F.L. Curtis, J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**, 5365.
- [47] I.H. Hall, C.B. Lackey, T.D. Kistler, R.W. Durham, Jr., J.M. Russell, R.N. Grimes, Anticancer Res., 2000, **20**, 2345.
- [48] M.F. Hawthorne, J.I. Zink, J.M. Skelton, M.J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, Science, 2004, **303**, 1849.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 grudnia 2004





**ESTROIMIDOWE MATERIAŁY  
CIEKŁOKRYSTALICZNE**  
**LIQUID CRYSTALLINE ESTER IMIDE MATERIALS**

**Andrzej Orzeszko<sup>1\*,2</sup>**

*<sup>1\*</sup> Katedra Chemii, SGGW w Warszawie,  
ul. Nowoursynowska 159C, 02-787 Warszawa,*

*<sup>2</sup> Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie,  
ul. Kaliskiego 3, 00-908 Warszawa*

---

Abstract

Wstęp

Ciekłokrystaliczne pochodne kwasu trimelitowego

1. Termotropowe poli(estroimidy)

2. Niskocząsteczkowe ciekłokrystaliczne estroimidy

3. Ciekłokrystaliczne estrotioimidy

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr hab. Andrzej Orzeszko** (ur. 1951 w Warszawie) zatrudniony jest na stanowiskach profesora nadzwyczajnego w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego oraz Wojskowej Akademii Technicznej. Jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1974). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskał na Uniwersytecie Warszawskim (1978), a doktora habilitowanego na Politechnice Warszawskiej (1995).

Początkowo zajmował się chemią związków wielkocząsteczkowych, a w szczególności polimerami termoodpornymi. W roku 1988 był stypendystą włoskiej Akademii Nauk (CNR) na Uniwersytecie w Katanii. Po habilitacji rozszerzył obszar badań naukowych. Obecnie jego główne zainteresowania koncentrują się na dwóch kierunkach, a mianowicie na syntezie i badaniu związków ciekłokrystalicznych oraz na syntezie związków biologicznie czynnych.

## ABSTRACT

The credit for the discovery of liquid crystals must go to F. Reinitzer who in a paper submitted on May, 1888 described his observations of the colored phenomena occurring in melts of cholesteryl benzoate [9]. He noted the „double melting” behavior in this case, whereby the crystals transformed at 145,5°C into a cloudy fluid, which suddenly clarified only on heating to 178°C.

Mesophases are a state of order between crystals and liquids. They have imperfect long range orders of orientation and/or position. Thus, they can be fluid like a liquid and they can have anisotropic properties like crystals. The liquid crystals have a predominating orientational order [1].

Despite intensive research activities of numerous research groups on polymers no systematic study on liquid crystalline polyimides had been published before 1985. Only two patents of Du Pont filed in 1979 reported on LC poly(ester imide)s [14, 15]. The fundamental study on this area was made by Kricheldorf [16–38]. He found that the most promising substrate for synthesis of liquid crystalline poly(ester imide)s was trimellitic anhydride. It forms imide ester mesogenic group in main polymer chain.

On the other hand it has been found that isolated phthalimide moiety not favor liquid crystalline order [47] but connected with ester groups increases a possibility of forming mesophase.

Low molecular weight cholesteric ester imides with oxyethylene spacers form liquid crystal SmA<sub>2</sub> phase. It is possible due to microsegregation of hydrophobic parts of molecules [48, 50, 53]. Similar compounds with polymethylene spacers exhibit monolayer SmA phase. In this case microsegregation is impossible.

Also ester imides based on biphenyl mesogenic moiety show thermotropic behavior [49, 51, 52]. Cyanobiphenyl derivatives of such trimellitimidides form a partially bilayered smectic A<sub>d</sub> phase for the homologues with long *N*-alkyl substituents [51]. The monolayer smectic A<sub>1</sub> phase was observed for all members of 4'-undecyloxybiphenyl derivative series while the longer homologues exhibited SmA-SmC dimorphism.

The reaction of imide compounds with Lawesson's reagent leads to monothio- and dithioimides, respectively. Liquid crystalline ester thioimides were obtained at first time by Orzeszko and Białecka [56]. An incorporation of one or two sulfur atoms into an imide ring results in reduction of phase transition temperature values. This is a consequence of the considerable change of compound polarity and the increase of the molecular breadth.

Keywords: liquid crystals, ester imides, trimellitic acid

Słowa kluczowe: ciekłe kryształy, estroimidy, kwas trimelitowy

---

---

## WSTĘP

Od czasu ukazania się w 1981 drugiego wydania książki Adamczyka dotyczącej podstaw fizyki i chemii ciekłych kryształów, do dnia dzisiejszego w literaturze polskojęzycznej tematyka ta pojawia się tylko incydentalnie w podręcznikach akademickich lub publikacjach popularnonaukowych [1–4]. W „Wiadomościach Chemicznych” od roku 1977 znalazło się także kilka artykułów zawierających wprowadzenie w te zagadnienia [5–8]. Nie mniej jednak problematyka chemii ciekłych kryształów nie jest objęta podstawowym programem wykładów na wydziałach chemicznych a wiedza na ten temat nie jest powszechna. Z tego względu niniejszy artykuł zawiera kilka historycznych i podstawowych informacji ułatwiających, jak się wydaje, lepsze zrozumienie opisywanych zjawisk i pojęć bez konieczności odszukiwania wcześniejszych prac.

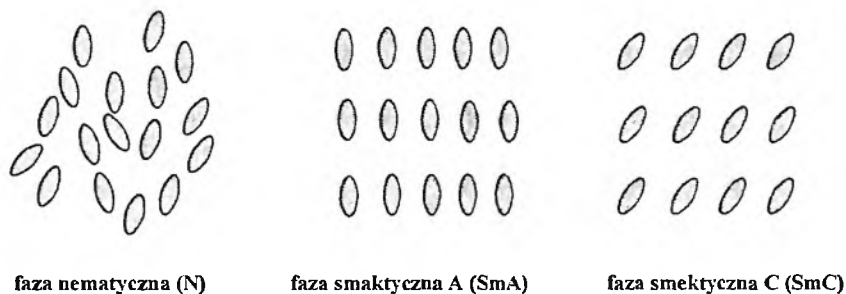
Ciekłe kryształy, jak sugeruje nazwa, (ang. *liquid crystals*, LC), są stanem pośrednim pomiędzy kryształem a cieczą. Wiadomo, że w ciałach krystalicznych cząsteczki, atomy lub jony ułożone są regularnie w sieci krystalicznej. Takie przestrzenne uporządkowanie pociąga za sobą pojawienie się anizotropii niektórych właściwości fizycznych jak na przykład współczynnika załamania światła, przewodnictwa elektrycznego, ciepłnego czy współczynnika twardości. Cząstki (atomy, molekuly lub jony) uwięzione w sieci krystalicznej posiadają niewielką swobodę ruchów. Podczas ogrzewania kryształu wzrasta energia cząstek, a co za tym idzie energia drgań w kryształach; w określonej temperaturze zanikają najsłabsze wiązania i następuje ich uwolnienie. Cząstki zyskują możliwość zarówno ruchów translacyjnych jak i rotacyjnych. Ten moment to temperatura topnienia, której towarzyszy określony efekt cieplny i wzrost entropii. W powstałej ze stopienia kryształu cieczy cząstki poruszają się chaotycznie we wszystkich kierunkach. Mamy wtedy do czynienia z cieczą izotropową. Obserwując topnienie można zauważyć, jak w jednym momencie – o ile substancja jest czysta, kryształ rozplywa się w kroplę przejrzystej cieczy. Mówimy o przejściu fazowym ciało stałe–ciecz.

W 1888 Reinitzer ogrzewając pochodne cholesterolu stwierdził, że benzoosan cholesterylu zachowuje się nieco inaczej, jakby miał dwie temperatury topnienia [9]. W 144,5°C z kryształu tworzy się mętna, gęsta kropla, a dopiero w 175°C następuje klarowanie się cieczy. Rok później Lemann badał ten związek i nadał stanowi w wymienionym zakresie temperatur termin faza ciekłokrystaliczna lub mezomorficzna [10]. Dalsze badania wykazały, że mamy tu do czynienia z nowym stanem materii, który wykazuje zarówno pewne cechy kryształu (anizotropia) oraz cieczy. Dlatego LC nazywane są też niekiedy cieczami anizotropowymi.

W substancjach będących w takim stanie, tylko niektóre wiązania z pierwotnej sieci krystalicznej zostają całkowicie uwolnione. Oddziaływania bliskiego zasięgu pozostają nadal. W efekcie cząsteczki uzyskują tylko ograniczoną swobodę translacji, zahamowana jest jednak możliwość rotacji wokół ich krótkich osi. Molekuly takie grupują się w obszary o określonej symetrii.

Ciekłe kryształy, podobnie jak kryształy właściwe, wykazują silną anizotropię. Dotyczy to szczególnie właściwości optycznych, elektrycznych, mechanicznych, co ma ważne praktyczne znaczenie. Wykazują one efekt podwójnego załamania światła. Przejściu od kryształu do fazy mezomorficznej (ciekłokrystalicznej), czyli do mezo-fazy, towarzyszy także zmiana entalpii i entropii. Jest to więc, z termodynamicznego punktu widzenia, typowe przejście fazowe. Dalsze ogrzewanie ciekłego kryształu powoduje uwolnienie pozostałych wiązań i powstanie cieczy izotropowej. Dla takiego rodzaju substancji w wyniku ogrzewania, przy przejściu od ciała stałego do cieczy, mamy do czynienia z kilkoma przemianami fazowymi. Stąd noszą one też nazwę substancji termotropowych.

W miarę dalszego rozwoju badań nad ciekłymi kryształami stwierdzono więcej niż jeden typ fazy ciekłokrystalicznej. W zależności stopnia uporządkowania, czyli od sposobu ułożenia i powiązania ze sobą molekuł, może występować cały szereg faz ciekłokrystalicznych. Zasadniczo wyróżnić można dwie główne grupy uporządkowania: smektyczne i nematyczne. W fazach smektycznych, a jest już dziś znanych bardzo wiele subfaz smektycznych, cząsteczki ułożone są w równoległych płaszczyznach. W fazach nematycznych natomiast, brak jest warstw, a cząsteczki mają jedynie wyróżniony wspólny kierunek długich osi.



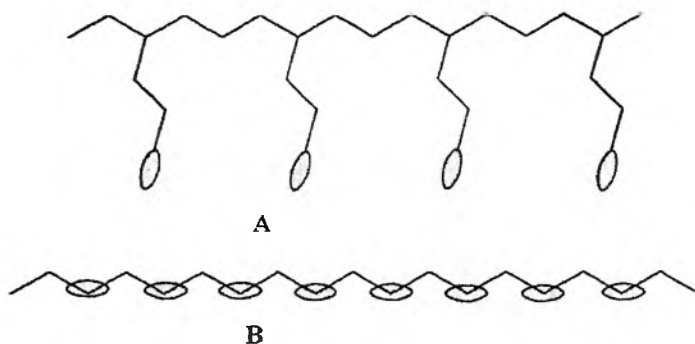
Rysunek 1. Modele podstawowych struktur ciekłokrystalicznych

Istotą uporządkowania warstwowego w fazach smektycznych jest tzw. mikro-segregacja fragmentów polarnych i niepolarnych cząsteczek. Dzieje się to głównie za sprawą oddziaływań dipolowych. Istotną rolę odgrywają też w porządkowaniu molekuł efekty steryczne. Anizotropia polaryzowalności cząsteczek, której wynikiem jest anizotropia sił dyspersyjnych, powoduje ich równoległe ułożenie, a w rezultacie formowanie się fazy nematycznej.

Jakie cechy muszą spełniać cząsteczki związku chemicznego, aby wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne? Na podstawie budowy chemicznej można jedynie mówić o prawdopodobieństwie, iż po ogrzaniu, w pewnym obszarze temperaturowym wystąpi faza mezomorficzna. Brak jest jednak ścisłego kryterium, na podstawie którego można by z góry orzekać o tym czy dany związek będzie tworzyć fazy ciekłokrystaliczne, czy też nie. Prawdopodobieństwo to pojawia się między innymi

wtedy, gdy molekuly posiadają kształt wydłużonych, sztywnych prętów lub dysków. Z reguły prętopodobne cząsteczki związków ciekłokrystalicznych posiadają co najmniej dwa pierścienie aromatyczne, alicykliczne lub heterocykliczne, a także często wiązania wielokrotne. Takie struktury stanowią tzw. grupy mezogeniczne, odpowiedzialne za indukowanie właściwości mezomorficznych w poszczególnych typach związków organicznych [1].

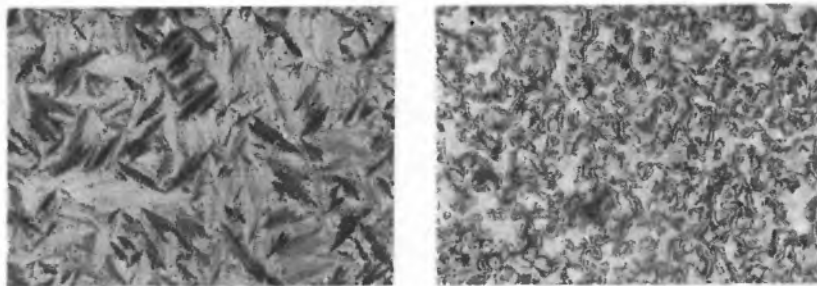
Oprócz ciekłokrystalicznych związków niskocząsteczkowych istnieje także pokaźna grupa termotropowych polimerów. Wyróżnia się zasadniczo dwa typy ciekłokrystalicznych związków wielocząsteczkowych. Są to polimery grzebieniowe mające grupy mezogeniczne w postaci bocznych rozgałęzień połączonych z łańcuchem głównym makrocząsteczki (ang. *side chain polymer*) oraz polimery, w których mezogeny stanowią fragment łańcucha głównego (ang. *main chain polymer*) [4, 11].



Rysunek 2. Ciekłokrystaliczne polimery typu side chain (A) oraz main chain (B)

Wprowadzenie centrum chiralności do cząsteczki sprawia, że występować mogą nowe typy faz ciekłokrystalicznych tzw. chiralne smektyki i chiralne nematyki (cholesteryki), a wśród nich fazy ferro- i antyferroelektryczne o ciekawych właściwościach optycznych i optoelektrycznych. Związki takie są szczególnie poszukiwane przez przemysł elektroniczny do produkcji urządzeń optoelektronicznych np. ciekłokrystalicznych wyświetlaczy czy monitorów.

Jak stwierdza się występowanie faz ciekłokrystalicznych i jak się je identyfikuje? Najprostszą metodą badawczą jest obserwacja mikroskopowa w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych polaryzatorach. Mikroskop musi być wyposażony w układ grzejny. Podgrzewając substancję obserwuje się zmiany obrazu. W przedziale temperaturowym występowania mezofazy pojawiają się tzw. tekstury ciekłokrystaliczne, (jeśli substancja nie jest ciekłokrystaliczna następuje stopienie związku a obraz staje się czarny, jako że oglądamy obraz w skrzyżowanych polaryzatorach). Powstające tekstury informują wprawnego obserwatora o rodzaju faz.



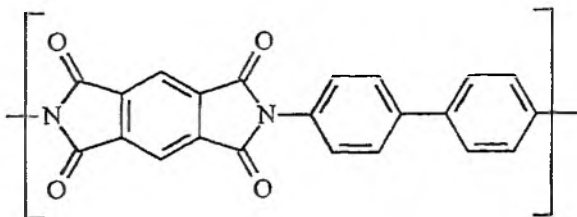
Rysunek 3. Typowe tekstury ciekłokrystaliczne

Na podstawie obrazu mikroskopowego nie można jednak z całkowitą pewnością dokładnie określić typu faz smektycznych, można też pomylić niektóre rodzaje tekstur. Dlatego precyzyjniejszą metodą pozwalającą identyfikować typ uporządkowania jest metoda rentgenowska. Za jej pomocą uzyskuje się obrazy dyfrakcyjne pozwalające mierzyć grubości warstw smektycznych i ułożenie w nich cząsteczek. Nieodzownym narzędziem w badaniach ciekłych kryształów jest też skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC). Badania termooanalityczne przeprowadzone przy jej pomocy pozwalają określić ilość, zakres występujących faz oraz energie zachodzących przemian fazowych. Do najbardziej „pewnych” metod określania rodzaju mezofazy należy metoda krioskopowa z zastosowaniem odpowiednich wzorców faz ciekłokrystalicznych. Przemiany fazowe obserwuje się z zastosowaniem mikroskopii polaryzacyjnej stapiając ze sobą badaną substancję oraz wzorzec. Jeśli w danym zakresie temperatur zarówno próbka jak i wzorzec tworzą tę samą fazę ciekłokrystaliczną, obserwuje się mieszanie się obu substancji. W przeciwnym wypadku mezofazy stanowią odrębne obszary [12].

## CIEKŁOKRYSTALICZNE POCHODNE KWASU TRIMELITOWEGO

### 1. TERMOTROPOWE POLI(ESTROIMIDY)

Poliimidy należą do tzw. polimerów termoodpornych [13]. Są wykorzystywane jako materiały izolacyjne, kleje, lakiery, fotorezystory czy włókna. W syntezie takich żywic stosuje się najczęściej dibezwodniki kwasów tetrakarboksylowych, z których najpowszechniej stosowanym jest bezwodnik piromelitowy (dibezwodnik kwasu 1,2,4,5-benzenotetrakarboksylowego) PMDA. Powstające z nich odpowiednie diimidy mają z reguły budowę symetryczną.

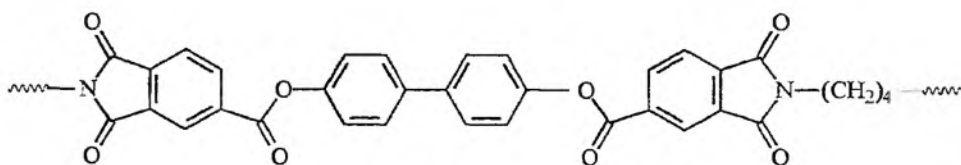


Rysunek 4. Poli(piromelitimid)

Zaskakujące jest, że taka struktura mimo sztywności, polarności i planarnego ułożenia pierścieni nie wykazuje właściwości mezogenicznych. Żaden ze znanych poli(piromelitimidów) nie posiada tej cechy.

Z technologicznego punktu widzenia ciekłokrystaliczność polimerów, a w szczególności zawierających ugrupowanie mezogeniczne w łańcuchu głównym, jest bardzo istotną i często pożądaną cechą. Materiały tego typu odznaczają się lepszymi parametrami wytrzymałościowymi w porównaniu z polimerami izotropowymi. Ich właściwości wynikają z wysokiego stopnia orientacji łańcuchów polimeru, jaki dokonuje się w procesie formowania np. metodą wtryskową [4].

Wiązanie estrowe z kolei, należy do bodaj najsilniejszych grup promezogenicznych, a liczne poliestry stanowią jedną z najważniejszych klas polimerów termotropowych. Logiczne więc było poszukiwanie polimerów zawierających zarówno pierścienie imidowe, jak i wiązania estrowe. Pierwsze ciekłokrystaliczne poli(estroimididy) zostały otrzymane i opatentowane przez firmę Du Pont w 1979 [14, 15]. W latach 90. ubiegłego wieku ta grupa kopolimerów stała się obiektem licznych badań [16–44]. W pracach Kricheldorfa dowiedziono, że najbardziej promezogeniczną grupą są estroimididy kwasu trimelitowego, czyli 1,2,4-trikarboksylobenzenowego. Na Rys. 5 przedstawiono wzór typowej grupy mezogenicznej ciekłokrystalicznego poli(estroimididu).



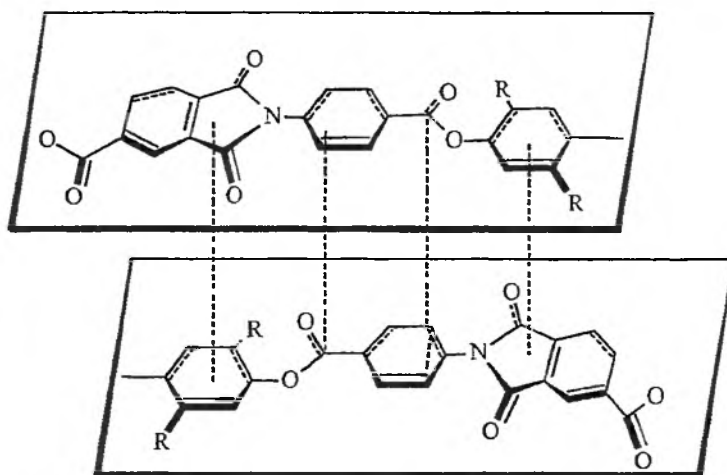
zakres mezofazy 389-467°C

Rysunek 5. Jednostka mezogeniczna typowego ciekłokrystalicznego poli(estroimididu)

Orientacja ciekłokrystaliczna polimerów wymaga specyficznego ułożenia mezogenicznych fragmentów łańcuchów. Muszą więc występować odpowiednie elektro-oddziaływania międzycząsteczkowe. Za pomocą modelowania komputerowego stwierdzono, że w wyniku interakcji dipol–dipol, donor–akceptor oraz sił van



der Walsa pomiędzy sąsiednimi segmentami łańcucha poszczególne grupy mezogeniczne porządkują się niemal równoległe [24].



Rysunek 6. Ilustracja elektronowych oddziaływań międzyłańcuchowych

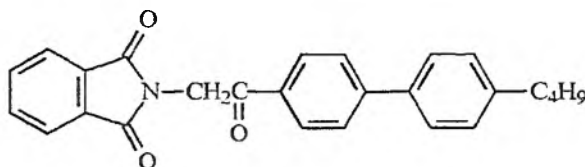
W zależności od budowy kopolimery te wykazują bardzo szeroki temperatury zakres występowania faz ciekłokrystalicznych. Z uwagi na to, że poliimidy i kopoliimidy są związkami wykazującymi niezwykłą odporność termiczną, również stabilność mezofazy, w tym przypadku, bywa bardzo duża i przekracza niejednokrotnie granicę 400°C. Poli(estroimidy) mogą tworzyć zarówno różnego typu fazy smektyczne a także i nematyczne. Optycznie czynne polimery termotropowe są interesujące z bardzo wielu powodów. Mogą one tworzyć, na przykład, enantjotropowe chiralne stopy wykazujące selektywne odbicie spolaryzowanego kołowo promieniowania widzialnego [18, 19]. Obecność fotoreaktywnych grup takich jak na przykład cynamoniary, pozwala na fotosieciovanie polimeru w stanie mezofazy i w ten sposób utrwalenie supramolekularnego porządku i jego optycznych właściwości. Ciekłokrystaliczne poli(estroimidy) badane były też jako warstwy porządkujące inne nematyczne ciekłe kryształy a szczególnie stosowany powszechnie w wyświetlaczach 4'-pentylo-4-cyjanobifenyl tzw. PCB [44].

## 2. NISKOCZĄSTECZKOWE CIEKŁOKRYSTALICZNE ESTROIMIDY

Poszukiwania nowych związków ciekłokrystalicznych są wciąż aktualnym tematem w wielu ośrodkach naukowych. Zapotrzebowanie ze strony przemysłu na materiały do wytwarzania urządzeń elektronicznych czy optycznych jest silnym impulsem do podejmowania takich badań. Nie mniej ważny jest też aspekt poznawczy. Nie są, bowiem jeszcze znane wszystkie zależności pomiędzy budową cząsteczki a właściwościami ciekłokrystalicznymi. Dlatego cenne są prace nad syntezą nowych grup

takich związków oraz badania korelacji pomiędzy strukturą i możliwościami tworzenia mezofazy.

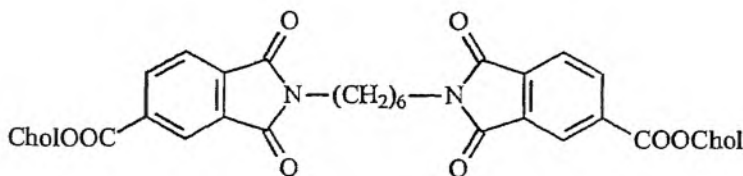
Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, pierwsze doniesienia na temat ciekłokrystalicznych polimerów zawierających w łańcuchu głównym pierścienie imidowe ukazały się w postaci patentów na początku lat 80. Natomiast do 1991 jedyną wzmiankę o niskocząsteczkowych mezogenicznych imidach znaleźć można w tablicach związków ciekłokrystalicznych wydanych w opracowaniu Demusa [45]. Była to homologiczna seria pochodnych bifenyłu, w których ftalimid pełnił jednak tylko rolę grupy końcowej. Tego typu związki z alkielowym podstawnikiem zawierającym od 2 do 10 atomów węgla, wykazywały jedynie monotropową fazę nematyczną (faza monotropowa pojawia się jedynie podczas cyklu chłodzenia cieczy izotropowej) w zakresie temperatur 143–216°C.



zakres mezofazy K 182 (N 159) I

Rysunek 7. Ciekłokrystaliczne imidowe pochodne bifenyłu

Wśród wielu bismezogenicznych pochodnych otrzymanych na bazie kwasu trimelitowego w 1991 zostały zsyntetyzowane i opisane estroimidyny cholesterolu [46]. Rys. 8 przedstawia tę grupę związków.

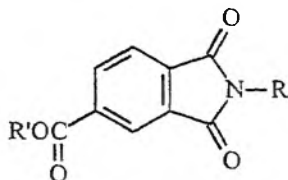


zakres mezofazy K 224 N\*264 I

Rysunek 8. Bismezogeniczne estroimidyny cholesterolu

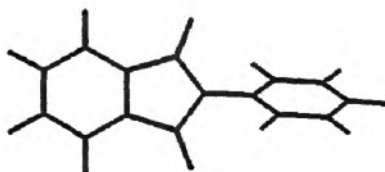
Pochodne takie zawierające od 3 do 8 grup metylenowych posiadały wąski zakres (221–277°C) chiralnej fazy nematycznej (N\*) wykazując przy tym typowy efekt parzysto-nieparzysty. Od 1993 roku prace nad syntezą oraz badaniem niskocząsteczkowych estroimidynów prowadzono systematycznie w Katedrze Chemii SGGW w Warszawie [43, 47–56].

W pierwszym etapie kluczowym zagadnieniem wydało się wyjaśnienie roli pierścieni imidowych w generowaniu zjawiska ciekłokrystaliczności [47]. Otrzymano w tym celu serię *N*-podstawionych trimelitimidów pokazanych na Rys. 9.



Rysunek 9. *N*-podstawione trimelitimidy

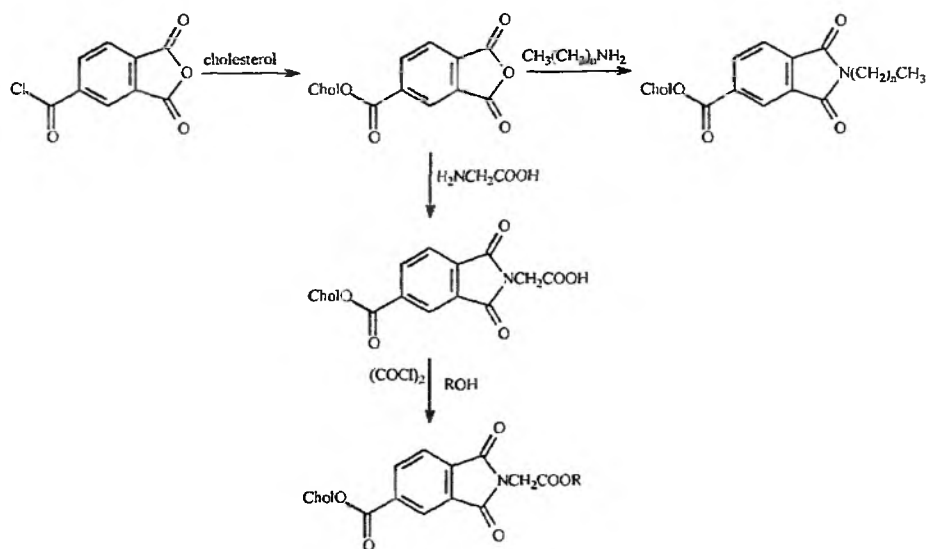
Stosując jako R i R' powszechnie znane promezogeniczne grupy jak np. alkilo- i alkoksyfenyle, cyjanofenyle nie otrzymano jednak związków o spodziewanych właściwościach ciekłokrystalicznych. Jak się wydaje jedną z przyczyn „psucia” mezogeniczności jest nie całkiem płaska struktura podstawionych imidów. Badania rentgenowskie, jak i obliczenia komputerowe wskazują na istnienie kąta pomiędzy płaszczyzną ftalimidu a *N*-podstawnikami. Utrudnia to w pełni planarne ułożenie cząsteczek niezbędne dla powstania mezofazy. Na Rys. 10 pokazano obraz komputerowy *N*-fenyloftalimidu.



Rysunek 10. Model cząsteczki *N*-fenyloftalimidu

Dopiero użycie jako R'-podstawnika grupy cholesterolowej powoduje, że odpowiednie pochodne z grupy przedstawionej na Rys. 9 wykazują wąski zakres nematycznej fazy chiralnej N\*. Przytoczone wyniki pozwoliły sądzić, że sam pierścień imidowy nie jest promezogeniczny. Niezbędna jest obecność w cząsteczce imidów innych ugrupowań silnie generujących fazy ciekłokrystaliczne.

W ciekłokrystalicznych cząsteczkach prętopodobnych obok sztywnego, wielopierścieniowego rdzenia mezogenicznego istotny wpływ na właściwości termotropowe ma tzw. giętki łącznik będący najczęściej łańcuchem alkilowym, alkoksylowym lub oksyetylenowym. Estroimidy cholesterolu zawierające podstawniki zarówno alkilowe jak oksyetylenowe otrzymywano wg schematu przedstawionego na Rys. 11 [48, 50].



zakres mezofazy:

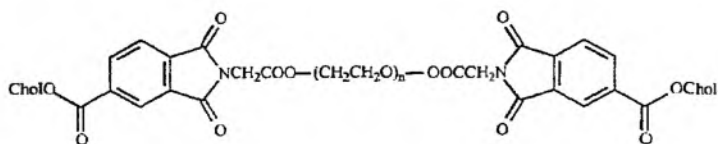
dla  $n = 3$ 

K 113 SmA 162 N\* 196 I;

dla  $m = 3$ 

K 107 SmC\* 154 N\* 197 I

a także bismezogeniczne:



zakres mezofazy:

dla  $n = 2$ 

K 225 N\* 235 I;

dla  $n = 34$ 

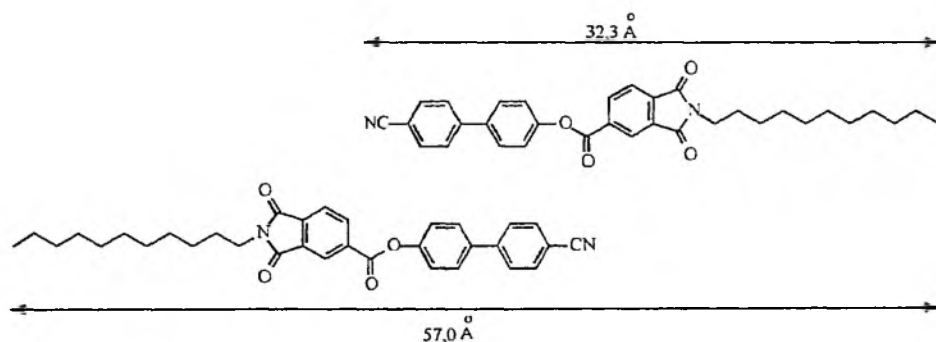
K 35 SmA 110 I

Rysunek 11. Schemat syntezy estroimidowych pochodnych cholesterolu

Badania rentgenowskie tych związków wykazały, że monomezogeniczne estroimidyny zawierające łańcuch alkilowy tworzą jednowarstwową fazę smektyczną, podczas gdy zawierające polarny układ oksyetylenowy generują strukturę dwuwarstwowego smektyka A. Wynika to z bifilowego charakteru tych cząsteczek [53, 54]. Zawierają one niepolarny szkielet cholesterolowy połączony za pomocą układu ftalimidowego z polarnym łańcuchem polioksyetylenowym. Preferuje to segregację fragmentów o różnej polarności i utworzenie struktury dwuwarstwowej. W przypadku

estroimidów z łańcuchami alkilowymi, zgodnie z tą teorią, mamy do czynienia z sytuacją, w której istnieje następujący układ segmentów: niepolarna grupa cholesterolowa–polarny ftalimid–niepolarny alkil. Generuje to tylko smektyki jednowarstwowe [48, 50, 52, 53]. Bismezogeniczne estroimidy cholesterolu tworzą natomiast jednowarstwowe smektyki C. Związki te mają na swych końcach identyczne niepolarne grupy cholesterolowe, co zgodnie z cytowaną teorią uniemożliwia mikroseparację faz. Podobne tendencje zaobserwować można w estroimidach, w których cholesterol zastąpiono innym układem mezogenicznym, a mianowicie pochodnymi bifenyli [49, 52–54]. *N*-Alkilopodstawione estroimidy cyjanobifenyli tworzą częściowo dwuwarstwowe smektyki A. Spowodowane to jest, podobnie jak w poprzednio opisanych przypadkach, bifilowym charakterem tych cząsteczek. Zastąpienie cyjanobifenyli mniej polarnym 4-alkoksybifenylem powoduje natomiast utworzenie struktury smektyków jednowarstwowych.

Na Rys. 12 przedstawiono częściowo dwuwarstwową strukturę estroimidowej pochodnej cyjanobifenyli. Aromatyczne pierścienie bifenyli o różnych gęstościach elektronowych częściowo nakładają się, podczas gdy alifatyczne *N*-podstawniki imidu ulegają mikroseparacji. Pozwala to na generowanie struktury częściowo dwuwarstwowej [53, 54].



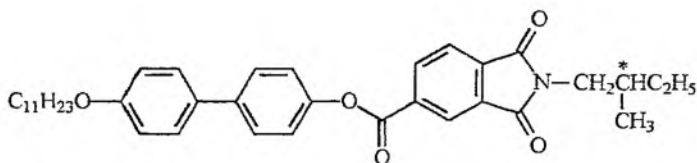
zakres mezofazy K 130 SmA 177 I

Rysunek 12. Częściowo dwuwarstwowa struktura estroimidowej pochodnej cyjanobifenyli

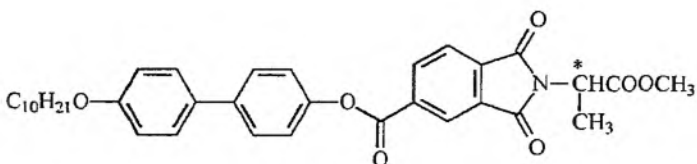
Grubość warstwy smektyka utworzonego przez estroimid cyjanobifenolu przedstawiony na Rys. 12 mierzona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wynosi 57 Å, podczas gdy długość takiej cząsteczki obliczona za pomocą programu HyperChem wynosi 32,3 Å. Wynika z tego, że tworzące warstwę smektyczną fragmenty molekuly muszą nakrywać się formując opisaną fazę.

Niektóre ciekłe kryształy zawierające w cząsteczce centrum chiralności mogą tworzyć interesujące struktury, a mianowicie ferro- i antyferoelektryczne fazy smektyczne. Związki takie mają ogromne znaczenie praktyczne m.in. w produkcji nowej generacji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Dlatego tak istotne są poszukiwania

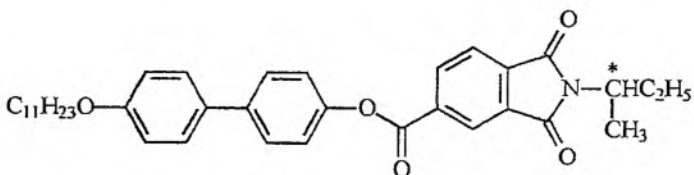
nowych substancji tego typu. W tym celu oprócz estroimidów syntetyzowanych na bazie cholesterolu otrzymano także szereg innych chiralnych pochodnych w oparciu o odmienny układ mezogeniczny [48, 49, 51–53]. Chiralne atomy węgla znajdowały się zarówno w *N*-podstawniku imidu, jak i w grupie alkoksylowej pochodnych bifenylu. Na Rys. 13 przedstawiono typowe związki z tej serii.



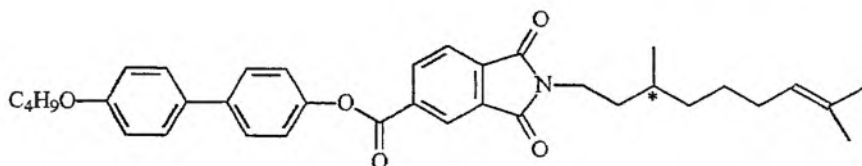
zakres mezofazy K 105 SmC\* 147 SmA 179 I;



zakres mezofazy K 89 SmC\*103 SmA 120 I

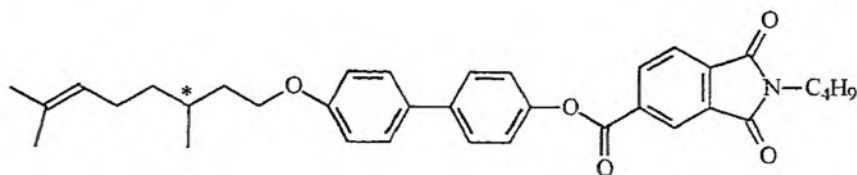


zakres mezofazy K 126 (SmC\*112) SmA 136 I

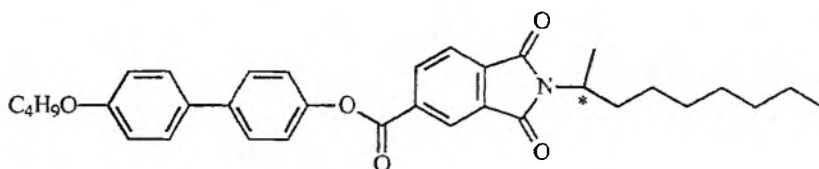


zakres mezofazy K 113 SmA 180 I

Rysunek 13. Chiralne ciekłokrystaliczne estroimidyny



zakres mezofazy K 104 SmC\* 123 SmA 156 I



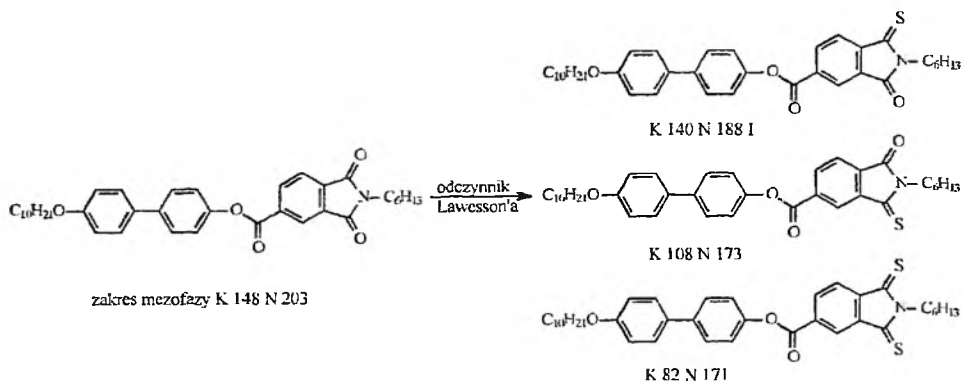
zakres mezofazy K 143 SmA 154 I

Rysunek 13. Ciąg dalszy

Wszystkie z przedstawionych ciekłokrystalicznych estroimidów tworzą fazy SmA oraz w wielu wypadkach także SmC\*. W przypadku pochodnej zawierającej jako *N*-podstawnik ester metylowy *L*-alaniny stwierdzono występowanie rzadkiej smektycznej fazy modulowanej SmC̄ [49]. Niestety nie zaobserwowano jednak poszukiwanych subfaz ferro- i antyferoelektrycznych.

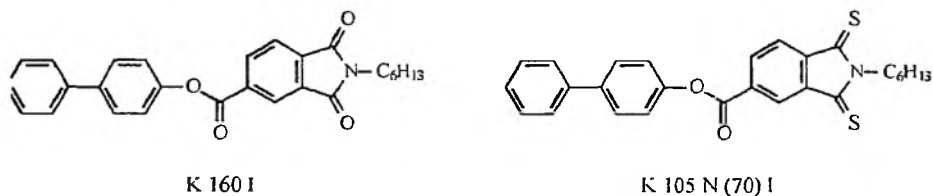
### 3. CIEKŁOKRYSTALICZNE ESTROTIOIMIDY

Jednym z elementów wywołującym destabilizację faz smektycznych jest obecność w cząsteczce bocznych momentów dipolowych [53]. Efekt taki można uzyskać wprowadzając do struktury boczne podstawniki lub nowe grupy funkcyjne. Podobny skutek osiągnięto syntezując zupełnie nową grupę związków ciekłokrystalicznych, a mianowicie tioimidy. Te siarkowe pochodne uzyskano w reakcji wyjściowych estroimidów z 2,4-bis(4-metoksyfenylo)-1,2,3,4-ditiadifosfetano-2,4-disulfidem, czyli z tzw. odczynnikiem Lawesson'a zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 14. W trakcie reakcji tionowania następuje selektywna substytucja atomu tlenu w grupie karbonylowej imidu, podczas gdy grupa estrowa pozostaje niezmienną [55–58]. W przypadku imidów kwasu trimelitowego powstają trzy produkty: dwa monotioimidy oraz dithioimid. Związki te udaje się rozdzielać metodami chromatograficznymi. Na skład produktów takiej substytucji wpływ ma przede wszystkim wielkość imidowego *N*-podstawnika [58]. Zawada przestrzenna spowodowana takimi grupami jak *t*-butylova czy adamantylova utrudnia dostęp odczynnika Lawesson'a do centrum reakcji powodując obniżenie wydajności oraz przewagę monotioimidów nad dithioimidem w mieszaninie poreakcyjnej.



Rysunek 14. Synteza ciekłokrystalicznych monotio- i dithioimidów

Zgodnie z oczekiwaniami zamiana atomu tlenu w grupie imidowej na siarkę powoduje zmianę właściwości ciekłokrystalicznych. Z jednej strony tioimidy są związkami mniej polarnymi niż ich tlenowe analogi, z drugiej zaś atomy siarki istotnie zmieniają parametry geometryczne molekuł. Generalnie powoduje to obniżenie temperatur przejść fazowych dla odpowiednich monotioimidów i dithioimidów. Jest to korzystna tendencja w aspekcie ewentualnych zastosowań praktycznych. Zauważono również, że niektóre niemezogeniczne estroimidy przekształcone w odpowiednie dithioimidy stają się związkami ciekłokrystalicznymi wykazując monotropową fazę nematiczną [55–57]. Wzory takich związków przedstawiono na Rys. 15.



Rysunek 15. Przejścia fazowe estroimidu i dithioestroimidu

Należy podkreślić, że tioimidy, w odróżnieniu od wielu innych pochodnych siarkowych, są substancjami trwałymi nawet w podwyższonych temperaturach. Są też, w przeciwieństwie do macierzystych związków, substancjami barwnymi, co nie jest częstym zjawiskiem wśród związków mezogenicznych. W obszarze widzialnym maksimum absorpcji leży w zakresie 500 nm. Zaprezentowane dane dowodzą, że estroimidy będące nową grupą związków ciekłokrystalicznych mogą być obiektem dalszych poszukiwań materiałów termotropowych o ciekawych i nietypowych cechach użytkowych.



## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Adamczyk, *Niezwykły stan materii, ciekłe kryształy*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1981.
- [2] J. Żmija, J. Zieliński, J. Parka, E. Nowinowski-Kuszelnicki, *Displeje ciekłokrystaliczne*, PWN Warszawa 1993.
- [3] P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN Warszawa 2003.
- [4] Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia polimerów*, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- [5] M. Jawdosiuk, E. Czarnecka, *Wiad. Chem.*, 1977, **31**, 329.
- [6] Z. Witkiewicz, *ibid.* 1977, **31**, 19.
- [7] M. Jawdosiuk, J.K. Wałejko, *ibid.* 1978, **32**, 1.
- [8] Z. Ruziewicz, I.Z. Siemion, *ibid.* 1993, **47**, 549.
- [9] F. Reinitzer, *Monat. Chem.* 1888, **9**, 421.
- [10] O. Lehman, *Z. Phys. Chem.* 1889, **4**, 462.
- [11] T. Ganicz, *Wiad. Chem.*, 1999, **53**, 905.
- [12] J. Przedmojski, D. Gierlotka, R. Wiśniewski, B. Pura, W. Zając, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, **92**, 345.
- [13] M.K. Ghosh, K.L. Mittal, *Polyimides*, Marcell Dekker, Inc., New York 1996.
- [14] R.S. Irwin, US Pat. 4,176,223; *Chem. Abstr.* 1980, 92:95,539u.
- [15] R.S. Irwin, US Pat. 4,383,105; *Chem. Abstr.* 1983, 99:72113f.
- [16] H.R. Kricheldorf, *Adv. Polym. Sci.* 1999, **141**, 83.
- [17] H.R. Kricheldorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, **254**, 87.
- [18] H.R. Kricheldorf, N. Probst, *High Perform. Polym.* 1995, **7**, 471.
- [19] H.R. Kricheldorf, N. Probst, *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 3511.
- [20] N. Probst, H.R. Kricheldorf, *High Perform. Polym.* 1995, **7**, 461.
- [21] H.R. Kricheldorf, N. Probst, M. Gurau, M. Berghahn, *Macromolecules* 1995, **28**, 6565.
- [22] H.R. Kricheldorf, O. Bolender, T. Stukenbrock, *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 2651.
- [23] H.R. Kricheldorf, R. Pakull, G. Schwarz, *Makromol. Chem.* 1993, **194**, 1209.
- [24] H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, A. Domschke, V. Linzer, *Macromolecules* 1993, **26**, 5161.
- [25] H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. de Abajo, J. de la Campa, *Polymer*, 1991, **32**, 942.
- [26] J. de Abajo, J. de la Campa, H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Eur. Polym. J.* 1992, **28**, 261.
- [27] H.R. Kricheldorf, A. Domschke, S. Böhme, *Eur. Polym. J.* 1992, **28**, 1258.
- [28] H.R. Kricheldorf, A. Domschke, G. Schwarz, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1011.
- [29] H.R. Kricheldorf, S. A. Thomsen, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1991, **29**, 1751.
- [30] H.R. Kricheldorf, P. Jahnke, *Eur. Polym. J.* 1990, 1009.
- [31] H.R. Kricheldorf, R. Hüner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1990, **11**, 211.
- [32] H.R. Kricheldorf, R. Pakull, S. Buchner, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1989, **27**, 431.
- [33] H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, W. Nowatzky, *Polymer*, 1989, **30**, 936.
- [34] H.R. Kricheldorf, R. Pakull, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988, **157**, 13.
- [35] H.R. Kricheldorf, R. Pakull, S. Buchner, *Macromolecules*, 1988, **21**, 1929.
- [36] H.R. Kricheldorf, R. Pakull, *Macromolecules*, 1988, **21**, 551.
- [37] D. Dong, H. Zhuang, G. Li, Y. Ni, M. Ding, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 211.
- [38] T. Hung, S. Sun, T. Chang, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1996, **34**, 2465.
- [39] R. Pardey, A. Zhang, P.A. Gabori, F.W. Harris, S.Z.D. Cheng, J. Adduci, J.V. Facinelli, R.W. Lenz, *Macromolecules*, 1992, **25**, 5060.
- [40] T. Hsu, Y. Lin, Y. Lee, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1998, **36**, 1791.
- [41] T. Hung, T. Chang, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1996, **34**, 2455.
- [42] T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai, J. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 519.

- [43] A. Orzeszko, *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 2461.
- [44] M. Okulska-Bozek, T. Prot, J. Szczerba, *Polimery* 1994, **39**, 641.
- [45] D. Demus, *Flüssige Kristalle in Tabellen I, II*, Veb Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.
- [46] R.A. Vora, V.R. Teckchandani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991, **209**, 279.
- [47] E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, *Liq. Crystals*, 1993, **15**, 255.
- [48] I. Śledzińska, E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, *Eur. Polym. J.* 1996, **32**, 1345.
- [49] E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, I. Śledzińska, E. Górecka, *J. Matr. Chem.* 1999, **9**, 371.
- [50] E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, I. Śledzińska, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997, **300**, 1.
- [51] E. Białecka-Florjańczyk, D. Melon-Ksyta, A. Orzeszko, I. Śledzińska, J. Przedmojski, E. Górecka, *Liq. Crystals*, 2004, **31**, 1227.
- [52] E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, I. Śledzińska, N. Sadlej-Sosnowska, *Proc. SPIE*, 2000, **4147**, 35.
- [53] E. Białecka-Florjańczyk, *Rozprawa habilitacyjna: Polifilowość w ciekłokrystalicznych układach monomezogenicznych i bismezogenicznych*, Wyd. SGGW, Warszawa, 2001.
- [54] E. Białecka-Florjańczyk, *Liq. Crystals*, 2005, **32**, w druku.
- [55] D. Melon-Ksyta, A. Orzeszko, W. Borys, K. Czupryński, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 1311.
- [56] E. Białecka-Florjańczyk, A. Orzeszko, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 1527.
- [57] A. Orzeszko, D. Melon-Ksyta, E. Kowalczyk, K. Czupryński, *Z. Naturforsch.*, 2003, **58b**, 1015.
- [58] A. Orzeszko, J.K. Maurin, D. Melon-Ksyta, *Z. Naturforsch.*, 2001, **55b**, 1035.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 października 2004

# SOLE WINYLOFOSFONIOWE W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

## VINYLPHOSPHONIUM SALTS IN ORGANIC SYNTHESIS

Roman Mazurkiewicz<sup>\*a</sup>, Beata Fryczkowska<sup>b</sup>,  
Rafał Gabański<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii  
Politechniki Śląskiej,*

*ul. B. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice*

*romanm@zeus.polsl.gliwice.pl*

<sup>b</sup> *Institut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych*

*Akademia Techniczno-Humanistyczna,*

*ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała*

---

### Wstęp

1. Metody syntezy soli winylofosfoniowych
  - 1.1. Alkilowanie fosfin
  - 1.2. Eliminacja halogenowodoru z soli  $\alpha$ -halogenofosfoniowych
  - 1.3. Addycja trifenylofosfiny do wiązania potrójnego węgiel-węgiel
  - 1.4. Elektrochemiczna utleniająca addycja trifenylofosfiny do cykloalkenów
  - 1.5. Synteza soli 2-(*N*-acyloamino)winylofosfoniowych
  - 1.6. Synteza soli winylofosfoniowych przez addycję nukleofilu do soli 2-propynylofosfoniowych
2. Zastosowanie soli winylofosfoniowych w syntezie organicznej
  - 2.1. Sole winylofosfoniowe w międzycząsteczkowej reakcji Wittiga
  - 2.2. Sole winylofosfoniowe w wewnątrzcząsteczkowej reakcji Wittiga
    - 2.2.1. Zastosowanie tlenowych czynników nukleofilowych
    - 2.2.2. Zastosowanie siarkowych czynników nukleofilowych
    - 2.2.3. Zastosowanie azotowych czynników nukleofilowych
    - 2.2.4. Zastosowanie węglowych czynników nukleofilowych
  - 2.3. Inne zastosowania soli winylofosfoniowych w syntezie
    - 2.3.1. Zastosowania syntetyczne soli 2-aminowinylofosfoniowych
    - 2.3.2. Reakcje prowadzące do powstania stabilizowanych rezonansowo ylidów fosforowych
    - 2.3.3. Reakcje podstawienia nukleofilowego grupy trifenylofosfoniowej
    - 2.3.4. Inne reakcje soli winylofosfoniowych

Piśmiennictwo cytowane

---



**Prof. dr hab. inż. Roman Mazurkiewicz** ukończył w 1969 roku studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej i podjął pracę w Katedrze Chemii Organicznej tego Wydziału. Stopień doktora uzyskał na macierzystym wydziale w roku 1974, stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w roku 1991 a tytuł profesora w roku 2003. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Chemii Bioorganicznej i Biotechnologii Politechniki Śląskiej.

Zainteresowania naukowe: synteza organiczna, chemia związków fosforoorganicznych, chemia związków heterocyklicznych, spektroskopia molekularna.



**Dr inż. Beata Fryczkowska** odbyła studia wyższe na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, które ukończyła w roku 1993. Doktorat uzyskała na tymże wydziale w roku 2004. W roku 1994 podjęła pracę w Instytucie Włókienniczym Politechniki Łódzkiej, filii w Bielsku-Białej; obecnie jest adiunktem w Instytucie Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej.



**Mgr inż. Rafał Gabański** ukończył studia wyższe na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w roku 2002. Obecnie jest słuchaczem Studiów Doktoranckich na tymże Wydziale.

### ABSTRACT

Vinylphosphonium salts are known for more than a century, but they started to attract significant attention of organic chemists only since 1964 when Schweizer demonstrated that the Michael addition of a nucleophile with a carbonyl function to vinylphosphonium salts results in phosphorus ylides, which can undergo the intramolecular Wittig reaction to carbo- and heterocyclic systems (Scheme 2) [1, 2].

The main synthetic routes to vinylphosphonium salts and a variety of their applications in organic syntheses are considered in detail in this review. Particular attention is given to the application of vinylphosphonium salts as versatile building blocks for syntheses of carbo- or heterocyclic systems in reactions with carbon, oxygen sulphur or nitrogen nucleophiles containing in a molecule a carbonyl function.

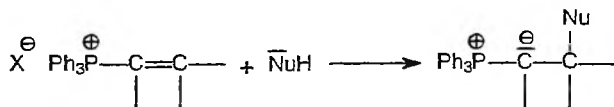
Keywords: vinylphosphonium salts, nucleophilic addition, phosphorus ylides, Wittig reaction, synthesis

Słowa kluczowe: sole winylofosfoniowe, addycja nukleofilowa, ylidy fosforowe, reakcja Wittiga, synteza

---

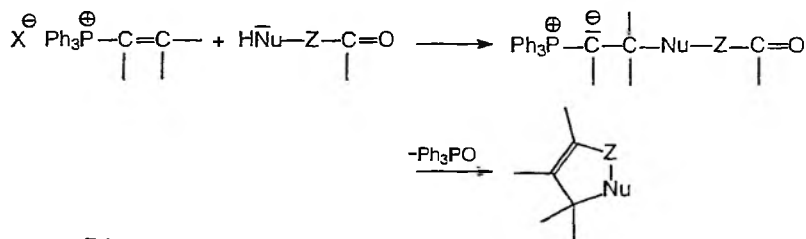
## WSTĘP

Sole winylofosfoniowe są związkami znanymi od dawna. Jednakże olbrzymi wzrost zainteresowania tymi związkami datuje się od roku 1964, kiedy to Schweizer stwierdził, że mogą one być przekształcone w ylidy fosforowe w wyniku addycji nukleofila do atomu węgla w pozycji  $\beta$  grupy winylowej [1].



Schemat 1

W syntezie organicznej szczególnie szeroko została wykorzystana reakcja polegająca na addycji do soli winylofosfoniowej czynnika nukleofilowego, zawierającego w swojej cząsteczce także grupę karbonylową. Wygenerowany w ten sposób ylid fosforowy ulega następnie wewnątrzcząsteczkowej reakcji Wittiga, co powoduje zamknięcie pierścienia karbo- lub heterocyklicznego (Schemat 2) [2]. Reakcja ta jest obecnie jedną z najbardziej uniwersalnych metod syntezy układów karbo- lub heterocyklicznych. Odkrycie Schweizera stało się podstawą szerokiego wykorzystania soli winylofosfoniowych w syntezie organicznej, stymulując równocześnie rozwój metod syntezy tych soli.



Z jest dowolnym elementem strukturalnym

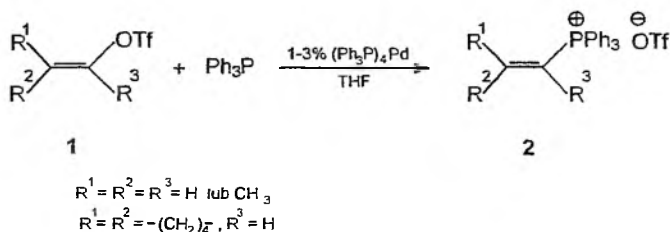
Schemat 2

Szerokie zastosowanie syntetyczne, szczególnie w syntezie układów heterocyklicznych znalazły sole 1- i 2-(*N*-acyloamino)winylofosfoniowe. Otrzymywanie i zastosowania syntetyczne tych soli przedstawili ostatnio w obszernej pracy przeglądowej Drach, Brovarets i Smolii [3]. W niniejszej pracy zostaną omówione jedynie najnowsze doniesienia dotyczące syntezy i właściwości tychże soli, nie uwzględnione we wspomnianej wyżej pracy przeglądowej.

## 1. METODY SYNTETY SOLI WINYLOFOSFONIOWYCH

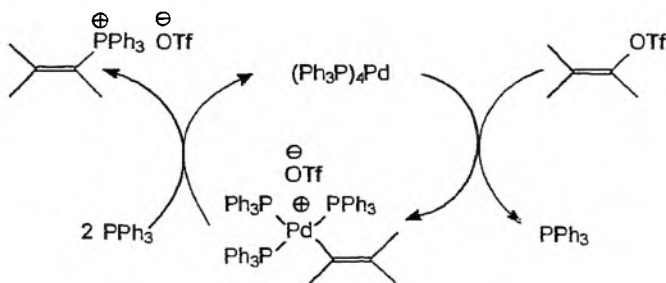
## 1.1. ALKILOWANIE FOSFIN

Halogenki winylu są relatywnie mało reaktywnymi czynnikami alkilującymi. Opisano natomiast zastosowanie łatwo dostępnych trifluorometanosulfonianów winylowych **1** do alkilowania tryfenylofosfiny w roztworze THF, w obecności katalitycznych ilości  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$  (1–3 mol %). Sole winylofosfoniowe **2** powstają w tej reakcji z wydajnościami 62–89% i dużą stereoselektywnością [4–5].



Schemat 3

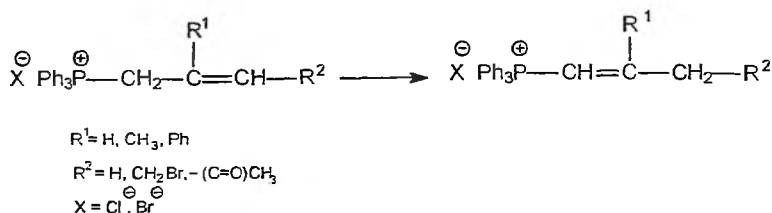
Mechanizm powstawania soli winylofosfoniowych w tej reakcji jest następujący [3]:



Schemat 4

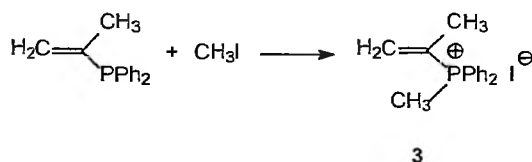
W pierwszym etapie reakcji cząsteczka tryfenylofosfiny w kompleksie palladowym zostaje zastąpiona ligandem winylowym. W kolejnym etapie reakcji z udziałem dwu cząsteczek tryfenylofosfiny wiązanie Pd–C zostaje zastąpione wiązaniem P–C i odtwarza się kompleks tryfenylofosfiny z palladem.

Sole winylofosfoniowe można również otrzymać przez alkilowanie fosfin (najczęściej tryfenylofosfiny) pochodnymi halogenków allilu i izomeryzację uzyskanych soli allilofosfoniowych działaniem zasad takich jak np. trietyloamina lub węgiel sodowy [6–8].



Schemat 5

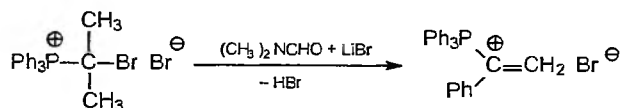
Sole winylofosfoniowe można także syntezować przez alkilowanie winylofosfin. I tak np. alkilowanie izopropenylo-difenylofosfiny jodkiem metylu w roztworze eterowym, w atmosferze azotu, prowadzi do uzyskania jodku izopropenylo-metylo-difenylofosfoniowego **3** z wydajnością 97% [9].



Schemat 6

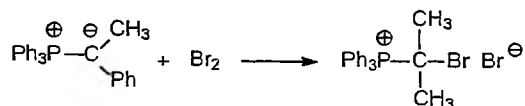
## 1.2. ELIMINACJA HALOGENOWODORU Z SOLI $\alpha$ -HALOGENOFOSFONIOWYCH

Sole winylofosfoniowe można otrzymać przez dehydrohalogenowanie soli  $\alpha$ -halogenofosfoniowych w obecności bromku litu w roztworze bezwodnego dimetyloformamidu [9].



Schemat 7

Sól  $\alpha$ -bromofosfoniową, która jest substratem w tej reakcji, otrzymuje się przez bromowanie odpowiedniego ylidu [9].

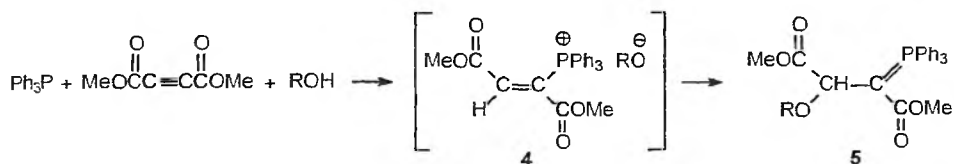


Schemat 8



### 1.3. ADDYCJA TRIFENYLOFOSFINY DO WIĄZANIA POTRÓJNEGO WĘGIEL-WĘGIEL

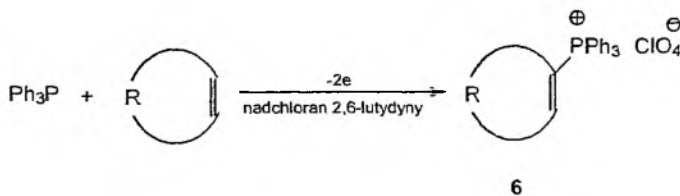
Często stosowaną metodą syntezy winylofosfin jest addycja trifenylofosfiny do pochodnych acetylenu. I tak, w wyniku reakcji trifenylofosfiny z estrem dimetylowym kwasu acetylenodikarboksylowego w obecności alkoholu otrzymuje się pośrednio sól winylofosfoniową **4**, która przechodzi następnie w stabilizowany rezonansowo ylid **5**. Reakcję prowadzi się w łaźni lodowej, w bezwodnym eterze. Niestabilna sól winylofosfoniowa **4** jest najczęściej używana do dalszych reakcji bez wcześniejszego wydzielenia [10].



Schemat 9

### 1.4. ELEKTROCHEMICZNA UTLENIAJĄCA ADDYCJA TRIFENYLOFOSFINY DO CYKLOALKENÓW

Jednoetapowa metoda otrzymywania soli 1-cykloalkenotrifenylofosfoniowych **6** polega na elektrochemicznym utlenianiu trifenylofosfiny w bezwodnym dichlormetanie, w obecności cykloalkenu. Reakcję prowadzi się na elektrodzie grafitowej w atmosferze azotu [11].



Schemat 10

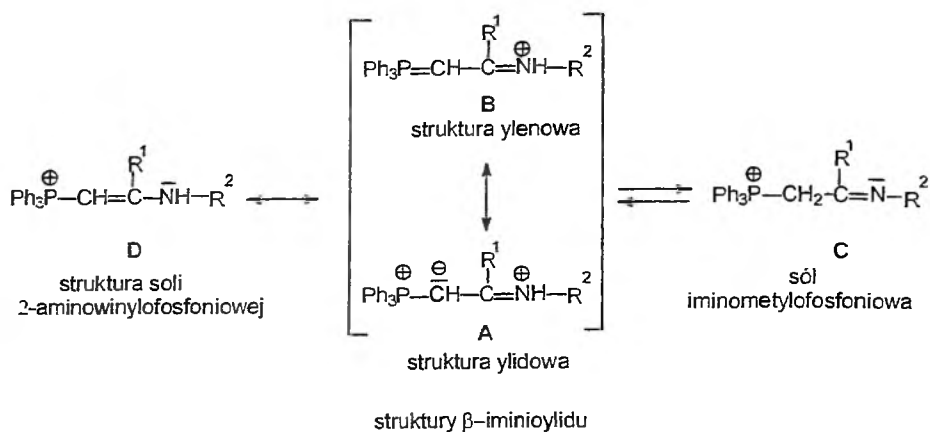
Wydajność syntezy soli winylofosfoniowych tą metodą wynosi 53–66%, zależnie od rodzaju użytego cykloalkenu [11].

### 1.5. SYNTEZA SOLI 2-(N-ACYLOAMINO)WINYLOFOSFONIOWYCH

Mazurkiewicz i wsp. opisali niedawno syntezę soli 2-(*N*-acyloamino)winylofosfoniowych **8** przez imidoilowanie ylidów  $\beta$ -karbonylowych halogenkami imidoilu [12,13].







Schemat 16

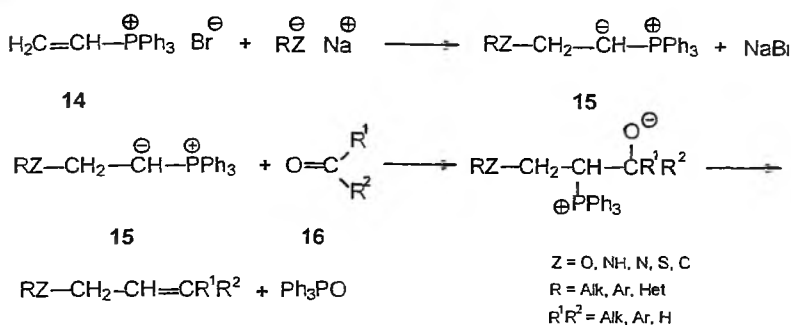
Ponadto, autorzy ci nie obserwowali iminowej formy tautomerycznej **C** syntezowanych związków opisywanej przez Schweizera ( $^1\text{H NMR}$ ) [16]. Eksperymenty wymiany izotopowej labilnych protonów za pomocą  $\text{D}_2\text{O}$  w roztworze  $\text{CD}_3\text{CN}$  wykazały, że wymiana izotopowa protonu w pozycji  $\alpha$ , która powinna zachodzić łatwo w przypadku istnienia równowagi tautomerycznej, jest możliwa dopiero w obecności silnych zasad, takich jak np. DBU [16].

## 2. ZASTOSOWANIE SOLI WINYLOFOSFONIOWYCH W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

### 2.1. SOLE WINYLOFOSFONIOWE W MIĘDZYCZĄSTECZKOWEJ REAKCJI WITTIGA

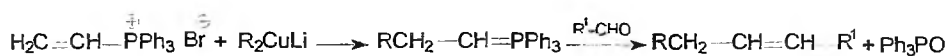
Schweizer i wsp. przeprowadzili szereg reakcji addycji nukleofilowej różnego rodzaju czynników nukleofilowych do soli winylotrifenylofosfoniowych **14** otrzymując ylidy **15**, których nie wydzielano, lecz poddawano międzycząsteczkowej reakcji Wittiga z aldehydami lub ketonami **16** [2].

Stosowane w tych reakcjach anionowe formy czynników nukleofilowych otrzymywane były w reakcji wodorku sodu lub etanolanu sodu z odpowiednim czynnikiem nukleofilowym (np. dietyloamina, piperydyna, piroleń, etanolem, *p*-toluenosulfonoamidem i innymi). W zależności od zastosowanych reagentów otrzymywano w tej reakcji stereoizomery (*Z*) lub (*E*), jednak najczęściej mieszaninę stereoizomerów. Wydajność reakcji była zależna od rodzaju substratu i wahała się w granicach 14–68% [2].



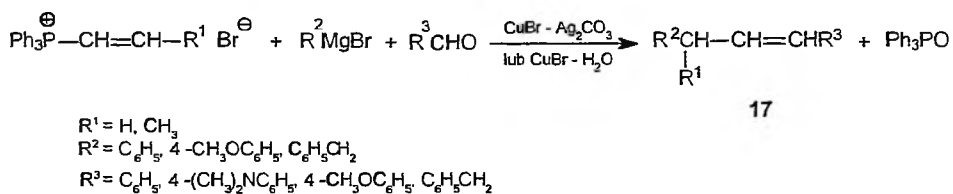
Schemat 17

Just i O'Connor zastosowali w tej reakcji związki miedziorganiczne jako czynniki nukleofilowe (R<sub>2</sub>CuLi, gdzie R = winyl, butyl, fenyl). Wykazali oni, że reakcja ze związkami miedziorganicznymi może zachodzić w sposób stereoselektywny w kierunku izomeru (Z) [17].



Schemat 18

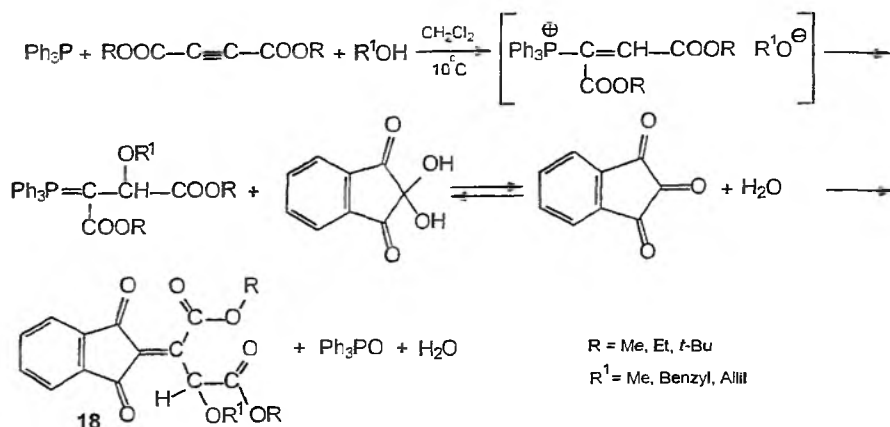
Ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie w tej reakcji związków Grignarda w obecności CuBr-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lub CuBr-H<sub>2</sub>O [18].



Schemat 19

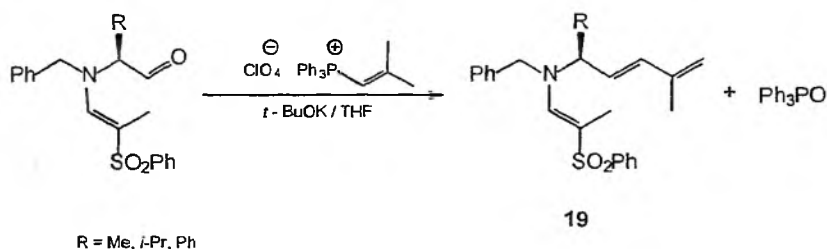
W wyniku tej reakcji otrzymywano podstawione alkeny **17** z dobrą wydajnością (73–90%) i stereoselektywnością, zależną w głównej mierze od natury podstawników w grupie fenylowej aldehydu. I tak obecność podstawników elektrodonorowych zwiększa ilość izomeru (E), podczas gdy podstawniki elektroakceptorowe powodują wzrost ilości izomeru (Z).

Ramazani i Bodaghi opisali reakcję soli winylofosfoniowej, syntezowanej *in situ* z trifenylofosfiny, estru kwasu acetylenodikarboksylowego i alkoholu z ninhydryną, prowadzącą do pochodnych indanu **18** z wydajnościami 63–70% [19].



Schemat 20

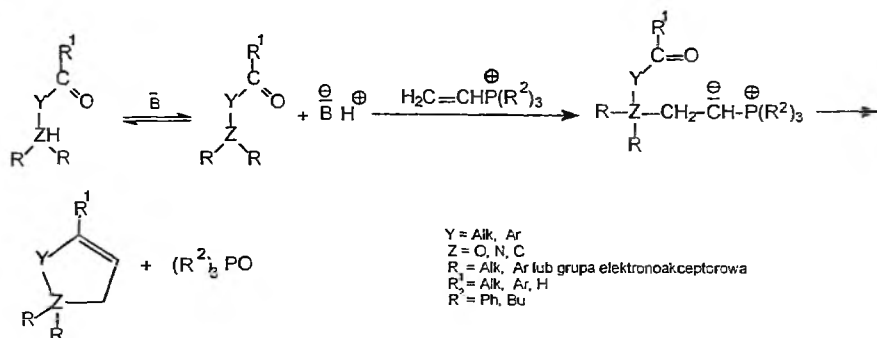
Sole winylofosfoniowe mogą być również wykorzystane bezpośrednio w reakcji Wittiga. I tak, Takeuchi i wsp. opisali przekształcanie tych soli w odpowiedni ylid działaniem *tert*-butanolanu potasu. W wyniku tej reakcji otrzymywano polieny 19 o konfiguracji (*Z*) z wydajnością 10–36% [20].



Schemat 21

## 2.2. SOLE WINYLOFOSFONIOWE W WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWEJ REAKCJI WITTIGA

Jak już wspomniano, w 1964 roku Schweizer podał ogólną metodę otrzymywania związków karbo- i heterocyklicznych z zastosowaniem soli winylofosfoniowych. Polegała ona na addycji nukleofili tlenowych, azotowych i węglowych, zawierających w cząsteczce grupę karbonylową do halogenków winylotrifenylofosfoniowych [1].

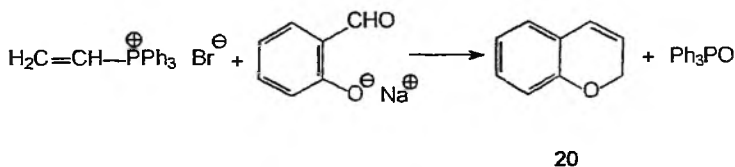


Schemat 22

Niżej omówiono bardziej szczegółowo wykorzystanie tej reakcji w syntezie organicznej.

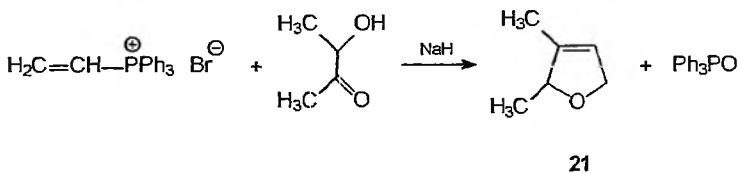
### 2.2.1. Zastosowanie tlenowych czynników nukleofilowych

W roku 1964 Schweizer opisał syntezę 2*H*-chromenu **20** w reakcji bromku winylotrifenylfosfoniowego z solą sodową aldehydu salicylowego zachodzącą z wydajnością 62–71% zależnie od warunków reakcji [1].



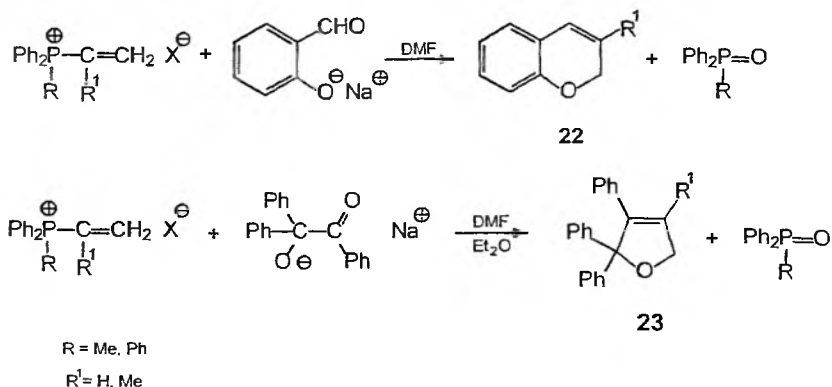
Schemat 23

W analogicznej reakcji z udziałem 3-hydroksy-2-butanonu Schweizer otrzymał 2,5-dihydro-2,3-dimetylofuran **21** z wydajnością 89% [1].



Schemat 24

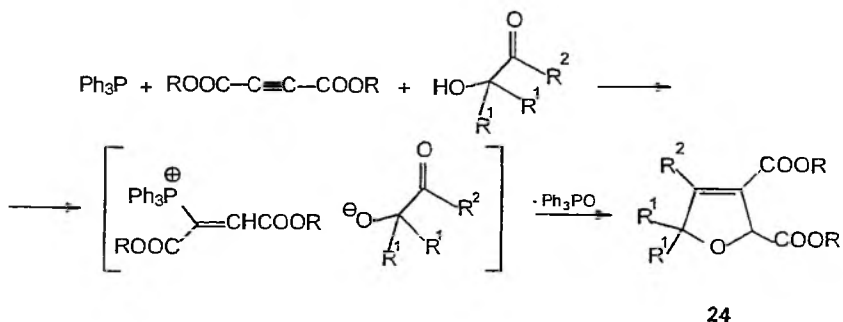
Kilka lat później Schweizer zastosował analogiczną reakcję do syntezy 3-podstawionych pochodnych 2*H*-chromenu **22** oraz podstawionych 2,5-dihydrofuranów **23** [21].



Schemat 25

Wydajności tej reakcji dla pochodnych 2*H*-chromenu **22** wynosiły 30–58%, natomiast dla pochodnych furanu **23** – 36–71%.

W podobnej reakcji Yavari i wsp., wychodząc z tryfenylofosfiny i diestru kwasu acetylenodikarboksylowego ( $\text{R} = \text{Me, Et, } t\text{-Bu}$ ) oraz 2-hydroksyketonów ( $\text{R}^1 = \text{H, Me}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Ph}$ ), otrzymywali pochodne furanu **24** z wydajnościami 70–81% [22].

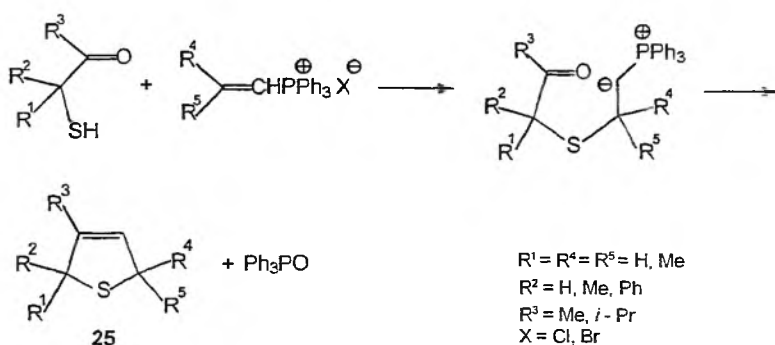


Schemat 26

### 2.2.2. Zastosowanie siarkowych czynników nukleofilowych

Generowanie ylidów fosforowych w reakcji soli winylofosfoniowych z siarkowymi czynnikami nukleofilowymi opisali McIntosh i wsp. [7]. Przeprowadzili oni szereg reakcji prowadzących do powstania alkilowych pochodnych 2,5-dihydrotiofenonu **25** z wydajnościami 6–91% [7].

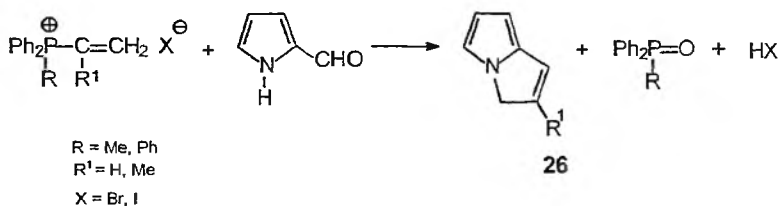




Schemat 27

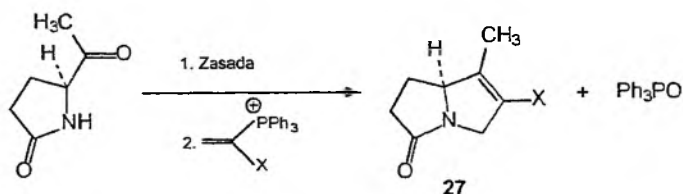
### 2.2.3. Zastosowanie azotowych czynników nukleofilowych

W reakcji soli winylofosfoniowej z 2-pirolokarbaldehydem w obecności wodoru sodu Schweizer otrzymywał bicykliczne pochodne pirolu **26** z wydajnościami 25–87% [21, 23].



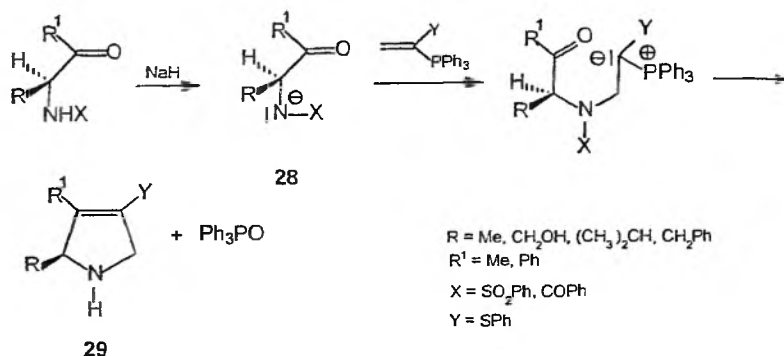
Schemat 28

W podobny sposób Boynton i wsp. otrzymywali z 5-acetylo-2-pirolidynonu bicykliczne pochodne 2-pirolidynonu **27** [24].



Schemat 29

Innym interesującym przykładem generowania ylidu z soli winylofosfoniowej i nukleofila azotowego z następczą reakcją Wittiga jest synteza 3-pirolin. Czynniki nukleofilowe **28** był tu generowany przez deprotonowanie atomu azotu  $\beta$ -ketonoamidu lub  $\beta$ -ketonosulfamidu za pomocą wodoru sodu [25].

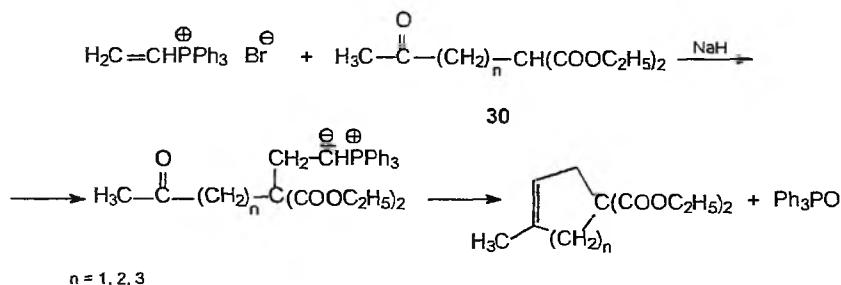


Schemat 30

Wartym podkreślenia jest fakt, że w reakcji tej z czystych enancjomerycznie pochodnych  $\beta$ -ketonoamidów otrzymuje się z wydajnościami 55–90% czyste enancjomerycznie pochodne pirolinu 29.

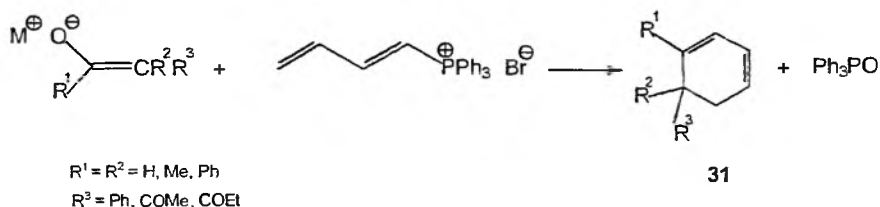
#### 2.2.4. Zastosowanie węglowych czynników nukleofilowych

Pierwszy przykład zastosowania węglowych czynników nukleofilowych w reakcji z solami winylofosfoniowymi opisali w roku 1965 Schweizer i O'Neill [26]. W reakcji ketonoestrów 30 z bromkiem winylotrifenylfosfoniowym wobec wodoru sodu otrzymywali oni cykloalkeny 5-, 6- lub 7-członowe z wydajnościami 51–69% [26].



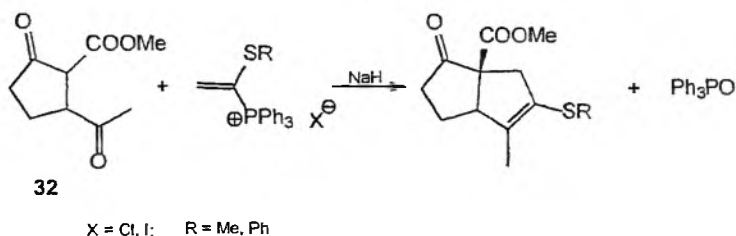
Schemat 31

Inny przykład zastosowania anionu enolanowego jako węglowego czynnika nukleofilowego opisał Fuchs [6], który w reakcjach bromku 1,3-butadienylotrienylofosfoniowego z anionami enolanowymi uzyskiwał 1,3-cykloheksadieny 31 z wydajnościami 35–57%. Atak nukleofila skierowany jest tu na pozycję 4 dienu.



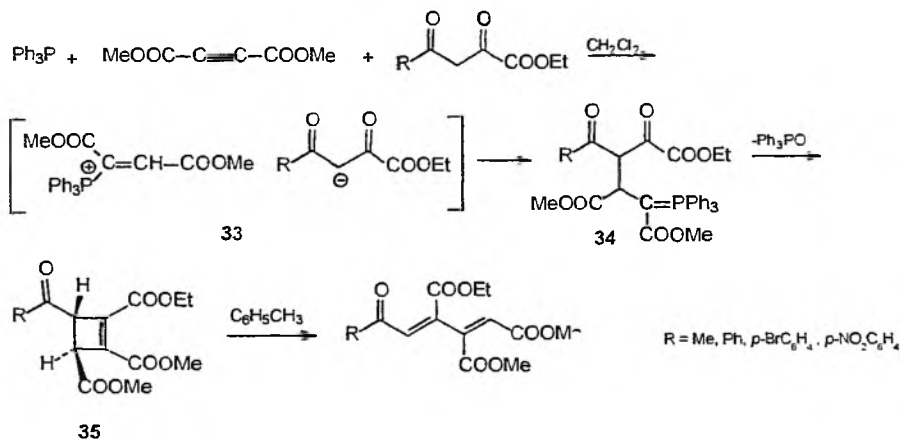
Schemat 32

Hewson i MacPherson w reakcji diketonoestru **32** z solą winylofosfoniową prowadzonej wobec wodoru sodu otrzymywali z wydajnościami 82–97% bicyklo[3,3,0]oktyny, używane dalej do syntezy związków pochodzenia naturalnego [27].



Schemat 33

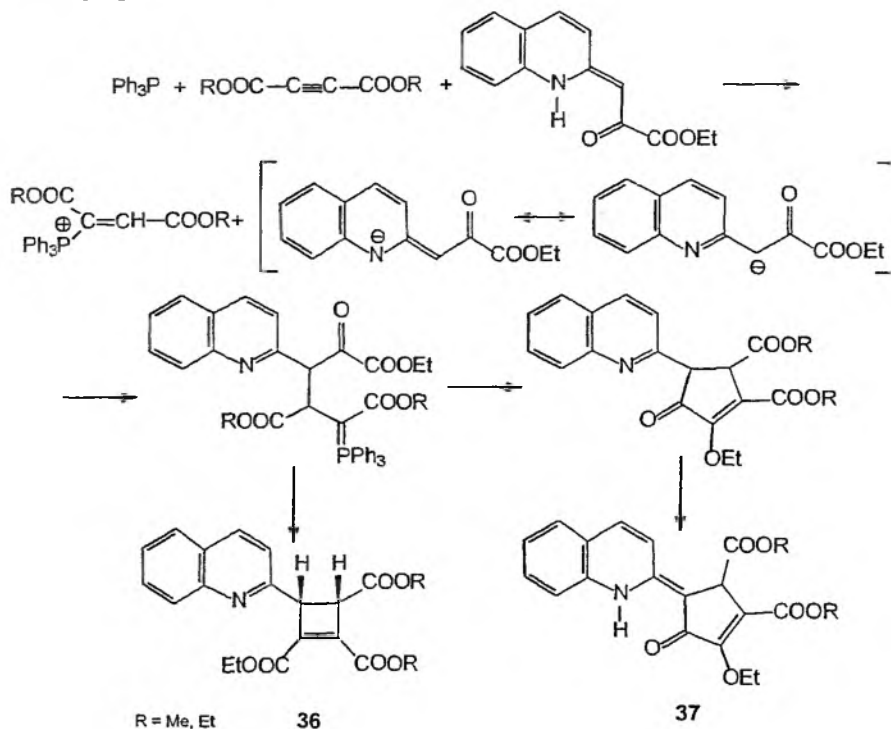
Yavari i wsp. otrzymywali silnie elektronodeficytowe 1,3-dieny w reakcji estru kwasu benzoilooctowego lub acetylooctowego z reaktywną solą winylofosfoniową **33**, otrzymywaną *in situ* z tryfenylofosfiny i estru kwasu acetylenodikarboksylowego. Addycja karboanionu do soli winylofosfoniowej prowadzi do ylidu **34**, który ulega wewnątrzcząsteczkowej reakcji Wittiga z utworzeniem naprężonego czteroczłonowego układu cyklobutenu **35** z wydajnościami 78–87%.



Schemat 34

Pod wpływem ogrzewania we wrzącym toluenie związek **35** ulega elektrocyklicznemu otwarciu pierścienia do 1,3-dienu z wydajnościami 76–87% [28, 29].

W podobny sposób Yavari i wsp. otrzymali mieszaninę triestrów kwasu 4-(2-chinolilo)-1-cyklobuteno-1,2,3-trikarboksyowego **36** z izomerycznymi pochodnymi cyklopentenonu **37** w proporcji molowej 1:4 z sumarycznymi wydajnościami 87–94% [30].



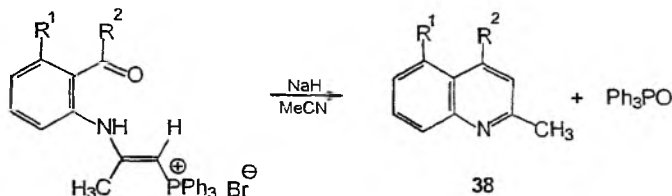
Schemat 35

## 2.3. INNE ZASTOSOWANIA SOLI WINYLOFOSFONIOWYCH W SYNTEZIE

### 2.3.1. Zastosowania syntetyczne soli 2-aminowinylofosfoniowych

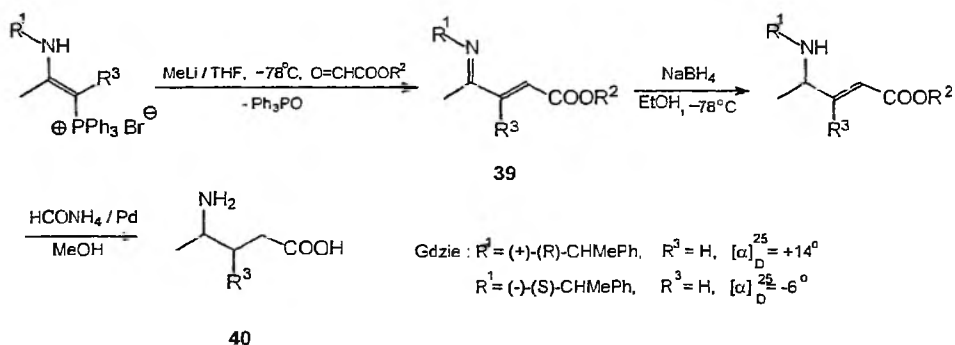
Znane od niedawna sole 2-aminowinylofosfoniowe, będące produktami addycji amin do bromku 2-propynylotrifenylfosfoniowego [15] lub produktami deacylowania soli 2-(*N*-acyloamino)winylofosfoniowych [16] znalazły szerokie zastosowanie syntetyczne. Alternatywną i, jak się wydaje, dominującą strukturą graniczną tych związków jest struktura  $\beta$ -iminioylidu (Schemat 16) [16].

W wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji Wittiga w obecności NaH ze związków tych otrzymano pochodne chinoliny **38** z wydajnościami 41–64% [15].



Schemat 36

Palacios i wsp. zastosowali sole 2-aminowinylofosfoniowe do syntezy związków biologicznie aktywnych lub ich prekursorów np. azadienu **39**, który jest prekursorem kwasu  $\gamma$ -aminomasłowego **40** w stereoselektywnej syntezie tego kwasu [31]. W międzycząsteczkowej reakcji Wittiga z estrami kwasu glioksalowego autorzy ci otrzymali, zależnie od rodzaju użytego chiralnego podstawnika  $R^1$ , prawo- lub lewo-skrętny kwas  $\gamma$ -aminomasłowy o skręcalności właściwej odpowiednio,  $+14^\circ$  i  $-6^\circ$  (lit. [32]  $+12^\circ$  dla kwasu (*R*)- $\gamma$ -aminomasłowego) [31].

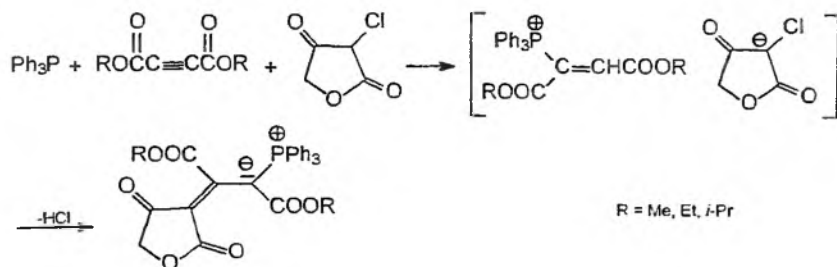


Schemat 37

Kwas  $\gamma$ -aminomasłowy jest głównym neurotransmiterem stosowanym przy leczeniu epilepsji. Analogi tego kwasu są inhibitorami enzymów, wchodzą również w skład produktów naturalnych o aktywności przeciwnowotworowej, takich jak np. Hapalosin, Dolastatin i Caliculin [31].

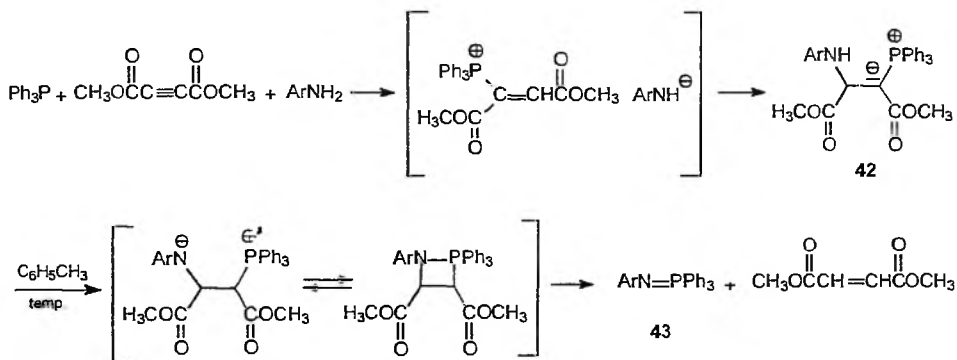
Palacios i wsp. opisali również reakcje Wittiga soli 2-aminowinylofosfoniowych z aldehydami i ketonami w THF, w obecności  $K_2CO_3$  prowadzące do alliloamin **41** [33]. Alliloaminy są ważną klasą związków ze względu na ich aktywność biologiczną. Znajdują one zastosowanie między innymi, jako czynniki chemoterapeutyczne, inhibitory enzymów, związki przeciwgrybiczne. Struktura alliloamin występuje w licznych produktach naturalnych [33]. Ponadto alliloaminy znajdują szerokie zastosowanie w syntezie takich związków, jak aminohydroksyloaminy,  $\beta$ - i  $\gamma$ -aminokwasy, pseudopeptydy, pochodne spermidyny oraz pięcio- i sześcioczłonowe układy heterocykliczne [31].





Schemat 40

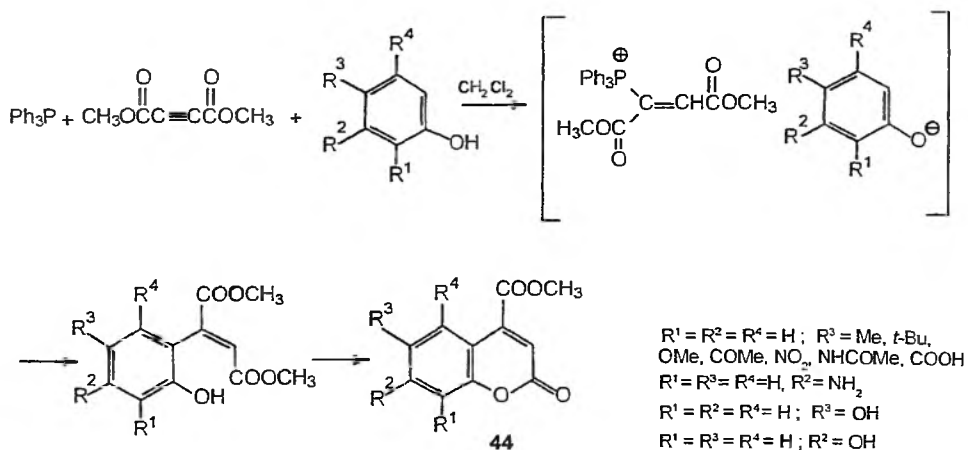
W analogiczny sposób Yavari i wsp. otrzymywali stabilizowane rezonansowo ylidy fosforowe w reakcjach diestru kwasu acetylenodikarboksylowego z tryfenylofosfiną oraz aminami aromatycznymi takimi jak: anilina, 1-naftyloamina, *p*-toluidyna, 4-bromoanilina, 4-nitroanilina, 4-acetyloanilina, 2-aminopirydyna, 2-amino-5-bromopirydyna w dichlorometanie, w temperaturze pokojowej z wydajnościami 96–98%. Powstałe ylidy **42** przekształcają się we wrzącym toluenie w aryloiminotryfenylofosforany **43** (97–98%) oraz fumaran lub maleinian dimetylu [36].



Schemat 41

### 2.3.3. Reakcje podstawienia nukleofilowego grupy tryfenylofosfoniowej

Ważną klasę związków naturalnych stanowią kumaryny. Yavari i wsp. przedstawili metodę otrzymywania 4-metoksykarbonylokumaryny **44** z estru kwasu acetylenodikarboksylowego, tryfenylofosfiny i podstawionych fenoli. Powstający jako produkt pośredni kation winylotryfenylofosfoniowy jest tu atakowany przez silnie aktywowaną pozycję *ortho* anionu fenolanowego, w wyniku czego odszczepia się tryfenylofosfina. Pochodne kumaryny powstają ostatecznie w wyniku wewnątrzcząsteczkowej laktonizacji z wydajnościami 40–90% [37].

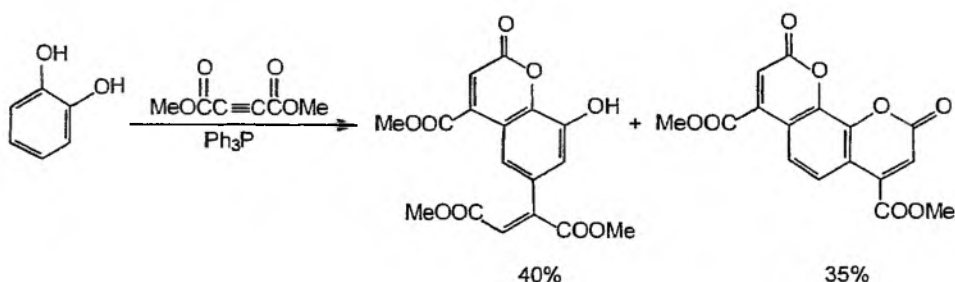


Schemat 42

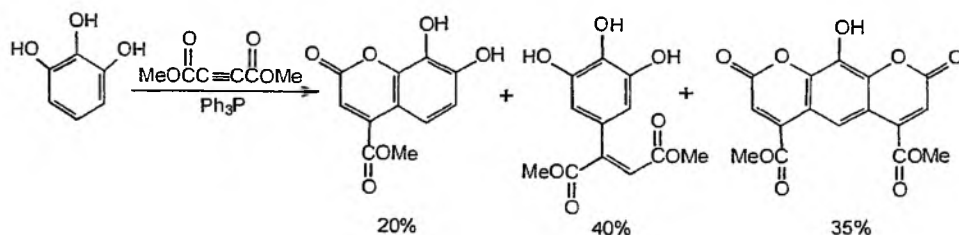
W analogiczny sposób w reakcji z 3-aminofenolem otrzymano pochodną 7-aminokumaryny z wydajnością 90% (Schemat 42)[38].

Podobnie z hydrochinonu i rezorcyny uzyskano, odpowiednio, pochodne 6-hydroksy i 7-hydroksykumaryny 44 (Schemat 42) [39].

W reakcjach z udziałem katechiny i pirogallolu otrzymano jedno-, dwu- i trójpięścieniowe produkty reakcji tych związków z jedną lub dwiema cząsteczkami soli winylofosfoniowej (Schematy 43 i 44) [39].



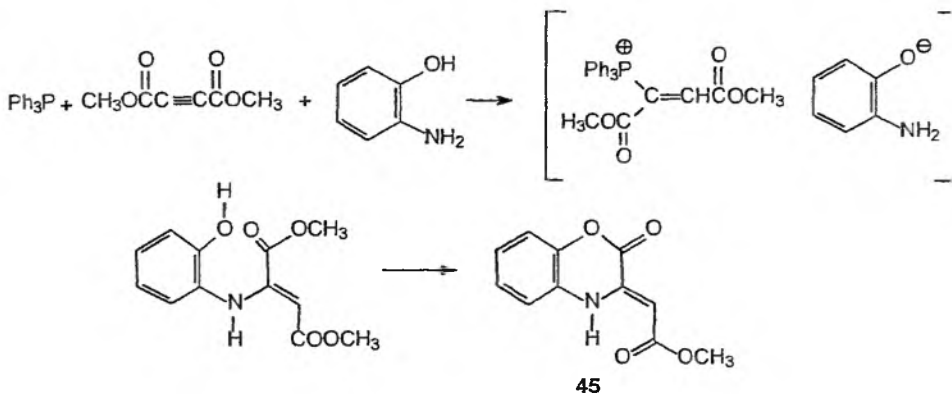
Schemat 43



Schemat 44

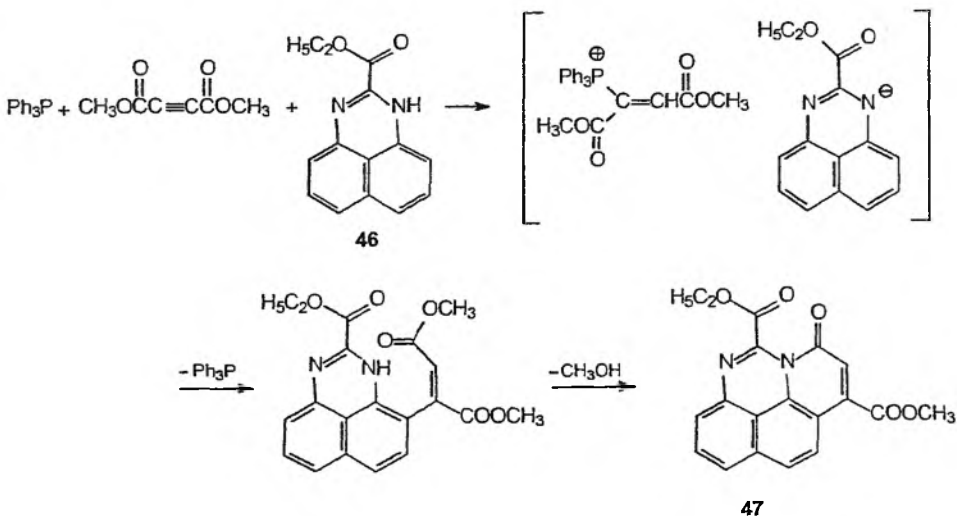


W podobnej reakcji z 2-aminofenolu, tryfenylofosfiny i estru dimetylowego kwasu acetylenodikarboksylowego otrzymano pochodne 1,4-benzoksazyny **45** z wydajnością 70% [38]. W tym przypadku podstawienie grupy tryfenylofosfoniowej jest wynikiem ataku nukleofilowego grupy aminowej na atom węgla w pozycji  $\beta$  soli winylofosfoniowej.



Schemat 45

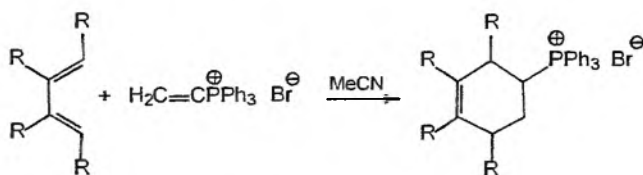
W analogiczny sposób w reakcji 1*H*-perimidyno-2-karboksylanu etylu **46** z estry kwasu acetylenodikarboksylowego i tryfenylofosfiną powstaje pochodna 7-okso-7*H*-pirydo[1,2,3-*cd*]-perimidyny **47** z wydajnością 70% [40].



Schemat 46

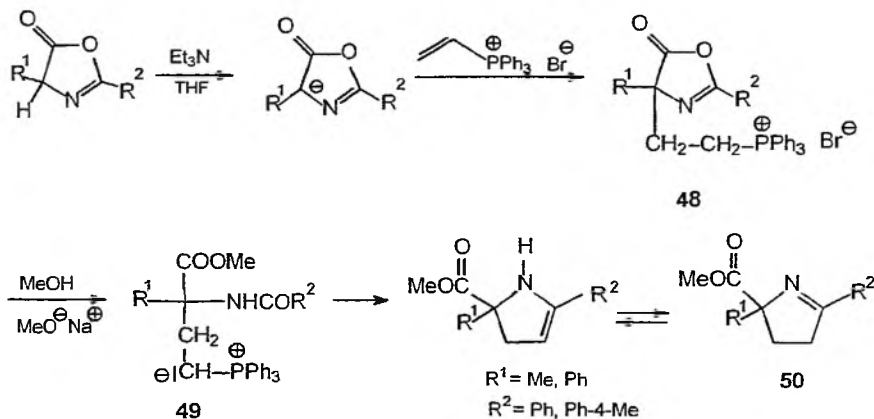
### 2.3.4. Inne reakcje soli winylofosfoniowych

Sole winylofosfoniowe stosowane były w reakcjach Dielsa-Aldera z różnego rodzaju dienami: 1,3-butadienem, izoprenem, 2,3-dimetylo-1,3-butadienem, cyklopentadienem i 1,3-cykloheksadienem. W reakcjach tych powstają odpowiednie cykliczne sole fosfoniowe z wydajnościami 90–96% [41].



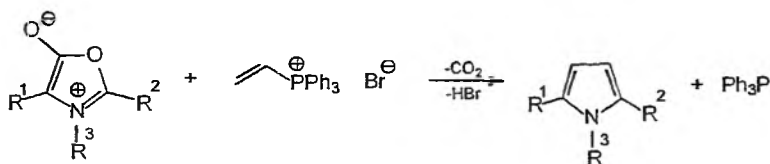
Schemat 47

Jak wykazali Clerici i wsp. sole winylofosfoniowe w reakcjach z 5(4*H*)-oksazoloniemi w obecności trietyloaminy tworzą  $\beta$ -podstawione sole etylofosfoniowe **48**. W wyniku otwarcia pierścienia oksazolonowego metanolem i deprotonowania metanolanem sodu sól tę można przekształcić w ylid fosforowy **49**, ulegający wewnątrzcząsteczkowej reakcji Wittiga prowadzącej do pochodnej piroliny **50** [42].



Schemat 48

Clerici ze wsp. przeprowadzili również szereg syntez pochodnych pirolu z soli winylofosfoniowych oraz protonowanych 5(4*H*)-oksazolonów ( $R^3 = \text{H}$ ), jak również tzw. „munchenonów” ( $R^3 = \text{Me}$ ). W przypadku protonowanych oksazolonów wydajności reakcji wynosiły 40–41%, natomiast reakcjach z udziałem „munchenonów” – 48–53% [43].



$R^1 = \text{Ph, Ph-4-Cl, Ph-4-OMe}$

$R^2 = \text{Ph, Ph-4-Cl, Ph-4-Me, } i\text{-Pr}$

$R^3 = \text{H, Me}$

Schemat 49

### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] E.E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2744.  
 [2] E.E. Schweizer, L.D. Smucker, R.J. Votral, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 467.  
 [3] B.S. Drach, V.S. Brovarets, O.B. Smolii, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, **72**, 1661; translated from *Zh. Obshch. Khim.*, 2002, **72**, 1764.  
 [4] M.H. Kowalski, R.J. Hinkle, P.J. Stang, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 2783.  
 [5] R.J. Hinkle, P.J. Stang, M.H. Kowalski, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 5033.  
 [6] P.L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, 1974, **46**, 4055.  
 [7] J.M. McIntosh, H.B. Goodbrand, G.M. Masse, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 202.  
 [8] J. Font, P. de March, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 2391.  
 [9] E.E. Schweizer, A.T. Wehman, *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 343.  
 [10] I.F. Wilson, I.J.C. Tebby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 2830.  
 [11] H. Ohmori, T. Takanami, M. Masui, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 2199.  
 [12] R. Mazurkiewicz, B. Fryczkowska, R. Luboradzki, A. Włochowicz, W. Mól, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 8725; Erratum – *Tetrahedron Lett.*, 2002 **43**, 915.  
 [13] R. Mazurkiewicz, B. Fryczkowska, R. Gabański, R. Luboradzki, A. Włochowicz, W. Mól, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2002, **177**, 2589.  
 [14] C.J.M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5856.  
 [15] E.E. Schweizer, S. De Voe Goff, W. P. Murray, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 200.  
 [16] B. Fryczkowska, *Rozprawa doktorska*, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.  
 [17] G. Just, B. O'Connor, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 1799.  
 [18] Y. Shen, J. Yao, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 8659.  
 [19] A. Ramazani, A. Bodaghi, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 567.  
 [20] H. Takeuchi, T. Fujimoto, K. Hoshino, J. Motoyoshiya, A. Kakehi, I. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7172.  
 [21] E.E. Schweizer, A.T. Wehman, D.M. Nycz, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 1593.  
 [22] I. Yavari, M.H. Mosslemin, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 9169.  
 [23] E.E. Schweizer, K.K. Light, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2963.  
 [24] C.M. Boynton, A.T. Hewson, D. Mitchell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 3599.  
 [25] I. Burley, A.T. Hewson, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 7099.  
 [26] E.E. Schweizer, G. O'Neill, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 2082.  
 [27] A.T. Hewson, D.T. MacPherson, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 5807.  
 [28] I. Yavari, A.R. Samzadeh-Kermani, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 6343.  
 [29] I. Yavari, S. Asghari, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 11853.

- [30] I. Yavari, M. Adib, M. Esnaashari. *Monatsh. Chem.*, 2001, **132**, 1557.
- [31] F. Palacios, D. Aparicio, J. Garcia, E. Rodriguez, A. Fernandez-Acebes. *Tetrahedron*, 2001, **57**, 3131.
- [32] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> edition; CRC Press: Cleveland, Ohio, 1975-1976.
- [33] F. Palacios, D. Aparicio, J. Garcia, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 9609.
- [34] A.A. Esmaili, M. Ghereghloo, M.R. Islami, H.R. Bijanzadeh, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 4785.
- [35] I. Yavari, F. Nourmohammadian, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 5221.
- [36] I. Yavari, M. Adib, L. Hojabri, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 7213.
- [37] I. Yavari, R. Hekrnad-Shoar, A. Zonouzi, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 2391.
- [38] I. Yavari, M. Adib, L. Hojabri, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 6895.
- [39] I. Yavari, M. Adib, L. Hojabri, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 7537.
- [40] I. Yavari, M. Adib, F. Jahani-Moghaddam, H. R. Bijanzadeh, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 6901.
- [41] R. Bonjouklian, R.A. Ruden, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 4095.
- [42] F. Clerici, M.L. Gelmi, D. Pocar, R. Rondena, *Tetrahehron*, 1995, **51**, 9985.
- [43] F. Clerici, M.L. Gelmi, P. Trimarco, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 5763.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 września 2004

# SAPONINY STEROIDOWE

## STEROID SAPONINS

**Henryk Myszk**, **Dorota Bednarczyk**

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

---

Abstract

Wstęp

1. Saponiny cholestanowe

1.1. Budowa

1.2. Metody syntezy i właściwości biologiczne

2. Saponiny furostanowe

2.1. Budowa i właściwości biologiczne

2.2. Metody syntezy chemicznej

3. Saponiny spirostanowe

3.1. Budowa

3.2. Synteza i właściwości biologiczne

3.2.1. Saponiny tigogeniny

3.2.2. Saponiny ruskogeniny

3.2.3. Saponiny diosgeniny

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Henryk Myszk** urodził się w 1958 roku w Miastku. W roku 1982 ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Od tego roku jest związany zawodowo z tą Uczelnią. Pracę doktorską pt. „Budowa i właściwości produktów reakcji chlorków *O*-acetylo-2-deoksy-2-nitrozo-*D*-glikopiranozyli z pirazolem i pochodnymi hydroksyaminokwasów” obronił w 1986 roku. W latach 1989–91 przebywał na stażu naukowym w University of Tennessee w Memphis (USA). Obecnie jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, pełniącym jednocześnie funkcję

Prodziekana ds. Studenckich. Pracę naukową wykonuje w Zakładzie Chemii Cukrów. Jest współautorem kilkunastu prac z dziedziny chemii cukrów. Obecnie główny nurt badań stanowią synteza i właściwości antynowotworowe glikozydów diosgenyłu. Dodatkowe informacje można znaleźć na stronie domowej Zakładu Chemii Cukrów UG: <http://www.chem.univ.gda.pl/zchc/>



**Dorota Bednarczyk** urodziła się w 1974 roku w Lubawie. W roku 1998 ukończyła studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. W tym też roku rozpoczęła studia doktoranckie na tym Wydziale. Pracę doktorską pt. „Synteza, budowa i właściwości biologiczne wybranych pochodnych diosgeniny” obroniła w maju 2003 r.

## ABSTRACT

Chemistry and biochemistry of glycoconjugates have been a serious challenge for scientists since many years. Among the huge number of glycoconjugates there is a large group of compounds called saponins, specific glycosides that can be found in many plants. However, they can also be collected from some marine organisms. Nowadays, the main source of saponins is the flora of tropical and temperate zones, such a kind of plants: *Costus*, *Discorea*, *Paris*, *Solanum*, *Trigonella*, *Trillium* and *Yucca*. Furthermore, the large quantities of saponin can be found in food and beverage plants, including oats, peanuts, soybeans, garlic, onion, spinach, leafs of tea, etc. They are active components of some herbs used in therapeutics, e.g. in Poland the fenugreek seeds are used as a decoction for treatment of skin inflammation, moreover they are the components of antisnoring drops, as well as a part of nutrients for culturists. In Orient countries the number of saponins have long been used as pharmaceutical agents, such as those from ginseng, red clover, licorice, horse chestnut, senega and from many others traditional Chinese herbal medicinal plants [1, 2, 27].

The popularity of the discussed group of glycosides comes from their interesting bioactivity. Biological investigations showed that saponins stop the sedimentation process of lipids on the aorta-wall, they slow down the production of sugars, proteins, lipids and bile acids in the liver. Furthermore, they are good antifungal and antibacterial agents, also show an anti-inflammatory and antiallergic activity. It has been found that the crude extract of some plants, especially in the aerial portion, containing the diosgenin glycosides display anti-neoplastic properties against several strains of human cancer cells [4-9].

Structurally, the saponins are classified as steroid or triterpenoid glycosides depending upon the nature of the aglycone, which is generally called sapogenin. The steroid saponins have cyclopentaphenanthrene backbone in aglycone, for example diosgenin, tigogenin, sarsapogenin. Saponins containing nitrogen in aglycone backbone belong also to this group. Triterpenoid saponins have usually 30-carbon atoms in tetra- or pentacyclic aglycone. The carbohydrate residue (hydrophilic part of glycosides), usually a mono-, di-, tri- or tetrasaccharide, is covalently attached to the sapogenin backbone (hydrophobic element). The sugar moiety, in most saponins, is attached to the 3-OH of a sapogenin via the 1,2-*trans*-glycosidic bond. The difficulties in isolation of homogeneous saponins from natural sources prompted chemists to the synthesis of these type compounds. Chemical synthesis could provide a real way to the availability of required saponins [10-104].

The largest and also the most interesting class of saponins is the first group – the steroid saponins, because of their biological activity. To this group belong three class of compounds: cholestanolic, furostanolic and spirostanolic saponins.

**Keywords:** saponins, glycosides, D-glucose, D-glucosamine, diosgenin, ruscogenin, tigogenin

**Słowa kluczowe:** saponiny, glikozydy, D-glukoza, D-glukozamina, diosgenina, ruskogenina, tigogenina

---

---

## WSTĘP

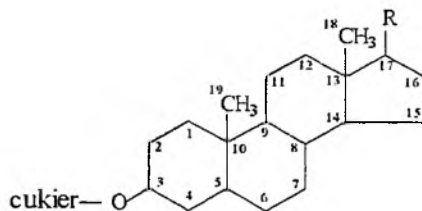
Od kilkudziesięciu lat niezmiennym zainteresowaniem wśród wielu badaczy cieszą się związki zwane saponinami (łac. *sapo* – mydło). Stanowią one grupę substancji naturalnych posiadających właściwości związków powierzchniowo czynnych. Konsekwencją tego jest zdolność do tworzenia bardzo stabilnych pian w roztworach wodnych, dzięki czemu ekstrakty roślinne zawierające saponiny były używane do wyrobu mydła już setki lat temu i stąd pochodzi nazwa tej grupy związków [1].

Saponiny są związkami występującymi głównie w świecie roślin lądowych, chociaż można je również znaleźć w niektórych organizmach morskich. Obecnie, głównym źródłem pozyskiwania saponin jest roślinność tropikalna m.in. gatunku *Costus*, *Dioscorea*, *Paris*, *Solanum*, *Trigonella*, *Trillium*, *Yucca*. Poza tym związki te występują w dość dużych ilościach w wielu roślinach pastewnych, m.in. w owsie, orzechach ziemnych, soi, grochu, soczewicy, czosnku, cebuli, szpinaku oraz szparagach – są więc składnikiem naszej diety. Stanowią też aktywny składnik wielu ziół stosowanych w lecznictwie, np. w Polsce stosowany jest odwar z nasion kozieradki pospolitej (*Trigonella foenum graecum*) do okładów przy ropnych zapaleniach skóry, są składnikiem kropeł przeciw chrapaniu a także stanowią składnik odżywek dla kulturystów. Natomiast w krajach Dalekiego Wschodu występują m.in. w żeń-szeniu, lukrecji, korzeniu pierwiosnka i czerwonej koniczynie [2].

Popularność omawianych związków wynika przede wszystkim z ich aktywności biologicznej. Przeprowadzone na zwierzętach badania dowiodły, że saponiny hamują proces osadzania się lipidów w ścianie aorty, spowalniają produkcję cukrów, protein, lipidów i kwasów żółciowych w wątrobie, poza tym są dobrymi środkami przeciwwgrzybiczymi, przeciwbakteryjnymi oraz posiadają właściwości przeciwnowotworowe.

Saponiny są strukturalnie różnorodną klasą glikozydów zbudowanych z aglikonu, tzw. sapogeniny oraz z części cukrowej, którą stanowi monocukier, di-, tri- lub oligosacharyd. Ze względu na budowę sapogeniny, saponiny dzielimy na:

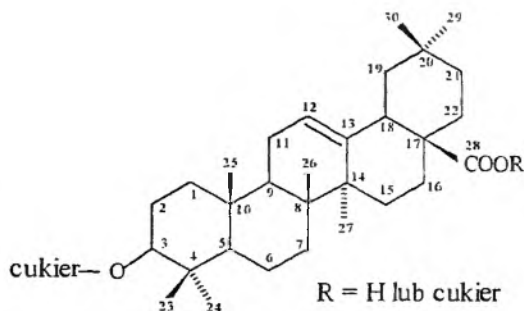
- steroidowe – aglikon zawiera jako podstawowy szkielet układ cyklopentafenantrenu, czyli gonanu (skondensowane trzy pierścienie sześciowęglowe i jeden pięciowęglowy), w którym do atomu węgla C-17 przyłączony jest łańcuch alifatyczny (R) lub jego modyfikacje w postaci pierścieni heterocyklicznych (Rysunek 1), a część cukrowa połączona jest najczęściej wiązaniem *O*-glikozydowym z atomem węgla C-3 [3];



Rysunek 1

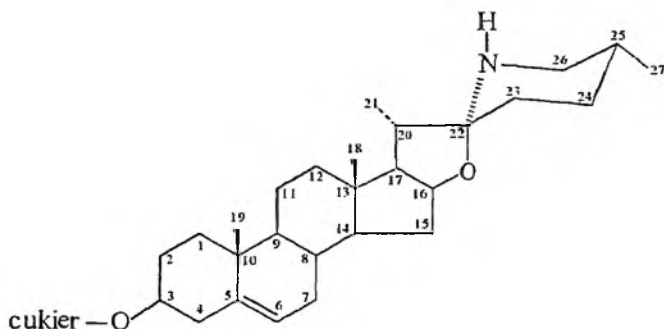


- triterpenoidowe – składają się z 30-węglowego tetra- lub pentacyklicznego aglikonu, do którego część cukrowa może być przyłączona w różnych pozycjach; wśród tej grupy licznie reprezentowane są saponiny kwasu oleanowego (Rysunek 2), [4-6];



Rysunek 2

- zasadowe saponiny steroidowe – zwane inaczej glikoalkaloidami steroidowymi, a będące azotowymi analogami saponin steroidowych; najliczniejszą grupę stanowią te, w których aglikonem jest solasodyna (Rysunek 3) [7, 8].



Rysunek 3

solamargina cukier =  $\alpha$ -L-Rha-(1→4)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1→2)]- $\beta$ -D-Glc

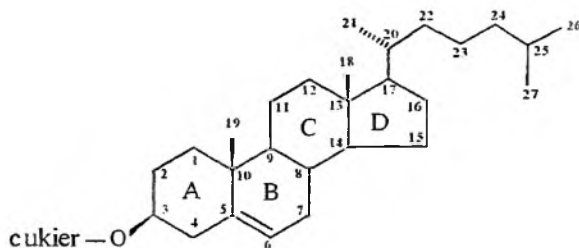
solasonina cukier =  $\alpha$ -D-Glu-(1→3)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1→2)]- $\beta$ -D-Gal

Najliczniejsza i szczególnie interesująca pod kątem właściwości biologicznych jest pierwsza grupa, tj. grupa saponin steroidowych. Ponieważ glikozydy steroidowe różnią się przede wszystkim charakterem podstawnika R związanego z atomem węgla C-17, to wśród nich można wyróżnić trzy klasy saponin: cholestanowe, furostanowe i spirostanowe [9].

## 1. SAPONINY CHOLESTANOWE

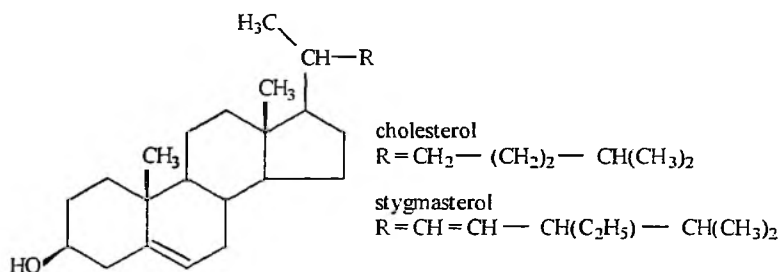
### 1.1. BUDOWA

Saponiny cholestanowe charakteryzują się układem czterech skondensowanych pierścieni, w którym do atomu węgla C-17 pierścienia D dołączony jest łańcuch alkilowy (Rysunek 4).



Rysunek 4

Aglikon w tej klasie glikozydów może różnić się stopniem nasycenia układu cholestanowego i może zawierać dodatkowe atomy węgla w łańcuchu bocznym. W wielu związkach występują także dodatkowe grupy funkcyjne, np. hydroksylowe, w łańcuchu bocznym lub w szkielecie cholestanowym. Część hydrofobową tych saponin stanowi m.in. reszta cholesterolu i stygmasterolu (Rysunek 5).

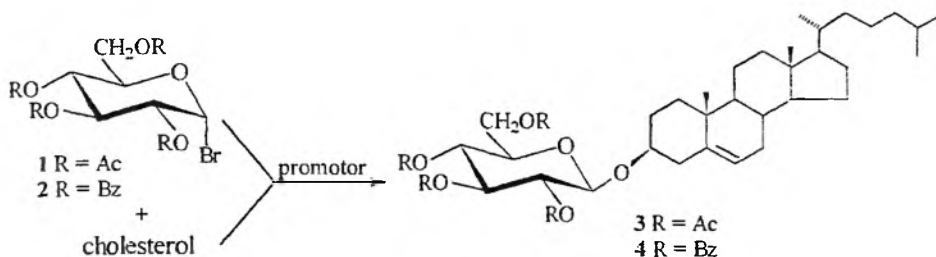


Rysunek 5

### 1.2. METODY SYNTEZY I WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE

Ze względu na funkcję, jaką pełni cholesterol w organizmach ludzi i zwierząt prace nad glikozydami cholest-5-en-3 $\beta$ -ylu (cholesterolu) mają na celu przede wszystkim znalezienie związków biologicznie aktywnych. Cholesterol jest też często stosowany jako związek modelowy przy opracowywaniu nowych metod glikozydowania.

W najstarszych pracach dotyczących metod syntezy *O*-glikozydów cholesterolu wykorzystano łatwo dostępne acylowe pochodne 1-halogenocukrów w obecności różnych katalizatorów i w różnorodnych rozpuszczalnikach. Wulff [10, 11] oraz Uvarova i wsp. [12] wykorzystali w tych syntezach bromki 2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- (1) i 2,3,4,6-tetra-*O*-benzoilo- $\beta$ -D-glukopiranozyłu (2) (Schemat 1).

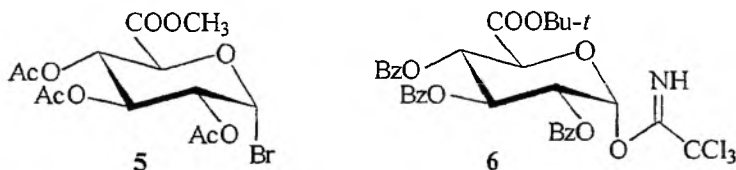


Schemat 1

Reakcje kondensacji klasyczną lub zmodyfikowaną metodą Koenigs-Knorra, przy udziale takich promotorów jak:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgO}$  +  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{CdCO}_3$ , najczęściej prowadziły do powstawania mieszaniny  $\alpha, \beta$ -D-glikozydów. Największą stereoselektywność w kierunku  $\beta$ -D-glikozydów uzyskano przy zastosowaniu  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  w nitrometanie. Otrzymano prawie wyłącznie  $O^3$ -(2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\beta$ -D-glukopiranozylo)cholesterol (3) z wydajnością 77% i  $O^3$ -(2,3,4,6-tetra-*O*-benzoilo- $\beta$ -D-glukopiranozylo)cholesterol (4) z wydajnością 87%. Użycie  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  i bromku 1 w benzenie pozwoliło w krótkim czasie również uzyskać prawie wyłącznie anomer  $\beta$ -D.

Opisaną metodę wykorzystano m.in. do syntezy  $O^3$ -( $\beta$ -D-glukopiranozylo-,  $\beta$ -D-galaktopiranozylo- i  $\alpha$ -D-arabinopiranozylo)cholesterolu celem zbadania aktywności hemolitycznej i przeciwgrzybiczej tych związków. Okazało się, że są one aktywne tylko w niewielkim stopniu, co prawdopodobnie spowodowane jest obecnością łańcucha alkilowego przy C-17 [13].

Cholesterol łączono również z pochodnymi kwasów glukopiranozyliuronowych [2, 14]. W tych reakcjach efektywnymi donorami były (bromek 2,3,4-tri-*O*-acetylo- $\alpha$ -D-glukopiranozylo)uronian metylu (5) oraz (trichloroacetoimidan 2,3,4-tri-*O*-benzoilo- $\alpha$ -D-glukopiranozylo)uronianu *t*-butylu (6) (Rysunek 6).

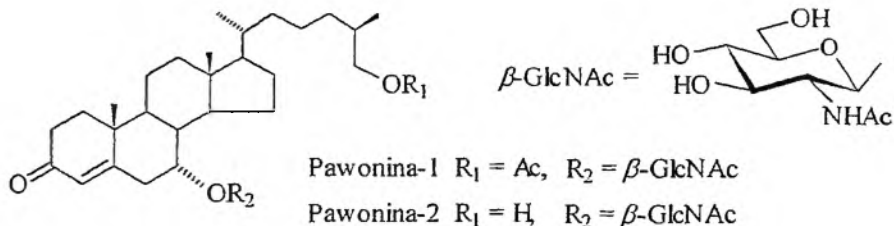


Rysunek 6

W reakcji bromku **5** z cholesterolem w benzenie, w obecności  $\text{Ag}_2\text{O}$ , uzyskano odpowiedni glikozyd o konfiguracji  $\beta$ -D z 86% wydajnością a w przypadku pochodnej **6**, sprzężanej wobec triflanu trimetylosililu w dichlorometanie, również uzyskano glikozyd  $\beta$ -D z bardzo wysoką 95% wydajnością.

Cholesterol poddano także reakcjom glikozyzowania oligosacharydami. Ikeda i wsp. [15] otrzymali oba anomery  $O^3$ -{ $\alpha$ -L-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ -L-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-glukopiranozylo}cholesterolu celem sprawdzenia ich właściwości przeciwnowotworowych. Pomysł syntezy takich połączeń wziął się stąd, że  $\beta$ -D-glikozydy steroidowe o właściwościach cytotoksycznych, a wyizolowane z roślin gatunku *Solanum*, w swoich cząsteczkach posiadają trisacharyd o podanej budowie.

Wśród saponin cholestanowych spotyka się również glikozydy, których część cukrową stanowią pochodne aminocukrów. Przykładem są pawonina-1 i pawonina-2 wyodrębnione z gatunku soi *Pardachirus pavoninus* (Rysunek 7).



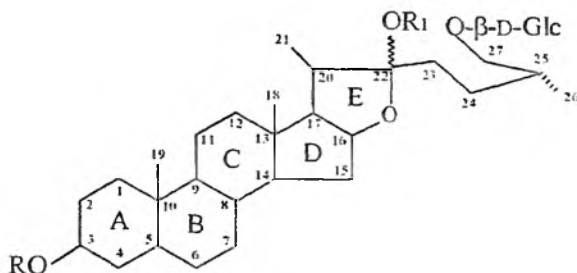
Rysunek 7

Związki te są substancjami toksycznymi dla ryb, powodują hemolizę erytrocytów oraz działają jako substancje odstraszające rekiny [16]. Aglikon pawoniny-2 jest bardzo ważny w leczeniu arteriosklerozy.

## 2. SAPONINY FUROSTANOWE

### 2.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE

Saponiny furostanowe są otrzymywane prawie wyłącznie ze źródeł naturalnych, najczęściej z roślin wykorzystywanych w medycynie ludowej [9, 17–30]. Są związkami o strukturze 16,22-epoksycholestanu (Rysunek 8). Od aglikonu saponin cholestanowych odróżnia je pierścień E, co oznacza, że ich część hydrofobową stanowi (25*R*)-furost-5-en-3 $\beta$ ,22 $\xi$ ,26-triol. Fragment hydrofilowy, oprócz cząsteczki  $\beta$ -D-glukopiranozy przy C-26, składa się z oligosacharydu przy atomie węgla C-3, w skład którego wchodzi: L-ramnoza, D-glukoza, D-galaktoza i D-ksyloza.



- proto-dioscyina R =  $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Glc, R<sub>1</sub> = H  
 metylo-proto-dioscyina R =  $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Glc, R<sub>1</sub> = Me  
 metylo-proto-Pb R =  $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Glc, R<sub>1</sub> = Me  
 metylo-proto-rapissaponina R =  $\beta$ -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Glc,  
 R<sub>1</sub> = Me  
 indiozyd A R =  $\beta$ -D-Xyl-(1 $\rightarrow$ 3)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Glc, R<sub>1</sub> = Me  
 indiozyd B R =  $\beta$ -D-Xyl-(1 $\rightarrow$ 3)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Gal, R<sub>1</sub> = H  
 indiozyd C R =  $\beta$ -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 3)-[ $\alpha$ -L-Rha-(12)]- $\beta$ -D-Gal, R<sub>1</sub> = H  
 balanitezyina R =  $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-Rha-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-Xyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-Xyl, R<sub>1</sub> = H

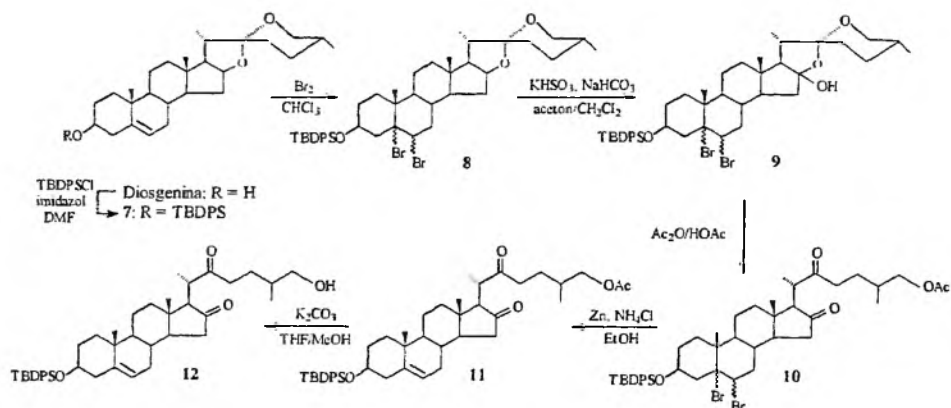
Rysunek 8

Odkrycie tej klasy saponin nastąpiło dużo później niż saponin cholestanowych i spirostanowych, co było spowodowane faktem, że w ekstraktach roślinnych obserwowano saponiny spirostanowe, które są produktami przemiany tych związków. Takie przemiany zachodzą przy udziale enzymów ( $\beta$ -glukozydaz) obecnych w roślinach, które bardzo łatwo usuwają resztę glukopiranozylową połączoną z atomem tlenu O<sup>26</sup>, a uzyskane w ten sposób 22,26-diole w kwaśnych warunkach, panujących podczas izolowania, ulegają przemianie, poprzez zamknięcie kolejnego pierścienia F, do saponin spirostanowych. Z tego względu saponiny furostanowe uważane są za prekursory saponin spirostanowych.

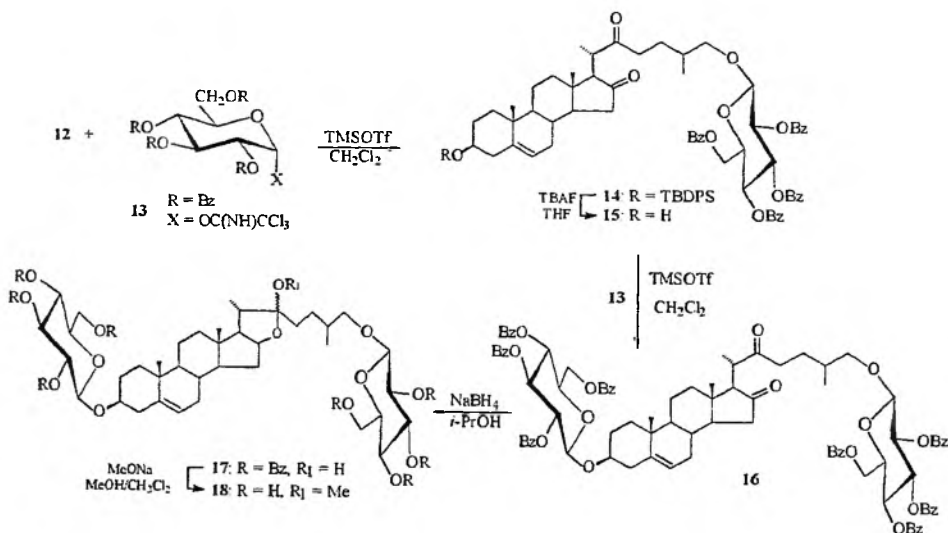
Bardzo popularnymi saponinami furostanowymi są proto-dioscyina i metylo-proto-dioscyina (prekursory dioscyiny), które wraz z grupą indiozydów A–C wyizolowano, m.in. z roślin rodzaju *Solanum*. Te rośliny są używane w niektórych rejonach Japonii, Chile i Brazylii jako warzywa oraz jako środki lecznicze [18]. Użytkano je także z nasion kozieradki uprawianej w krajach śródziemnomorskich, w Indiach oraz w niewielkich ilościach także w Polsce. Badania przeprowadzone na tej grupie saponin wykazały, że niektóre z nich wykazują cytotoksyczność w stosunku do nowotworowych linii komórkowych (np. proto-dioscyina jest toksyczna w stosunku do niektórych komórek rakowych ludzkiej leukemii), a inne są środkami przeciwzapalnymi lub posiadają właściwości obniżające poziom cholesterolu [31, 32].

## 2.2. METODY SYNTEZY CHEMICZNEJ

Synteza chemiczna saponiny furostanowej została opisana po raz pierwszy dopiero w 2001 roku przez Yu i wsp. [9]. W wyniku sekwencji 11 reakcji, z całkowitą wydajnością 26%, autorzy otrzymali  $O^3$ -( $\beta$ -D-glukopiranozylo)- $O^{26}$ -( $\beta$ -D-glukopiranozylo)-22-metoksy-(25*R*)-furost-5-en-3 $\beta$ -ol (18, Schemat 2 i 3).



Schemat 2



Schemat 3

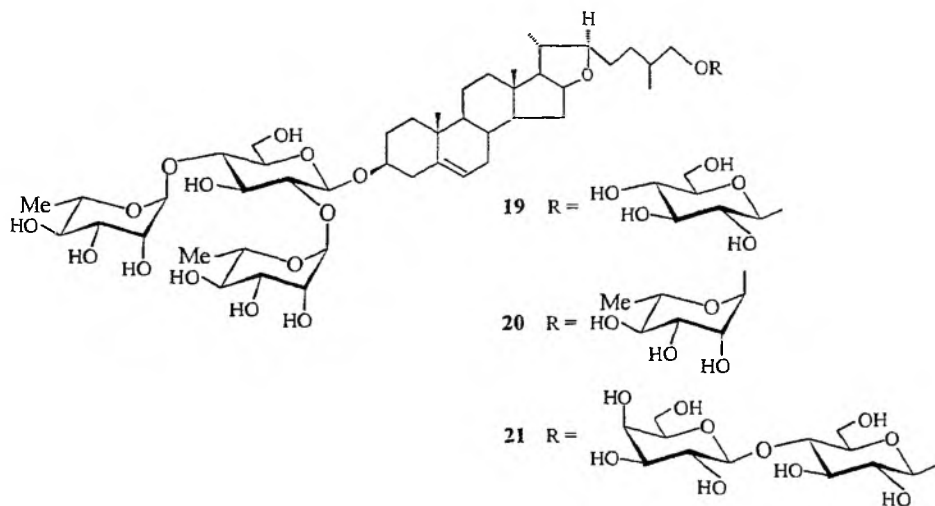
Substratem w syntezie aglikonu była diosgenina, którą poddano następującym przemianom: (i) założenie osłony 3-*O*-*tert*-butylo-difenylosililowej – związek 7 (Sche-

mat 2), (ii) zabezpieczenie wiązania podwójnego C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> poprzez przyłączenie bromu – 8, (iii) utworzenie hemiketalu 9, (iv) otwarcie hemiketalu prowadzące do 16,22-dionu 10, (v) eliminacja bromu cynkiem i chlorkiem amonu w etanolu – związek 11 i w końcu (vi) usunięcie osłony 26-*O*-acetylowej za pomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w mieszaninie THF/MeOH prowadzące do dionu 12, który jest substratem w reakcjach glikozyłowania. Związek 12 poddano następnie reakcji z trichloroacetoimidanem 2,3,4,6-tetra-*O*-benzoilo- $\alpha$ -D-glukopiranozyłu (13) uzyskując odpowiednio *O*<sup>26</sup>- $\beta$ -glikozyłowany produkt 14 z 86% wydajnością (Schemat 3).

Otrzymany produkt, po usunięciu osłony grupy hydroksylowej przy C-3 – związek 15, poddano ponownie reakcji glikozyłowania związkiem 13 uzyskując produkt sprzęgania 16 z wysoką 96% wydajnością. Następnie za pomocą NaBH<sub>4</sub> w *t*-PrOH dokonano selektywnej redukcji 16-ketonu, co doprowadziło do utworzenia hemiketalu czyli saponiny furostanowej 17 (wydajność 64%). Po usunięciu osłon benzoilowych NaOMe w mieszaninie MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> uzyskano *O*<sup>3</sup>-( $\beta$ -D-glukopiranozylo)-*O*<sup>26</sup>-( $\beta$ -D-glukopiranozylo)-22-metoksy-(25*R*)-furost-5-en-3 $\beta$ -ol (18).

Przedstawiona strategia syntezy może być z powodzeniem wykorzystywana do otrzymywania saponin furostanowych występujących w naturze, o bardziej skomplikowanej budowie reszty cukrowej przy atomie węgla C-3.

Rok później Oscarson i wsp. [33], opracowali metodę syntezy *O*<sup>3</sup>-{ $\alpha$ -L-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ -L-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glukopiranozylo}-*O*<sup>26</sup>-( $\beta$ -D-glukopiranozylo)-(25*R*)-furost-5-enu (19), która różni się od proto-dioscyny tym, że przy atomie C-22 posiada atom wodoru zamiast grupy OH (Rysunek 9). Związek ten został zsyntezowany ze względu na potencjalną aktywność biologiczną wynikającą z podobieństwa w budowie do aktywnej proto-dioscyny.



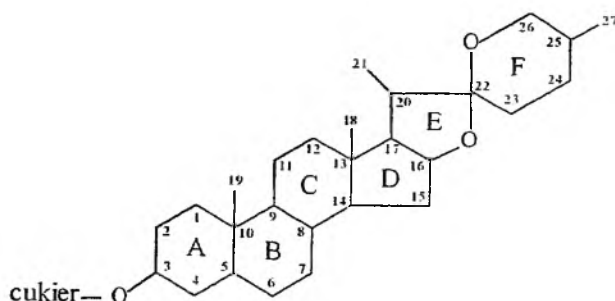
Rysunek 9

W 2004 r. Yu i wsp. [34] opisali syntezę kolejnych saponin furostanowych, w tym kilku kongenerów glikozydu **19**, które zawierają w aglikonie m.in. resztę  $\alpha$ -L-ramnopiranozy **20** i  $\beta$ -laktozy **21**.

### 3. SAPONINY SPIROSTANOWE

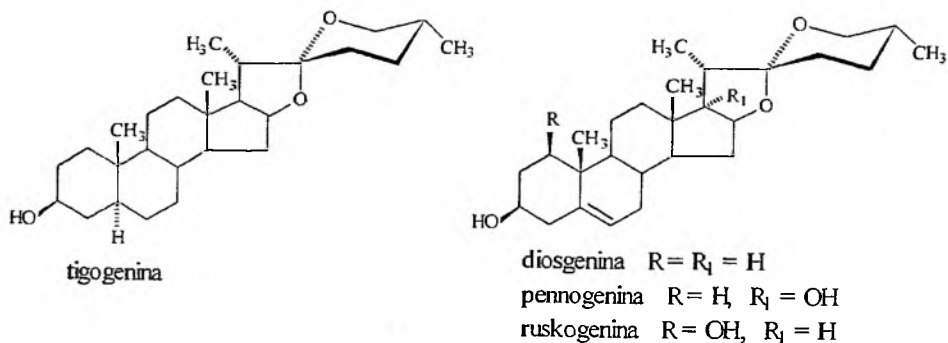
#### 3.1. BUDOWA

Saponiny spirostanowe to grupa glikozydów posiadających aglikon o strukturze 16,22:22,26-diepoxycholestanu (Rysunek 10), który w poszczególnych związkach może różnić się obecnością wiązań podwójnych C=C oraz dodatkowych grup funkcyjnych, np. -OH.



Rysunek 10

Reszta cukrowa połączona jest zwykle wiązaniem glikozydowym z 3-OH saponiny lub z innymi atomami węgla, przy których znajdują się grupy OH. Aglikon saponin spirostanowych to m.in.: tigogenina, diosgenina, pennogenina i ruskogenina (Rysunek 11).



Rysunek 11

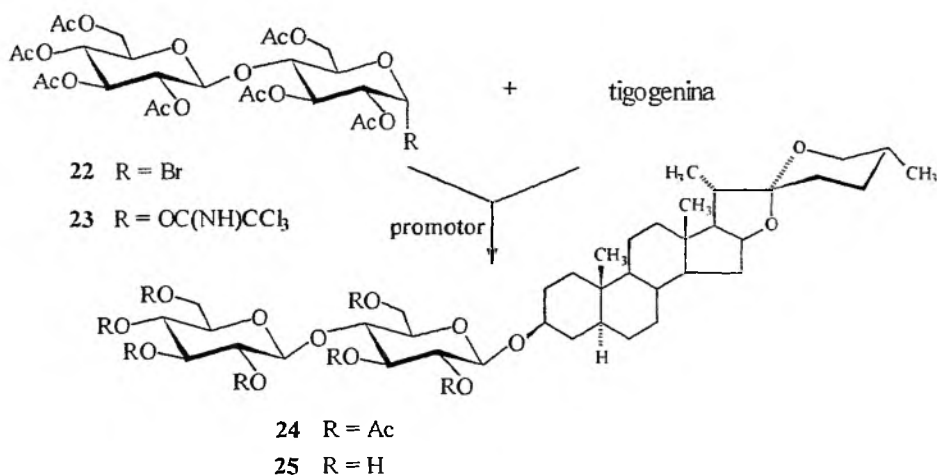


### 3.2. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE

Saponiny tigogeniny i ruskogeniny, obok najliczniejszej i najważniejszej biologicznie grupy saponin diosgeniny są związkami, które cechuje szereg właściwości farmakologicznych.

#### 3.2.1. Saponiny tigogeniny

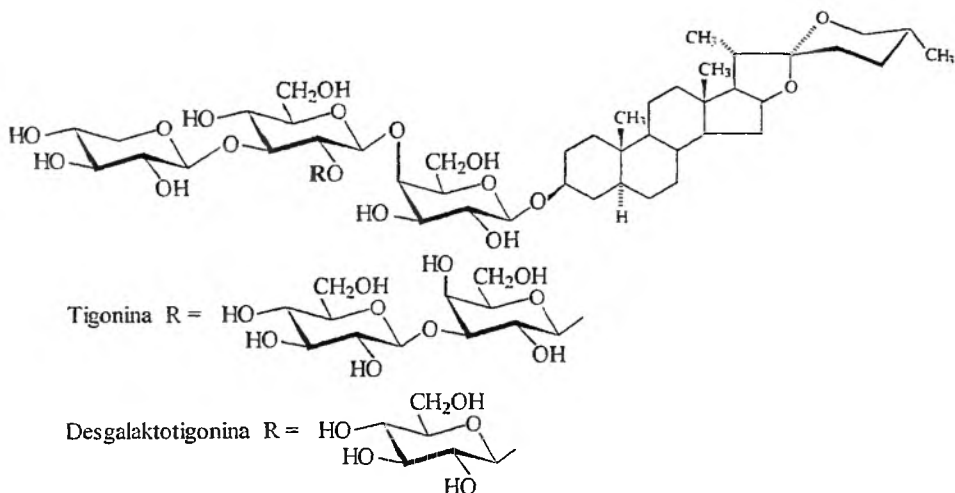
Wśród saponin tigogeniny ważnym związkiem jest  $\beta$ -*O*-celobiozyd tigogeniny (25, Schemat 4).



Schemat 4

Badania przeprowadzone przez Malinowa i wsp. [35] na małpach wykazały, że związek ten powoduje obniżenie poziomu cholesterolu poprzez blokowanie jego jelitowej adsorpcji. Ci autorzy przeprowadzili syntezę tej saponiny, wykorzystując bromek 22, który sprzęgano z tigogeniną w obecności Hg(CN)<sub>2</sub>. Kilka lat później Urban i wsp. [36] zaproponowali efektywniejszą metodę syntezy, używając jako donora glikozydu trichloroacetoimidan 23, który przyłączono do aglikonu w reakcji katalizowanej ZnBr<sub>2</sub>, uzyskując glikozyd 24 z 50–60% wydajnością. Po usunięciu osłon grup hydroksylowych otrzymano  $\beta$ -*O*-celobiozyd tigogeniny (25).

Inne saponiny tigogeniny – tigoninę i desgalaktotigoninę (Schemat 5) zidentyfikowano wśród grupy saponin o właściwościach przeciwwirusowych i przeciwnowotworowych wyodrębnionych z naparstnicy purpurowej (*Digitalis purpurea* L.). Danishefsky [37] zaproponował metodę syntezy desgalaktotigoniny. Strategia jej syntezy opiera się na wykorzystaniu, jako donatorów glikozydu, odpowiednich epoksydów, które otrzymuje się w reakcji glikali z 3,3-dimetylo-dioksiranem.

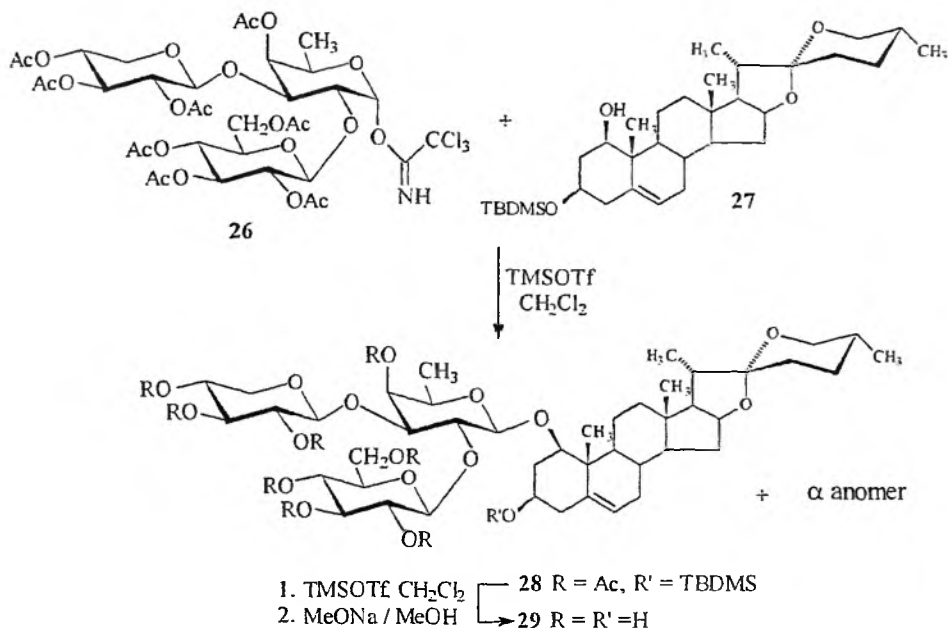


Schemat 5

### 3.2.2. Saponiny ruskogeniny

Naturalnym źródłem saponin, w których aglikonem jest ruskogenina są rośliny gatunku *Ophiopogon* [38] i *Liriope*. Rośliny te są używane w chińskiej medycynie ludowej pod wspólną nazwą Maidong jako środki wzmacniające. Jednym ze składników *Liriope muscari* jest  $O^1$ -{ $\beta$ -D-ksylopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 3)-[ $\beta$ -D-glukopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-fukopiranozyd}-ruskogenina (**29**), która posiada silne właściwości przeciwwzapalne. Syntezę tego związku opisali Yu i Hui (Rysunek 12) [39, 40].

W celu otrzymania substratu **27**, tj. ruskogeniny z grupą 3-OH zabezpieczoną osłoną *tert*-butylodimetylosililową, diosgenina została poddana kilku przemianom. Tak przygotowany aglikon połączono z trichloroacetoimidanem **26** w obecności triflanu trimetylosililu (TMSOTf) uzyskując anomeryczną mieszaninę glikozydów **28** ( $\beta$  – 46%,  $\alpha$  – 10%). Należy zaznaczyć, że w reakcji glikozydowania zastosowano tzw. „odwrotną procedurę” [41], która polega na tym, że do roztworu akceptora glikozydu dodaje się najpierw promotora reakcji a następnie reaktywnego donora. „Normalna procedura” polegająca na dodaniu promotora do mieszaniny donora i akceptora glikozydu, w tym wypadku, nie prowadziła do oczekiwanego produktu. Aktywny biologicznie glikozyd **29** uzyskano po zdjęciu osłon grup hydroksylowych w związku **28**.



Rysunek 12

Ważnymi saponinami ruskogeniny są również ruskozyd A { $O^3$ -[ $\alpha$ -L-Rha-(1→4)- $\beta$ -D-Gal-(1→4)- $\beta$ -D-Glc]-ruskogenina} oraz ruskozyd B { $O^3$ -[ $\alpha$ -L-Ara-(1→4)- $\alpha$ -L-Rha-(1→4)- $\beta$ -D-Gal-(1→4)- $\beta$ -D-Glc]-ruskogenina}, które wyizolowano z rośliny *Ruscus hyrcanus*. Związki te obniżają zawartość cholesterolu we krwi, utrudniają osadzanie się lipidów w ścianie aorty, zwalniają rytm serca i częstotliwość oddechów u ludzi cierpiących na arteriosklerozę [17].

### 3.2.3. Saponiny diosgeniny

Saponiny diosgeniny stanowią najliczniejszą i bardzo ważną biologicznie grupę saponin spirostanowych. Duże znaczenie ma również sam aglikon – diosgenina.

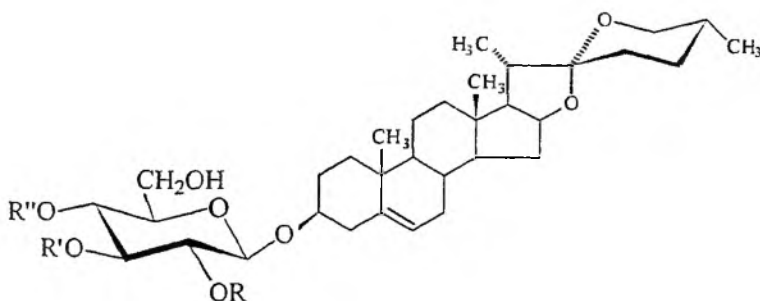
Diosgenina jest wykorzystywana przede wszystkim jako podstawowy surowiec w syntezie hormonów steroidowych, m.in. progesteronu (żeński hormon płciowy wytwarzany przez ciało żółte, łożysko w czasie ciąży i korę nadnerczy, stosowany w leczeniu), kortyzolu (hormon kory nadnercza, kontrolujący przemianę cukrów, białek i tłuszczów w ustroju, środek leczniczy) i kortyzonu (hormon kory nadnercza, o działaniu przeciwzapalnym i przeciwuczuleniowym, przeciwościcowym i odtruwającym, stosowany w leczeniu, np. chorób reumatycznych) [42, 43].

Do lat 70. XX w. głównym źródłem diosgeniny były bulwy roślin gatunku *yams* (ignam, pochryzn, *Discorea*; bogate w skrobię bulwy będące produktem spożyw-

czym) pochodzące z obszarów Meksyku i Azji [44]. W miarę wzrastającego zapotrzebowania na ten surowiec, odkryto i zaczęto wykorzystywać inne naturalne źródła. Obecnie diosgeninę izoluje się nadal z roślin gatunku *Dioscorea* [45–47], poza tym z gatunku *Costus* [45] i *Trigonella* [44, 45, 48]. Wielką zaletą tej ostatniej jest to, że jest to roślina jednoroczna. Ważnym i cały czas aktualnym problemem związanym z pozyskiwaniem diosgeniny ze źródeł naturalnych jest opracowanie warunków, w których wydajność biosyntezy diosgeniny w wymienionych roślinach będzie największa.

Diosgenina jest również substratem w syntezie wielu steroli – na drodze chemicznej można z niej uzyskać związki o szkielecie cholestanowym, furostanowym czy heterospirostanowym [47, 49–52]. Poza tym wykazuje aktywność biologiczną. Przeprowadzone na zwierzętach badania dowiodły, że m.in. odgrywa istotną rolę w kontrolowaniu metabolizmu cholesterolu [53], powoduje zmiany w aktywności lipoksygenazy w komórkach osób chorych na białaczkę [54], powoduje morfologiczne i biochemiczne zmiany w komórkach megakariocytów [55] oraz indukuje apoptozę w komórkach nowotworowych tkanki łącznej [56].

Saponiny diosgeniny są grupą ważnych biologicznie i farmakologicznie związków, których izolowanie ze źródeł naturalnych, synteza i badanie aktywności chemicznej stanowi wciąż wyzwanie dla wielu chemików. Fragment hydrofobowy tych związków stanowi diosgenina a część hydrofilowa składa się z mono- lub oligosacharydu. Monosacharyd, który najczęściej bezpośrednio połączony jest wiązaniem *O*-glikozydowym z diosgeniną to  $\beta$ -D-głukopiranoza. Do niej wiązaniem glikozydowym (1→2), (1→3) lub (1→4) dołączone są inne jednostki cukrowe (Rysunek 13).



Rysunek 13

Najbardziej popularne struktury saponin diosgeniny, ich nazwy, występowanie i literaturę opisującą metody izolowania podano w Tabeli 1.

Tabela I. Struktura, nazwy i występowanie saponin diosgeniny.

R	R'	R''	Nazwa zwyczajowa saponiny	Rodzina, z której wyizolowano saponinę	Lit.
H	H	H	trylina	<i>Trillium, Paris, Yucca</i>	[17, 57]
$\alpha$ -L-Rha	H	$\alpha$ -L-Rha	dioscyzna	<i>Costus, Dioscorea, Paris, Solanum, Tribulus, Triteleia, Trigonella, Trillium, Dracaena</i>	[57–63]
$\alpha$ -L-Rha	$\beta$ -D-Glc	H	gracylina	<i>Paris, Costus, Dioscorea, Tribulus</i>	[63]
$\alpha$ -L-Rha	$\beta$ -D-Glc-(1→2)- $\beta$ -D-Glc	H	saponina Kikuba	<i>Dioscorea, Tribulus</i>	[62, 63]
$\alpha$ -L-Rha	H	$\alpha$ -L-Ara(fur)	saponina Pa polifilina D	<i>Paris Polyphylla</i>	[59, 64, 65]
$\alpha$ -L-Rha	H	$\alpha$ -L-Rha-(1→4)- $\alpha$ -L-Rha	saponina Pb (Pd, PF3)	<i>Dioscorea, Paris, Rhapis, Trillium</i>	[57, 59, 64–69]
H	$\alpha$ -L-Rha	$\beta$ -D-Glc-(1→3)- $\alpha$ -L-Rha	paryfilina A	<i>Paris</i>	[70]
H	$\alpha$ -L-Ara(fur)	$\beta$ -D-Glc-(1→3)- $\alpha$ -L-Rha	paryfilina B	<i>Paris</i>	[70]
4-O-Ac- $\alpha$ -L-Rha	$\beta$ -D-Xyl	H	ophiopogenina B'	<i>Ophiopogon</i>	[71]
$\alpha$ -L-Rha	H	H	ophiopogenina C'	<i>Ophiopogon, Triteleia</i>	[71, 72]
$\alpha$ -L-Rha	$\beta$ -D-Xyl	H	ophiopogenina D'	<i>Ophiopogon</i>	[71]
H	$\alpha$ -L-Rha	H	polifilina C	<i>Paris polyphylla</i>	[73]
H	$\alpha$ -L-Rha	$\alpha$ -L-Rha-(1→2)- $\alpha$ -L-Rha	polifilina E	<i>Paris polyphylla</i>	[73]
$\alpha$ -L-Rha	H	$\beta$ -D-Xyl-(1→3)- $\beta$ -D-Glc	balanityna 7	<i>Balanites</i>	[74]
$\beta$ -D-apiofur.	H	$\alpha$ -L-Rha	aferozyd A	<i>Costus</i>	[75]

Wśród saponin diosgeniny spotyka się również związki, w których aglikon związany jest bezpośrednio z innym cukrem niż D-glukoza. Należą do nich, m.in. konwalasaponina-E – o strukturze  $O^3$ -[ $\alpha$ -L-Ara-(1→2)- $\alpha$ -L-Ara-(1→2)- $\alpha$ -L-Ara]-diosgenina [76], wyizolowana z konwalii majowej; polifilina F –  $O^3$ -{ $\alpha$ -L-Rha-(1→4)-[ $\alpha$ -L-Rha-(1→3)]-[ $\beta$ -D-Glc-(1→2)]- $\alpha$ -L-Rha}-diosgenina [73], uzyskana z gatunku *Paris polyphylla* oraz związki, w których cząsteczka  $\beta$ -D-galaktozy jest związana bezpośrednio z aglikonem, np. aspidistrina – o strukturze  $O^3$ -{ $\beta$ -D-Glc-(1→2)-[ $\beta$ -D-Xyl-(1→3)]- $\beta$ -D-Glc-(1→4)- $\beta$ -D-Gal}-diosgenina [77], występująca w gatunku *Aspidistra elatior*; indiozyd E –  $O^3$ -{ $\alpha$ -L-Rha-(1→2)-[ $\beta$ -D-Xyl-(1→3)]- $\beta$ -D-Gal}-diosgenina [18], otrzymany z *Solanum Indicum* oraz grupa funkiozydów wyizolowanych z gatunku *Funkia ovata* [17].

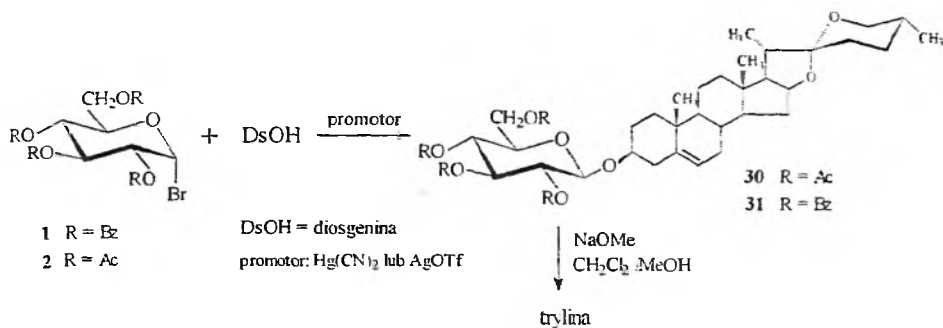
Większość saponin diosgeniny została wyodrębniona z preparatów ziołowych stosowanych w medycynie ludowej. Rośliny gatunku *Paris formosana* Hayata

z obszarów górskich Tajwanu stosowane są tam jako leki przeciw malarii, odtrutki przeciwko jadom węży i owadów [69]; rośliny gatunku *Balanites Aegyptica* z Afryki są komponentami preparatów przeciw malarii i kile, poza tym bywają używane jako moluskocydy, środki antyseptyczne i przeciwwirusowe [74] a rośliny gatunku *Aspidistra elatior* znane są w japońskiej medycynie ludowej jako środki wykrztuśne, moczopędne i wzmacniające [77]. Zainteresowanie właściwościami preparatów medycyny ludowej spowodowało, że zaczęto izolować, identyfikować i badać biologicznie ich składniki. Okazało się, że wiele saponin diosgeniny wykazuje właściwości hemolityczne, przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne [18, 67, 78–80]. Stwierdzono też przydatność tej grupy glikozydów w zwalczaniu komórek nowotworowych. Przełomowym momentem było wykazanie w latach 60. ubiegłego wieku właściwości przeciwnowotworowych *in vivo* i *in vitro* ekstraktu z chińskiego preparatu *Yunnan Bai Yao*, którego głównymi składnikami okazały się saponina Pb (Pd, PF3) oraz saponina Pa (polifilina D) [81]. W ciągu następnych lat przeprowadzono liczne badania przedstawicieli tej klasy związków w celu znalezienia nowych preparatów przydatnych w zwalczaniu komórek nowotworowych. Związkami, które wykazują działanie przeciwnowotworowe okazały się także dioscyna [82], gracylina [82], balanityna 7 [74], funkiozydy D, E, F, G [82] i saponina PF3 [83, 84].

Ponieważ saponiny diosgeniny wykazują szerokie spektrum właściwości biologicznych, trwają badania nad izolowaniem tych związków z materiału roślinnego i przede wszystkim nad metodami syntezy chemicznej. Za celowością podjęcia syntezy glikozydów (25*R*)-spirost-5-en-3 $\beta$ -ylu przemawia przede wszystkim fakt, że sposoby ich wyodrębniania z materiału roślinnego następczą wiele trudności – zwykle są to wieloetapowe procedury, wymagające stosowania specjalistycznej aparatury, a mimo to, bardzo często, niemożliwe jest uzyskanie jednorodnych związków. Poza tym synteza daje ogromne możliwości uzyskania analogów nie występujących naturalnie a nierzadko wykazujących zwiększoną aktywność farmakologiczną w porównaniu ze związkami występującymi w naturze.

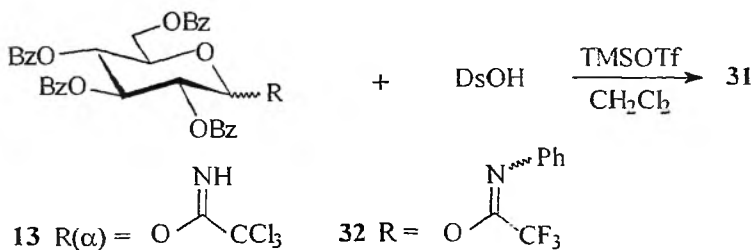
Najstarsze prace dotyczące syntezy glikozydów diosgeniny opisują wykorzystanie acetylowych pochodnych 1-halogenocukrów w reakcjach prowadzonych metodą Koenigsa-Knorra. Tę metodę zastosowali w 1940 r. Marker i Krueger [85] do syntezy tryliny. W reakcji glikozylowania diosgeniny bromkiem 2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\alpha$ -D-glukopiranozyłu (**1**) w benzenie, w obecności  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  autorzy otrzymali per-*O*-acetylo-trylinę (**30**) z około 50% wydajnością. Po usunięciu osłon acetylowych uzyskano trylinę (Schemat 6).

Kilkadziesiąt lat później do syntezy tej samej saponiny użyto bromku 2,3,4,6-tetra-*O*-benzoilo- $\alpha$ -D-glukopiranozyłu (**2**) otrzymując glikozyd **31**. Wówczas rozpuszczalnikiem był  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , promotorem triflan srebra ( $\text{AgOTf}$ ), a wydajność reakcji glikozylowania wzrosła do 73% [86].



Schemat 6

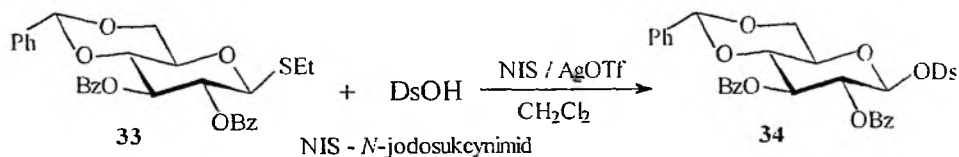
Dalszy rozwój metod glikozylowania pozwolił na zastosowanie jeszcze innych donorów glikozyłu, mianowicie trichloroacetoimidanu i (*N*-fenylo)trifluoroacetoimidanu 2,3,4,6-tetra-*O*-benzoilo- $\alpha$ -*D*-glukopiranozyłu (odpowiednio **13** i **32**, Schemat 7).



Schemat 7

Reakcję ich sprzęgania z diosgeniną, dającą każdorazowo glikozyd **31** – z wydajnością odpowiednio 100% i 92%, prowadzono w chlorku metylenu, stosując jako promotor triflan trimetylosililu (TMSOTf) [87–89].

Diosgeninę również glikozylowano tioglikozydami, np. 2,3-di-*O*-benzoilo-4,6-*O*-benzylideno-1-tio- $\beta$ -*D*-glukopiranozydem etylu (**33**) uzyskując zaledwie z 50% wydajnością osłoniętą pochodną tryliny **34** (Schemat 8) [90, 91].



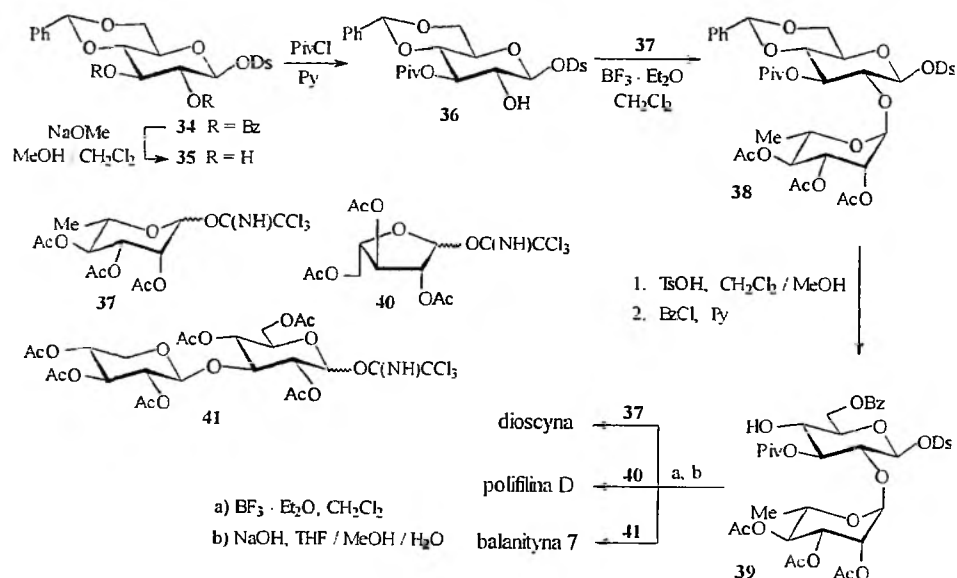
Schemat 8

Wśród połączeń monosacharydów z diosgeniną są również glikozydy pochodnych kwasów glukopiranozyliuronowych. Otrzymano je w wyniku reakcji (bromku 2,3,4-tri-*O*-acetylo- $\alpha$ -D-glukopiranozylo)uronianu metylu (**5**) z diosgeniną w obecności  $\text{Ag}_2\text{O}$ , w benzenie [92]. Uzyskany glikozyd wykorzystano jako substrat do syntezy per-*O*-acetylo-tryliny (**30**).

Trylinę i jej pochodne **30**, **31**, **34** wykorzystano w syntezie innych glikozydów diosgeniny, rozbudowując fragment sacharydowy.

Dioscyna, polifilina D i balanityna 7 (Tabela 1) należą do grupy saponin biologicznie aktywnych, których wspólnym elementem strukturalnym jest cząsteczka tryliny, do której wiązaniem 1→2 glikozydowym dołączona jest  $\alpha$ -L-ramnoza a wiązaniem 1→4  $\alpha$ -L-ramnopiranoza (dioscyna),  $\alpha$ -L-arabinofuranoza (polifilina D) lub  $\beta$ -D-Xyl-(1→3)- $\beta$ -D-Glc (balanityna 7).

Wykorzystując strategię syntezy polegającą na przyłączeniu w pierwszej kolejności pochodnej  $\beta$ -D-glukopiranozy do aglikonu a następnie dołączeniu kolejnych jednostek sacharydowych, Yu i wsp. [90, 91] przeprowadzili syntezę wyżej wymienionych saponin (Schemat 9).



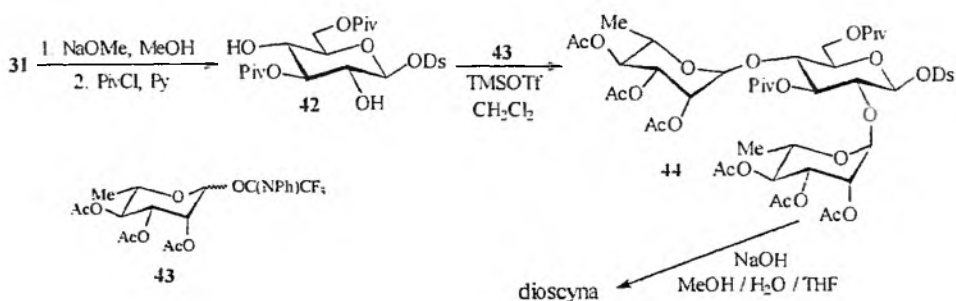
Schemat 9

Substratem w tej syntezie była pochodna tryliny **34**, w której usunięto osłony benzoilowe uzyskując diol **35**. Glikozyd **35** otrzymano również bezpośrednio z tryliny, zakładając w niej osłonę 4,6-*O*-benzylidenową [86]. Następnie w **35** zablokowano selektywnie grupę 3-OH wprowadzając osłonę piwaloilową – związek **36** (64% wydajności). Wykorzystując trichloroacetoimidan **37**, w kolejnym etapie przebiegającym ilościowo, przyłączono do **36** cząsteczkę  $\alpha$ -L-ramnozy. W utworzonym



w ten sposób disacharydzie diosgeniny **38** usunięto osłonę benzylidenową za pomocą katalitycznych ilości TsOH i następnie selektywnie zabezpieczono grupę 6-OH osłoną benzoilową, uzyskując kluczowy w syntezie opisywanych saponin diosgeniny glikozyd **39** z wolną grupą 4-OH. W końcowym etapie syntezы saponinę **39** poddano glikozylowaniu: imidanem **37**, imidanem **40** i imidanem **41** uzyskując odpowiednio osłoniętą dioscynę z wydajnością 89%, polifilinę D z wydajnością 93% oraz balanitynę **7** z wydajnością 31%. Po usunięciu grup acylowych roztworem NaOH otrzymano aktywne biologicznie związki: dioscynę, polifilinę D i balanitynę **7**.

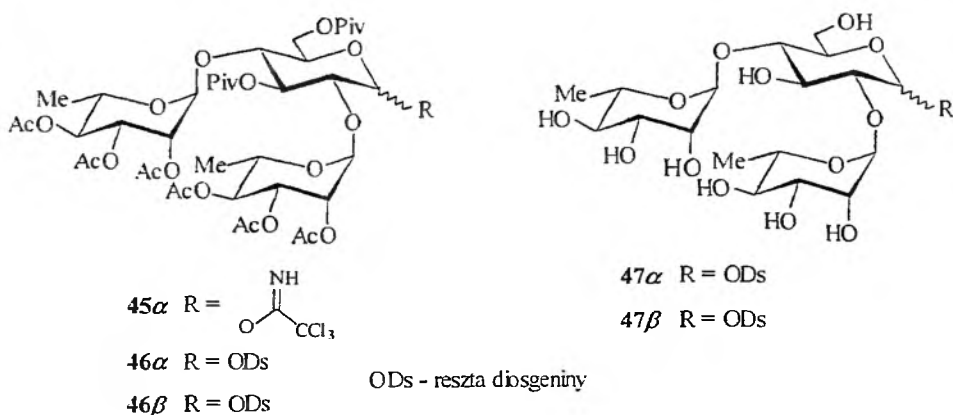
Yu i wsp. [88, 89] opisali jeszcze inną drogę syntezы dioscyny, tym razem wykorzystując nowy rodzaj aktywnego donora (*N*-fenylo)trifluoroacetoimidanu glikozyłu (Schemat 7). Uzyskaną tą drogą pochodną **31** przeprowadzono, usuwając osłony benzoilowe i selektywnie zabezpieczając 3-OH oraz 6-OH, w glikozyd **42** - wydajność 60% (Schemat 10).



Schemat 10

Otrzymany związek poddano glikozylowaniu, tym razem (*N*-fenylo)trifluoroacetoimidanem 2,3,4-tri-*O*-acetylo-*L*-ramnopiranozyłu (**43**), w wyniku czego otrzymano w pełni osłoniętą pochodną dioscyny **44**, a po reakcji z NaOH – dioscynę. Wykorzystane w tej syntezы (*N*-fenylo)trifluoroacetoimidany charakteryzują się podobną reaktywnością i są stabilniejsze niż odpowiednie trichloroacetoimidany. Te ostatnie zastosowano także do otrzymywania dioscyny [93].

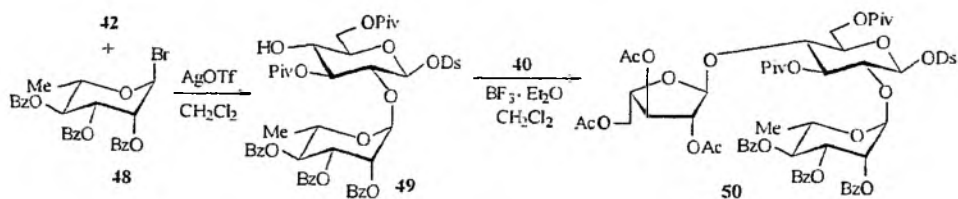
W syntezы dioscyny została wykorzystana również strategia polegająca na przygotowaniu najpierw trisacharydowego donora glikozyłu i następnie jego sprzęganiu z diosgeniną. Nohara i wsp. [94] zastosowali w tej reakcji trichloroacetoimidan 2,3,4-tri-*O*-acetylo- $\alpha$ -*L*-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-[2,3,4-tri-*O*-acetylo- $\alpha$ -*L*-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 2)]-3,6-di-*O*-piwaloiło- $\alpha$ -*D*-glukopiranozyłu (**45a**), który sprzęgali z diosgeniną w dichlorometanie, wobec  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  lub TMSOTf otrzymując mieszaninę anomerów – związki **46 $\alpha$**  i **46 $\beta$**  (Rysunek 14).



Rysunek 14

Ponieważ dioscyna jest saponiną, w której diosgenina połączona jest z resztą cukrową  $\beta$ -D-glikozydowo, autorzy przeprowadzili szereg prób w celu znalezienia warunków, w których reakcja glikozylowania zachodziłaby stereoselektywnie, tj. w kierunku anomeru  $\beta$ . Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu nadmiaru  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  w temp. pokojowej. Po rozdzieleniu mieszaniny glikozydów  $46\alpha$  i  $46\beta$  oraz usunięciu osłon acylowych, uzyskano związek  $47\alpha$  oraz dioscynę, tj. glikozyd  $47\beta$ . Aktywność cytotoksyczną badano dla obydwu związków. Wyniki badań potwierdziły właściwości cytotoksyczne dioscyny, natomiast w przypadku jej anomeru a stwierdzono brak aktywności, co sugeruje, że wiązanie  $\beta$ -glikozydowe w tym wypadku ma decydujący wpływ na właściwości biologiczne.

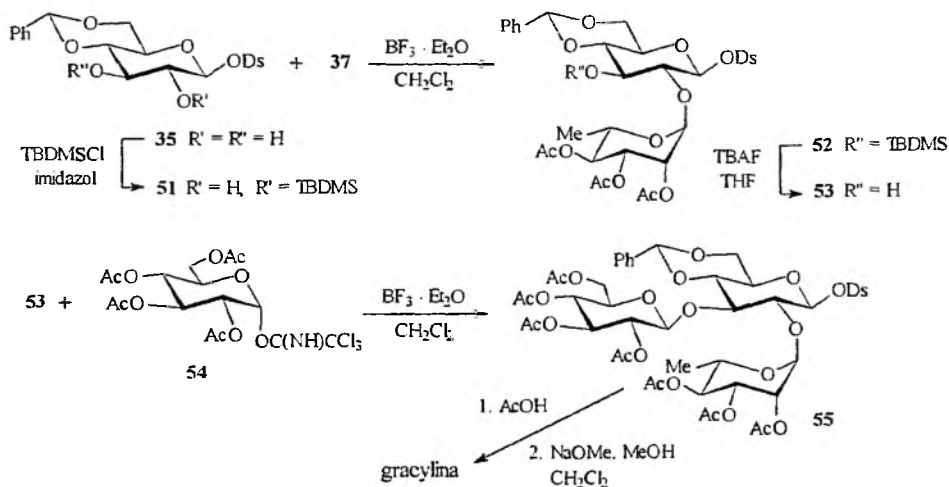
Niedługo po opublikowaniu pracy dotyczącej wspólnej drogi syntezy prowadzącej do dioscyny, polifiliny D i balaniny 7 (Schemat 9) Yu i wsp. [95] podali krótszą i bardziej efektywną metodę syntezy polifiliny D. Substratem w tej syntezie była trylina, którą otrzymano ilościowo w dwóch etapach opisanych na schemacie 6, a następnie potraktowano chlorkiem piwaloilu w wyniku czego uzyskano  $O^3$ -(3,6-di-*O*-piwaloilo- $\beta$ -D-glukopiranozylo)diosgeninę ( $42$ ). Ten związek poddano selektywnemu glikozylowaniu bromkiem 2,3,4-tri-*O*-benzoilo- $\alpha$ -L-ramnopiranozylu ( $48$ ). W wyniku reakcji, której promotorem był  $\text{AgOTf}$  powstał 2-*O*-glikozylowany produkt  $49$  z 60% wydajnością (Schemat 11).



Schemat 11

Bromek **48** został wybrany spośród kilku donorów  $\alpha$ -L-ramnopiranozyli jako związek glikozylujący najbardziej selektywnie. Podobne rezultaty uzyskano tylko w przypadku 2,3,4-tri-*O*-piwaloilo-1-tio- $\alpha$ -L-ramnopiranozydu etylu, co sugeruje, że czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost regiosektywności reakcji glikozylowania związku **42** jest rozmiar cząsteczki a więc wielkość grup ochronnych. Jednak w przypadku donorów trichloroacetoimidanowych, efekt steryczny nie miał wpływu na selektywność glikozylowania. W kolejnym etapie syntezy, związek **49** poddano sprzężeniu z trichloroacetoimidanem 2,3,5-tri-*O*-acetylo-L-arabinofuranozyli (**40**) w obecności  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , uzyskując glikozyd **50** z 86% wydajnością. Po usunięciu grup acylowych (NaOH w mieszaninie metanol, woda i THF), otrzymano polifilinę D, której całkowita wydajność z czterech etapów syntezy wynosiła 30%. Interesującym elementem tej syntezy jest wykorzystanie regiosektywnego piwaloilowania i glikozylowania z użyciem donora  $\alpha$ -L-ramnopiranozyli, co znacznie skraca drogę prowadzącą do polifiliny D.

Yu i wsp. [86, 96] opisali również drogę syntezy prowadzącą do grupy  $\beta$ -D-glukopiranozydów diosgeniny *O*-glikozylowanych w pozycjach 2' i 3'. Jednym z przedstawicieli tej grupy związków jest *O*<sup>3</sup>-( $\alpha$ -L-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-glukopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glukopiranozylo)diosgenina czyli gracylina. Kluczowym etapem w jej syntezie było selektywne wprowadzenie, w związku **35**, osłony *tert*-butyloдимetylosililowej na 3-OH (Schemat 12).



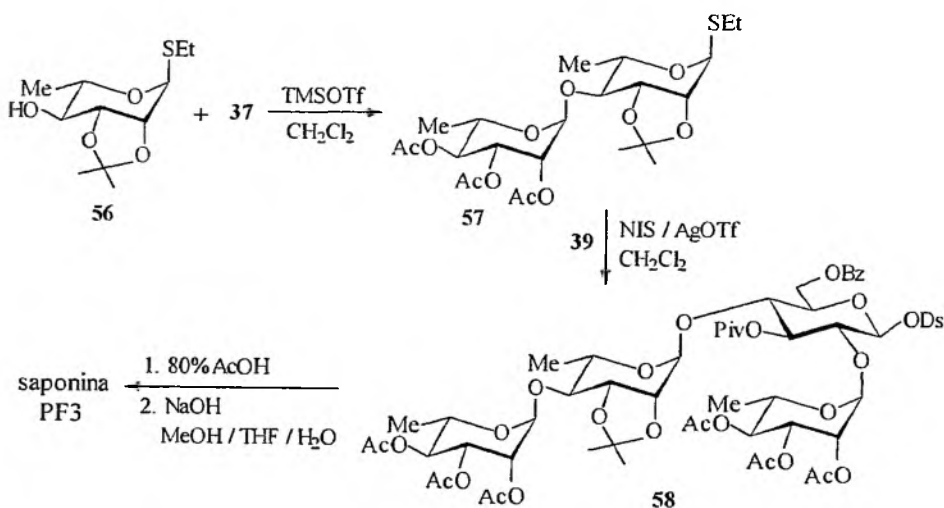
Schemat 12

Uzyskaną saponinę **51**, z wolną grupą 2-OH, poddano glikozylowaniu trichloroacetoimidanem 2,3,4-tri-*O*-acetylo-L-ramnopiranozyli (**37**), w wyniku czego otrzymano glikozyd **52** ze 100% wydajnością. Po zdjęciu osłony sililowej, związek **53** sprzężano z trichloroacetoimidanem 2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- $\alpha$ -D-glukopiranozyli

(54) w obecności  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  i uzyskano trisacharydową pochodną diosgeniny 55 z 84% wydajnością. W końcowym etapie związek 55 poddano najpierw debenzylidenuowaniu 80% roztworem kwasu octowego i potem deacetylowaniu, co pozwoliło uzyskać gracylinę.

Do syntezy saponin diosgeniny Yu i wsp. [97, 98] zastosowali również metodę opracowaną przez Takahashi, w której wykorzystuje się trichloroacetoimidany glikozyli i tioglikozydy jako kolejne donory glikozyli. Pierwszy krok w tej metodzie polega na katalizowanej TMSOTf reakcji pomiędzy trichloroacetoimidanem glikozyli (donor I) a tioglikozydem (akceptor I). Utworzony w ten sposób 1-tiodisacharyd jest donorem glikozyli (donor II) w kolejnym etapie glikozydowania (akceptor II). Promotorem tego procesu jest *N*-jodosukcynimid (NIS) oraz TfOH, pochodzący z hydrolizy TMSOTf, jeżeli jest to synteza przebiegająca wg procedury *one-pot* oraz NIS i AgOTf, gdy synteza odbywa się w dwóch etapach.

Tę metodę wykorzystano m.in. w syntezie saponiny PF3 (Schemat 13). Donor II, czyli 2,3,4-tri-*O*-acetylo- $\alpha$ -L-ramnopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3-*O*-izopropylideno-1-tio- $\alpha$ -L-ramnopiranozyd etylu (57) otrzymano z 94% wydajnością w reakcji trichloroacetoimidanu 37 (donor I) z tioglikozydem 56 (akceptor I). Obniżenie temperatury reakcji do  $-78^\circ\text{C}$  pozwoliło uniknąć międzycząsteczkowej migracji grupy tioetylowej, a więc powstawania produktu ubocznego, tj. 2,3,4-tri-*O*-acetylo-1-tio- $\alpha$ -L-ramnopiranozydu etylu. Donor II – związek 57 – został następnie wykorzystany w reakcji z akceptorem II, którym był glikozyd diosgeniny 39. Wydajność tego etapu syntezy wynosiła 92%.

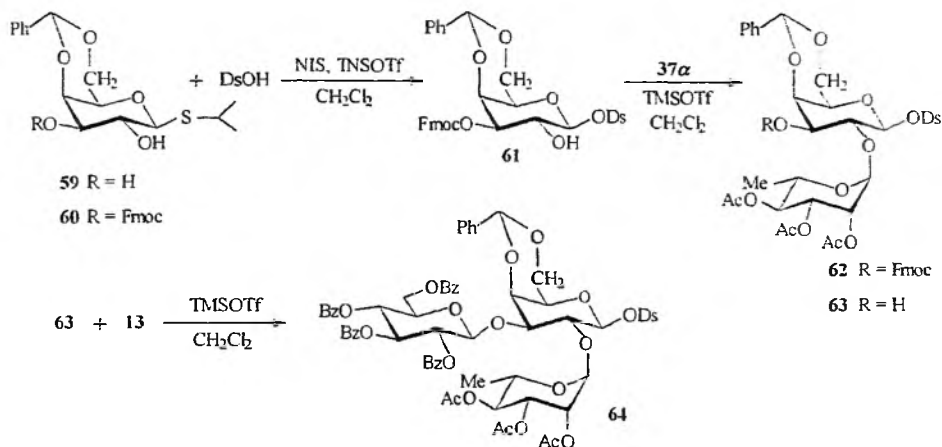


Schemat 13

W reakcji przebiegającej wg procedury *one-pot* wydajność była nieco wyższa (98%), co pokazuje, że warunki obu reakcji glikozydowania są kompatybilne i po-

zwalają uprościć procedurę. Saponinę PF3 otrzymano po usunięciu grup ochronnych ze związku **58** za pomocą 80% kwasu octowego i następnie NaOH.

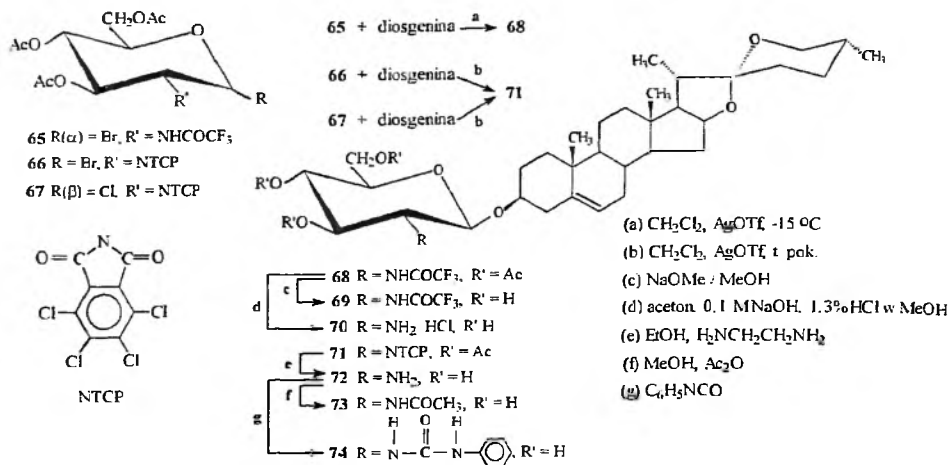
Również znane są glikozydy diosgeniny (aspidistrina, indiozyd E), w których bezpośrednio z aglikonem połączona jest reszta D-galaktopiranozy [18, 77, 99, 100]. Są one także stosowane w medycynie ludowej, w leczeniu choroby wieńcowej i przy dusznicy bolesnej. Du i wsp. opisał sposób syntezy kilku takich glikozydów (Schemat 14) [99, 100].



Schemat 14

Substratem był tioglikozyd izopropylu **59**, w którym regioselektywnie osłonięto grupę 3-OH, stosując chlorek 9-fluorenylometoksykarbonylu w pirydynie – związek **60**. Ten tioglikozyd sprzęgano, w obecności *N*-jodosukcynimidu (NIS) z diosgeniną uzyskując saponinę **61** z 75% wydajnością. Kolejne etapy syntezy polegały na dołączaniu następnych jednostek monosacharydowych: reszty  $\alpha$ -L-ramnopiranozy w pozycję C-2 – produkt **61** → **63** (88% wydajności dla **62**) i potem  $\beta$ -D-glukopiranozy do C-3, otrzymując glikozyd **64** (27% wydajności). Saponinę **64** zsyntezowano także inną drogą, mianowicie najpierw połączono regioselektywnie **13** z diolem **59**, otrzymując 1-tiodisacharyd, który następnie sprzęgano z diosgeniną. Z kolei, do disacharydowego glikozydu diosgeniny dołączono resztę  $\alpha$ -L-ramnopiranozy. Ci sami badacze otrzymali w podobny sposób również inne trisacharydowe saponiny, m.in. związek zawierający resztę L-arabinofuranozy i dwie reszty D-galaktopiranozy oraz analog mający resztę D-ksylopiranozy zamiast reszty D-glukopiranozy.

Saponiny zawierające we fragmencie sacharydowym aminocukry są rzadkością. Próbę ich otrzymania podali Finizia [101] oraz Yu i wsp. [102]. Jednak nie są to glikozydy z grupy saponin spirostanowych. Syntezę glikozydów diosgeniny, w których reszta D-glukozaminy połączona jest z diosgeniną opracowano w naszym laboratorium (Schemat 15) [103, 104].



Schemat 15

Diosgeninę glikozylowano, w chlorku metylenu, bromkami **65** i **66** oraz chlorkiem **67**, stosując triflan srebra jako aktywator. Wydajność reakcji sprzęgania wynosiła ok. 70%. Chlorowodorek *O*<sup>3</sup>-(2-amino-2-deoksy- $\beta$ -D-glukopiranozylo)diosgeniny (**70**) został wykorzystany jako substrat do syntezy jego pochodnych **69**, **73** i **74**. Glikozydy **70** i **74** zostały wykorzystane w badaniach apoptozy i nekrozy komórek nowotworowych wyizolowanych od pacjentów chorych na przewlekłą B-komórkową białaczkę limfatyczną [104].

Badania sponsorowane przez KBN w ramach grantu 1431/T09/2001/21.

#### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A. Osbourn, Trends in plant science, 1996, **1**, 4.
- [2] S. Deng, B. Yu, J. Xie, Y. Hui, J. Org. Chem., 1999, **64**, 7265.
- [3] J.W. Morzycki, W.J. Szczepek, *Nomenklatura steroidów*, „Wiadomości Chemiczne”, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, ISBN 83-229-1082-7, Wrocław 1994.
- [4] J. Kinjo, K. Suyama, T. Nohara, Phytochemistry, 1995, **40**, 1765.
- [5] T. Miyase, K.I. Shiokawa, D.M. Zhang, A. Ueno, Phytochemistry, 1996, **41**, 1411.
- [6] M. Konishi, Y. Hano, M. Takayama, T. Nomura, A.S. Hamzah, R. Ahmad, H. Jasmani, Phytochemistry, 1998, **48**, 525.
- [7] E.A. Eltayeb, A.S. Al-Ansari, J.G. Roddick, Phytochemistry, 1997, **46**, 489.
- [8] M. Weissenberg, A. Levy, J.A. Svoboda, I. Ishaaya, Phytochemistry, 1998, **47**, 203.
- [9] B. Yu, J. Liao, J. Zhang, Y. Hui, Tetrahedron Lett., 2001, **42**, 77.
- [10] G. Wulff, G. Röhle, W. Krüger, Chem. Ber., 1972, **105**, 1097.
- [11] G. Wulff, W. Schmidt, Carbohydr. Res., 1977, **53**, 33.
- [12] N.I. Uvarova, L.N. Atopkina, G. Elyakov, Carbohydr. Res., 1980, **83**, 33.

- [13] M. Takechi, Y. Tanaka, *Phytochemistry*, 1991, **30**, 2557.
- [14] J.J. Schneider, N.S. Bhacca, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 1990.
- [15] T. Ikeda, H. Miyashita, T. Kajimoto, T. Nohara, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2353.
- [16] H.S. Kim, I.Ch. Kim, S.O. Lee, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 8129.
- [17] S.B. Mahato, A.N. Ganguly, N.P. Sahu, *Phytochemistry*, 1982, **21**, 959.
- [18] S. Yahara, T. Nakamura, Y. Someya, T. Matsumoto, T. Yamashita, T. Nohara, *Phytochemistry*, 1996, **43**, 1319.
- [19] T. Nohara, F. Kumamoto, K. Miyahara, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 1975, **23**, 1158.
- [20] P. Kintia, V. A. Bobeyko, I. P. Dragalin, S. A. Shvets, *Phytochemistry*, 1982, **21**, 1447.
- [21] Y. Hirai, S. Sanada, Y. Ida, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, **34**, 82.
- [22] S.C. Sharma, N.K. Thakur, *Phytochemistry*, 1996, **41**, 599.
- [23] G. Wu, S. Jiang, F. Jiang, D. Zhu, H. Wu, S. Jiang, *Phytochemistry*, 1996, **42**, 1677.
- [24] Y. Wang, K. Ohtani, R. Kasai, K. Yamasaki, *Phytochemistry*, 1997, **45**, 811.
- [25] K. Hu, Ai-Jun Dong, Xin-Sheng Yao, H. Kobayashi, S. Iwasaki, *Phytochemistry*, 1997, **44**, 1339.
- [26] M.S. Kamel, *Phytochemistry*, 1998, **48**, 755.
- [27] Y. Mimaki, M. Kuroda, Y. Takaashi, Y. Sashida, *Phytochemistry*, 1998, **47**, 1351.
- [28] M. Yoshikawa, T. Muramaki, H. Komatsu, J. Yamahara, H. Matsuda, *Heterocycles*, 1998, **47**, 397.
- [29] B.P. da Silva, R.R. Bernardo, J.P. Parente, *Phytochemistry*, 1999, **51**, 931.
- [30] Y. Mimaki, T. Satou, M. Kuroda, Y. Sashida, Y. Hatakeyama, *Phytochemistry*, 1999, **51**, 567.
- [31] P.R. Petit, Y.D. Sauvaire, D.M. Hillaire-Buys, O.M. Leconte, Y.G. Baissac, G.R. Ponsin, G.R. Ribes, *Steroids*, 1995, **60**, 674.
- [32] B.P. da Silva, A.C. de Sousa, G.M. Silva, T.P. Mendes, J.P. Parente, *Z. Naturforsch.*, 2002, **57c**, 423.
- [33] M. Lahmann, H. Gybäck, P. J. Garegg, S. Oscarson, R. Suhr, J. Thiem, *Carbohydr. Res.*, 2002, **337**, 2153.
- [34] Y. Zhang, Y. Li, S. Zhu, H. Guan, F. Lin, B. Yu, *Carbohydr. Res.*, 2004, **339**, 1753.
- [35] M.R. Malinow, J.O. Gardner, J.T. Nelson, P. MacLaughlin, B. Upson, R. Aigner-Held, *Steroids*, 1986, **48/3-4**, 197.
- [36] F.J. Urban, B.S. Moore, R. Breitenbach, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 4421.
- [37] J.T. Randolph, S.J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5693.
- [38] A. Tada, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, 1972, **20(8)**, 1729.
- [39] M. Liu, B. Yu, Y. Hui, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 415.
- [40] M. Liu, B. Yu, X. Wu, Y. Hui, K.P. Fung, *Carbohydr. Res.*, 2000, **329**, 745.
- [41] R.R. Schmidt, A. Toepfer, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 3353.
- [42] J. Sandoval-Ramirez, A. Castro-Méndez, S. Meza-Reyes, F. Reyes-Vázquez, R. Santillán, N. Farfán, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 5143.
- [43] L. Stryer, *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, ISBN 83-01-12044-4.
- [44] A. Merkli, P. Christen, I. Kapetanidis, *Plant Cell Reports*, 1997, **16**, 632.
- [45] Ortuño, R. Oncina, J.M. Botia, J.A. Del Rio, *Food Chemistry*, 1998, **63**, 51.
- [46] B. Liu, G.B. Lockwood, *J. Chromatogr. A*, 1995, **690**, 250.
- [47] K. Šavikin-Fodulović, D. Grubišić, L. Čulafić, N. Menković, M. Ristić, *Plant Science*, 1998, **135**, 63.
- [48] P. Brenac, Y. Sauvaire, *Phytochemistry*, 1996, **41**, 415.
- [49] H.S. Kim, S.H. Oh, D.I. Kim, I.Ch. Kim, K.H. Cho, Y.B. Park, *Bioorg. Med. Chem.*, 1995, **3**, 367.
- [50] J.W. Morzycki, S. Kalinowski, Z. Łotowski, J. Rabczko, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 10579.
- [51] H.J. Quan, J. Koyanagi, K. Ohmori, S. Uesato, T. Tsuchido, S. Saito, *Eur. J. Med. Chem.*, 2002, **37**, 659.

- [52] A. Murray, Ch. Grøndahl, J. L. Ottesen, P. Faarup, *Bioorgan. Med. Chem. Lett.*, 2002, **12**, 715.
- [53] I.D. Roman, A. Thewles, R. Coleman, *Biochim. Biophys. Acta.* 1995, **1255**, 77.
- [54] C. Nappez, B. Liagre, J.L. Beneytout, *Cancer Lett.* 1995, **96**, 133.
- [55] J.L. Beneytout, C. Nappez, M.J. Leboutet, G. Malinvaud, *Biochem. Bioph. Res. Co.*, 1995, **207**, 398.
- [56] S. Moalic, B. Liagre, C. Corbière, A. Bianchi, M. Dauça, K. Bordji, J.L. Beneytout, *FEBS Lett.*, 2001, **506**, 225.
- [57] G.A. Hoyer, W. Sucrow, D. Winkler, *Phytochemistry*, 1975, **14**, 539.
- [58] T. Tsukamoto, T. Kawasaki, T. Yamauchi, *Pharmaceutical Bull.*, 1956, **4**, 35.
- [59] T. Nohara, H. Yabuta, M. Suenobu, R. Hida, K. Miyahara, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 1973, **21**, 1240.
- [60] T. Kawasaki, T. Yamauchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1968, **16**, 1070.
- [61] O. Espejo, J.C. Llavot, H. Jung, F. Giral, *Phytochemistry*, 1982, **21**, 413.
- [62] T. Kawasaki, T. Yamauchi, R. Yamauchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1962, **10**, 698.
- [63] T. Kawasaki, T. Yamauchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1962, **10**, 703.
- [64] M. Miyamura, K. Nakano, T. Nohara, T. Tomimatsu, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 1982, **30**, 712.
- [65] J.C.N. Ma, F.W. Lau, *Phytochemistry*, 1985, **7**, 1561.
- [66] Y. Hirai, S. Sanada, Y. Ida, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, **32**, 4003.
- [67] Ch.D. Hufford, S. Liu, A.M. Clark, *J. Nat. Prod.*, 1988, **51**, 94.
- [68] P.H. Yeh, H.Ch. Chiang, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1982, **29**, 39.
- [69] J. Lay, H. Chiang, *J. Taiwan Pharmaceut. Assoc.*, 1980, **32**, 14.
- [70] I. Khanna, R. Seshadri, T.R. Seshadri, *Indian J. Chem.*, 1975, **13**, 781.
- [71] Y. Watanabe, S. Sanada, A. Tada, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, 1977, **25**, 3049.
- [72] Y. Mimaki, O. Nakamura, Y. Sashida, T. Nikaido, T. Ohmoto, *Phytochemistry*, 1995, **38**, 1279.
- [73] S.B. Singh, R.S. Thakur, H.R. Schulten, *Phytochemistry*, 1982, **21**, 2925.
- [74] G.R. Pettit, D.L. Doubek, D.L. Herald, *J. Nat. Products*, 1991, **54**, 1491.
- [75] R. Ch. Lin, B. Hanquet, M.A. Lacaille-Dubois, *Phytochemistry*, 1996, **43**, 665.
- [76] M. Kimura, M. Tohwa, I. Yoshizawa, A. Fujino, *Chem. Pharm. Bull.*, 1968, **16**, 2191.
- [77] Y. Mōri, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 1973, **21**, 224.
- [78] M. Takechi, Y. Tanaka, *Phytochemistry*, 1991, **30**, 2557.
- [79] M. Takechi, Ch. Uno, Y. Tanaka, *Phytochemistry*, 1996, **41**, 121.
- [80] M. Takechi, Ch. Uno, Y. Tanaka, *Phytochemistry*, 1996, **44**, 299.
- [81] P. R. Ravikumar, P. Hammesfahr, Ch. J. Sih, *J. Pharm. Sci.*, 1979, **68**, 900.
- [82] I.S. Bersuker, A.S. Dimoglo, I.N. Choban, G.V. Lazurewskii, P.K. Kintya, *Khim.-Farm. Zh.*, 1983, **17**, 1467.
- [83] T. Kosuge, Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 60 01,130; Int. Cl. A61K31/705//C07J71/00.
- [84] Y. Koseki, T.W. Swetman, M. Israel, J. Hermann, M. Potmesil, L.F. Liu, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, 1990, **116** (Suppl. 1), 620.
- [85] R.E. Marker, J. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3349.
- [86] Ch. Li, B. Yu, M. Liu, Y. Hui, *Carbohydr. Res.*, 1998, **306**, 189.
- [87] S. Deng, B. Yu, J. Xie, Y. Hui, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7265.
- [88] B. Yu, H. Tao, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2405.
- [89] B. Yu, H. Tao, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 9099.
- [90] S. Deng, B. Yu, Y. Hui, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 6511.
- [91] S. Deng, B. Yu, Y. Hui, H. Yu, X. Han, *Carbohydr. Res.*, 1999, **317**, 53.
- [92] J.J. Schneider, *Carbohydr. Res.*, 1970, **12**, 369.
- [93] Ch. Zou, S. Hou, Y. Shi, P. Lei, X. Liang, *Carbohydr. Res.*, 2003, **338**, 721.



- [94] T. Ikeda, H. Miyashita, T. Kajimoto, T. Nohara, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2353.
- [95] B. Li, B. Yu, Y. Hui, M. Li, X. Han, K. P. Fung, *Carbohydr. Res.*, 2001, **331**, 1.
- [96] Ch. Li, B. Yu, Y. Hui, *J. Carbohydr. Chem.*, 1999, **18**(9), 1107.
- [97] B. Yu, H. Yu, Y. Hui, X. Han, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 8591.
- [98] H. Yu, B. Yu, X. Wu, Y. Hui, X. Han, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 1445.
- [99] F. Yang, Y. Du, *Carbohydr. Res.*, 2002, **337**, 485.
- [100] G. Gu, Y. Du, R.L. Linhardt, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 5497.
- [101] G. Finizia, *J. Carbohydr. Chem.* 1998, **17**, 75.
- [102] J. Sun, X. Han, B. Yu, *Carbohydr. Res.* 2003, **338**, 827.
- [103] D. Bednarczyk, W. Kaca, H. Myszkowska, L. Serwecińska, Z. Smiatacz, A. Zaborowski, *Carbohydr. Res.*, 2000, **328**, 249.
- [104] H. Myszkowska, D. Bednarczyk, M. Najder, W. Kaca, *Carbohydr. Res.*, 2003, **338**, 133.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 grudnia 2004



**WYBRANE UPORZĄDKOWANE NANOPOROWATE  
MATERIAŁY WĘGLOWE: OTRZYMYWANIE,  
WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE**

**SELECTED ORDERED NANOPOROUS  
CARBONACEOUS MATERIALS:  
SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION**

**Jerzy Choma<sup>1,3</sup>, Mieczysław Jaroniec<sup>2</sup>, Marcin Kloske<sup>3</sup>**

*<sup>1</sup> Instytut Chemii Akademii Świętokrzyskiej,  
ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce*

*<sup>2</sup> Department of Chemistry, Kent State University,  
Kent, Ohio 44-242, USA*

*<sup>3</sup> Instytut Chemii Wojskowej Akademii Technicznej,  
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa*

---

Abstract

Wstęp

1. Otrzymywanie uporządkowanych materiałów węglowych
2. Charakterystyka fizykochemicznych właściwości uporządkowanych materiałów węglowych
3. Zastosowanie

Podsumowanie

---



**Prof. dr hab. Jerzy Choma** urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1994 r. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą: teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro i mezoporowatych adsorbentach, adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych węgla aktywnych i nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych MCM-41 i MCM-48, eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faza stała–gaz i ciało stałe–ciecz.

Jest autorem i współautorem ok. 240 artykułów naukowych i ok. 90 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem jednej monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Był promotorem 3 rozpraw doktorskich. Od 1978 r. jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Od 2002 r. jest także pracownikiem Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jarońcem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.



**Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec** urodził się w 1949 r. Studiował chemię na Uniwersytecie M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1976 i 1979 r., a tytuł profesora nadzwyczajnego i zwyczajnego w 1985 i 1989 r. Obecnie jest profesorem w Zakładzie Chemii, Kent State University, Kent, Ohio, USA. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą adsorpcji i chromatografii na granicy faz gaz–ciało stałe i ciecz–ciało stałe jak również chemii materiałów porowatych ze szczególnym uwzględnieniem mikro- i mezoporowatych adsorbentów węglowych i żeli krzemionkowych. Obecnie jego grupa koncentruje się na badaniu właściwości uporządkowanych układów surfaktant–krzemionka oraz na syntezie, modyfikacji i charakterystyce uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (np. MCM-41) i węglowych.

Jest autorem i współautorem ponad 750 artykułów naukowych i ponad 400 prezentacji na konferencjach, współautorem jednej monografii i wielu obszernych artykułów monograficznych. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w takich czasopismach jak „Adsorption”, „Heterogeneous Chemistry Reviews”, „Journal of Liquid Chromatography”, „Journal of Colloid and Interface Science”, „Thin Solid Films”, „Journal of Porous Materials” oraz „Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”.

Jest autorem i współautorem ponad 750 artykułów naukowych i ponad 400 prezentacji na konferencjach, współautorem jednej monografii i wielu obszernych artykułów monograficznych. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w takich czasopismach jak „Adsorption”, „Heterogeneous Chemistry Reviews”, „Journal of Liquid Chromatography”, „Journal of Colloid and Interface Science”, „Thin Solid Films”, „Journal of Porous Materials” oraz „Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”.



**Dr inż. Marcin Kloske** urodził się w 1971 roku. Studiował chemię na Wydziale Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień naukowy doktora uzyskał w 2003 roku, a tematem jego rozprawy doktorskiej było badanie właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych. Jego główne zainteresowania naukowe skupiają się na projektowaniu i otrzymywaniu nowych rodzajów adsorbentów, ze szczególnym uwzględnieniem mikro- i mezoporowatych adsorbentów węglowych i krzemionkowych. Jest majorem Wojska Polskiego w korpusie osobowym wojsk chemicznych.

Jest autorem i współautorem ok. 20 artykułów naukowych.

---

**ABSTRACT**

This article presents the current state of the research on ordered nanoporous carbonaceous materials. A growing interest in these nanostructured materials results from their numerous potential applications in various areas of science, material engineering and technology, e.g.: biomedical science, electronics, physics, electrochemistry, etc. In this work we described the methods for synthesis of ordered nanoporous carbonaceous materials as well as their physicochemical properties. Also, a brief discussion of methods for characterization of carbons is presented. A special emphasis is given to adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy, which are commonly used in materials science. The carbon materials discussed in this work have been already used to obtain novel structures such as: nanometer sized carbonaceous fibrils, rods and tubules, which have already found some practical applications.

Keywords: ordered carbonaceous materials, synthesis, porous structure, adsorption properties, application

Słowa kluczowe: uporządkowane materiały węglowe, synteza, struktura porowata, właściwości adsorpcyjne, zastosowanie

---

## WSTĘP

Materiały nanoporowate są ciałami stałymi, które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą oraz dużą objętością porów. Ich struktura porowata, zwana niekiedy teksturą, to uporządkowany bądź nieuporządkowany system kanałów i szczelin o wymiarach liniowych od ułamka nanometra do kilkuset nanometrów. Wśród tych nanoporowatych adsorbentów wyróżniamy między innymi: węgle aktywne, aktywne włókna węglowe, zeolity, żele krzemionkowe, mezoporowate tlenki, uporządkowane adsorbenty krzemionkowe i węglowe, itp. [1–11].

Uporządkowane nanoporowate węgle są materiałami mającymi jednorodnie uporządkowane pory o wymiarach od około 2 do około 100 nm. Z punktu widzenia uporządkowania struktury porowatej dzieli się je na: heksagonalne, sześciennie, lamelarne, itd. Uporządkowane węgle charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (niekiedy większą od 1000 m<sup>2</sup>/g) oraz znaczną objętością porów (większą od 1,0 cm<sup>3</sup>/g). Ścianki porów tych materiałów są zbudowane z amorficznego lub grafitopodobnego węgla, powstającego w wyniku procesu karbonizacji różnych substancji pochodzenia organicznego, tzw. prekursorów węglowych. Na powierzchni tych materiałów mogą znajdować się najróżniejsze grupy funkcyjne, które mają zasadniczy wpływ na ich właściwości fizykochemiczne. Grupy te można otrzymywać już na etapie syntezy, lub po jej zakończeniu. Mówimy wtedy o modyfikacji materiału węglowego. Jak wiadomo na powierzchni węgla aktywnych znajduje się wiele różnorodnych grup funkcyjnych – najczęściej są to grupy tlenowe o charakterze kwasowym lub zasadowym.

Zainteresowanie nowymi typami materiałów węglowych nie jest niczym niespołziwanym [12]. Odkrycie nowej odmiany alotropowej węgla – fullereny, stanowiło poważny impuls do badań w tej dziedzinie. Wspomnieć w tym miejscu należy też o odkryciu nanorurek węglowych [13], które stały się przedmiotem intensywnych badań [14]. Z kolei metoda „wzorcowania molekularnego” [15, 16] stanowiła poważny krok na drodze do opracowania metod otrzymywania nowej klasy nanomateriałów węglowych o uporządkowanej strukturze i ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie, na podstawie najnowszej literatury, wyników badań dotyczących otrzymywania i charakterystyki właściwości fizykochemicznych wybranych nanoporowatych, uporządkowanych materiałów węglowych. Szczególną uwagę zwrócono na charakterystykę właściwości adsorpcyjnych tych materiałów z uwzględnieniem doświadczalnych danych niskotemperaturowej (77K) adsorpcji azotu. Część pracy jest poświęcona metodom oceny porowatości tych materiałów na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji par i gazów w kontekście wyznaczania podstawowych parametrów struktury porowatej, takich jak: powierzchnia właściwa, objętość porów, wymiar porów czy funkcja rozkładu objętości porów.

Biorąc pod uwagę bogactwo uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych nie byliśmy w stanie, także z punktu widzenia rozmiarów tej pracy, omó-

wić wszystkie te materiały. Nie omówiono np. najnowszych osiągnięć w badaniach dotyczących fullerenów, nanorurek węglowych czy też nanoporowatych membran węglowych. Szczegółowy opis tych zagadnień znaleźć można w pierwszej w języku polskim monografii Huczki [17].

Materiały węglowe stosuje się obecnie w wielu, bardzo zróżnicowanych, dziedzinach nauki i techniki [17–55]. W związku z niedawnym odkryciem uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych możliwości wykorzystania tych materiałów z pewnością znacznie się rozszerzą. Nie ulega wątpliwości, że uporządkowane, nanoporowate materiały krzemionkowe i węglowe stwarzają nowe możliwości w adsorpcji i katalizie. Materiały węglowe będą z pewnością stosowane jako nośniki katalizatorów, adsorbenty, sensory czy też jako doskonałe materiały elektrodowe.

Ze względu na dużą różnorodność materiałów węglowych pewne zagadnienia dotyczące nieuporządkowanych materiałów zostały przedstawione w formie skróconej, co naszym zdaniem, nie umniejsza walorów poznawczych tej pracy.

## 1. OTRZYMYWANIE UPORZĄDKOWANYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Aby z prekursora węglowego otrzymać adsorbent o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze porowatej należy ten prekursor poddać właściwej obróbce fizykochemicznej. W ten sposób np. w procesach karbonizacji i aktywacji otrzymywany jest węgiel aktywny. Otrzymywanie nanoporowatych materiałów węglowych według klasycznej procedury karbonizacji i aktywacji różnych prekursorów węglowych (drewno, węgiel kamienny i brunatny, torf, pestki owoców, polimery itp.) prowadzi na ogół do uzyskania porowatych materiałów węglowych – adsorbentów o nieuporządkowanej, niejednorodnej budowie strukturalnej z przewagą mikroporowatości [37–55].

W celu otrzymania jednorodnych i uporządkowanych, nanoporowatych adsorbentów węglowych konieczne jest zastosowanie metod pozwalających kontrolować, podczas procesu syntezy, wymiary powstających porów, a także ich geometryczny kształt i wzajemne przestrzenne ułożenie. Wśród różnych metod „projektowania” regularnej i uporządkowanej nanoporowatej struktury materiału węglowego najbardziej skuteczne okazały się metody tworzenia replik węglowych z wykorzystaniem matryc nieorganicznych, w tym szczególnie matryc krzemionkowych. Inne metody, w których stosuje się np. polimeryzację i dalej karbonizację tworzyw sztucznych lub wprost otrzymuje się nanorurki węglowe, prowadzą najczęściej do uzyskania struktur o zaburzonym uporządkowaniu lub wręcz do nieuporządkowanych struktur węglowych.

W zależności od rodzaju matrycy stosowanej do otrzymywania nanoporowatych i uporządkowanych materiałów węglowych, metody syntezy można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- 1) metody wykorzystujące uporządkowane mezoporowate krzemionki;
- 2) metody wykorzystujące koloidy bądź koloidalne kryształy.

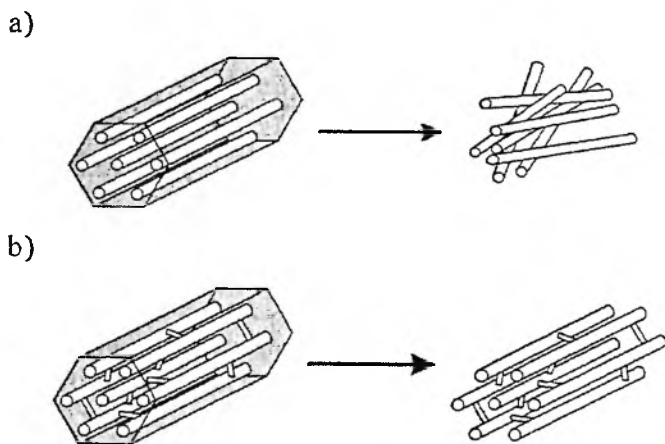
Szczegółowy opis metod syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych stosowanych do otrzymywania materiałów węglowych znaleźć można w pracach [56–70]. Mechanizm tworzenia się struktur uporządkowanych materiałów krzemionkowych nie został jeszcze dostatecznie dokładnie poznany, chociaż wielu badaczy proponowało różne sposoby jego wyjaśnienia [56, 57, 70].

Proces otrzymywania jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych replik węglowych, na stałych matrycach krzemionkowych składa się z następujących etapów:

- 1) doboru odpowiedniej matrycy – uporządkowanego, nanoporowatego materiału krzemionkowego;
- 2) impregnacji matrycy za pomocą prekursora węglowego (w fazie ciekłej lub gazowej);
- 3) karbonizacji prekursora węglowego naniesionego na matrycę;
- 4) rozpuszczenia (wytrawienia) matrycy krzemionkowej za pomocą roztworu NaOH lub HF.

Szczególnie ważną rolę odgrywa dobór matrycy krzemionkowej, która stanowi klucz do powodzenia całego procesu syntezy uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych. Dowodem na to jest nasza wcześniejsza praca [70].

Niekiedy niepowodzenie w procesie otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych można uzasadnić brakiem połączeń pomiędzy porami w strukturze matrycy krzemionkowej. Matryca krzemionkowa będąca wzorcem musi się charakteryzować trójwymiarową strukturą 3-D.



Rysunek 1. Schemat powstawania: a) – nieuporządkowanej, nanoporowatej struktury węglowej z mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 o dwuwymiarowym (2-D) systemie porów; b) – uporządkowanej, nanoporowatej struktury węglowej z materiału krzemionkowego SBA-15 o trójwymiarowym (3-D) systemie połączonych porów [71]



Brak takiej struktury lub obecność np. dwuwymiarowej struktury 2-D prowadzi do otrzymywania nieuporządkowanego materiału węglowego, nie zawierającego regularnej sieci trójwymiarowej (Rys. 1a). Uporządkowane materiały węglowe otrzymuje się stosując jako matrycę materiały krzemionkowe np. MCM-48 lub SBA-15 z połączonymi mezoporami (Rys. 1b) [71]. Jako matryce krzemionkowe stosuje się aktualnie wiele różnorodnych materiałów, między innymi: MCM-48, SBA-1, SBA-15, FDU-1 itp. [59–63, 65–69, 71–75].

Kolejnym etapem syntezy uporządkowanych materiałów węglowych jest impregnacja matryc krzemionkowych. Prowadzi się ją stosując jako prekursor węglowe następujące substancje:

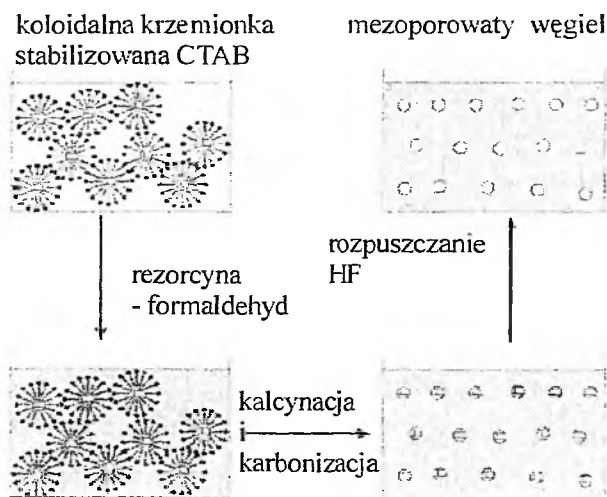
- a) z fazy gazowej – propylen, acetylen, pary benzenu, itp.;
- b) z fazy ciekłej – roztwory glukozy, sacharozy, ksylozy, diwinylobenzenu, alkoholu furfurylowego, żywicy fenolowej etc.

Innymi, równie skutecznymi sposobami, otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych są metody, w których wykorzystuje się koloidalne żele krzemionkowe. W metodach tych matryca jest polikrystalicznym agregatem otrzymywanym z koloidalnego roztworu sferycznej monodispersyjnej krzemionki o średnicach cząstek koloidalnych zawartych w przedziale od 10 do 100 nm i powyżej. Aby otrzymać koloidalny, monodispersyjny roztwór krzemionki, niezbędny do uzyskania matrycy, wykorzystuje się procedurę „niejonowego, odwróconego systemu micelnego” zaproponowaną przez Osseo-Assare i Arriagada [76]. W procedurze tej wykorzystuje się tetraetoksylan (TEOS) (jako źródło krzemionki), niejonowy surfaktant, np. Tergitol NP, cykloheksan i wodorotlenek amonu w roztworze wodnym do otrzymania roztworu koloidalnego składającego się z pojedynczych, sferycznych, monodispersyjnych cząstek  $\text{SiO}_2$ . Cząstki te powstają w wyniku jednoczesnego procesu hydrolizy tetraetoksylanu i krystalizacji krzemionki w niejonowym, odwróconym systemie micelnym złożonym z surfaktantu,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , cykloheksanu i wody. Dalszy sposób postępowania obejmuje dwie możliwości wykorzystania koloidalnych monodispersyjnych krzemionek jako matrycy:

- a) impregnację koloidalnych cząstek lub koloidalnego kryształu za pomocą roztworu prekursora węglowego;
- b) koloidalne odwzorowanie polegające na penetracji prekursora węglowego do przestrzeni pomiędzy cząstkami krzemionki.

Metoda impregnacji matrycy koloidalnej to otrzymywanie uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych w kilkuetapowym procesie, polegającym najpierw na nasycaniu matrycy prekursorem węglowym, a następnie na karbonizacji tego prekursora i rozpuszczeniu – wytrawieniu matrycy krzemionkowej. Źródłem węgla są te same substancje, co w metodzie, w której wykorzystuje się uporządkowane krzemionki jako matryce, np. roztwory glukozy lub sacharozy, polimeryzujący żel będący mieszaniną rezorcyny i formaldehydu, czy poliakrylonitryl lub alkohol furfurylowy.

Metoda syntezy uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych na bazie uporządkowanych nanoporowatych krzemionek po raz pierwszy została opublikowana przez Ryoo i wsp. [77]. Polegała ona na wykorzystaniu nanoporowatego, uporządkowanego materiału krzemionkowego MCM-48 jako matrycy i roztworu sacharozy jako źródła węgla. Pierwszy etap sprowadzał się do nasączenia matrycy krzemionkowej roztworem sacharozy z dodatkiem kwasu siarkowego, jako katalizatora. Po dwukrotnej impregnacji krzemionki roztworem sacharozy, przedzielonej suszeniem materiału w temperaturze 373K, otrzymany kompozyt poddawano procesowi karbonizacji w temperaturze 1173K pod próżnią lub w atmosferze gazów obojętnych. Podczas tego procesu sacharoza wypełniająca mezopory matrycy krzemionkowej ulegała zwęgleniu. Następnie rozpuszczono matrycę krzemionkową w wodno-alkoholowym roztworze NaOH. Otrzymany w ten sposób uporządkowany nanoporowaty materiał węglowy oznaczono symbolem CMK-1. Kolejne, otrzymane w ten sposób repliki węglowe przy wykorzystaniu molekularnych sit krzemionkowych o różnych wymiarach i różnej geometrii porów, oznaczono ogólnie jako CMK-n [78].

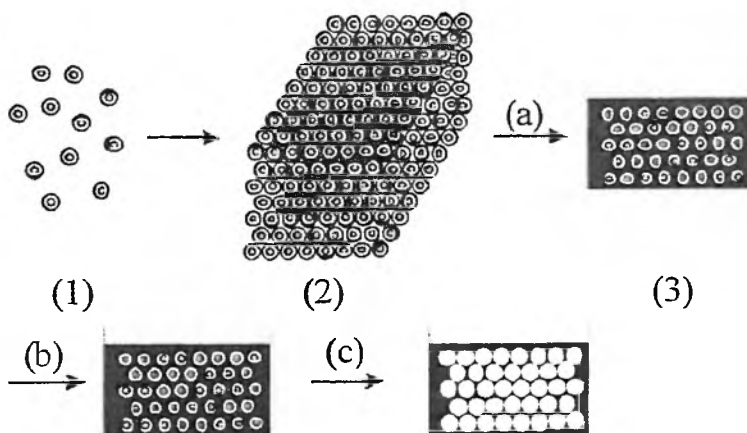


Rysunek 2. Otrzymywanie jednorodnych, nanoporowatych materiałów węglowych metodą impregnacji matrycy krzemionkowych zaproponowaną przez Han i Hyeon [79]

Ciekawy sposób otrzymywania nanoporowatych materiałów węglowych metodą impregnacji matrycy koloidalnej został zaproponowany przez Han i Hyeon [79] (Rys. 2). Do syntezy wykorzystano wodne, monodispersyjne roztwory koloidalnej krzemionki Ludox HX-40 (40% wag.  $\text{SiO}_2$  o średnicy cząstek 12 nm) oraz Ludox MS-30 (30% wag.  $\text{SiO}_2$  o średnicy cząstek 8 nm), na które działano w ciągu kilku godzin surfaktantem bromkiem cetylotrimetyloamoniowym  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ . Otrzymano w ten sposób sferyczne nanocząstki  $\text{SiO}_2$  stabilizowane cząsteczkami

surfaktantu, które dodano do żelu rezorcynowo-formaldehydowego użytego jako prekursora węglowego. Dalej spolimeryzowany prekursor węglowy poddawano karbonizacji, a następnie rozpuszczano matrycę krzemionkową za pomocą roztworu HF. Otrzymany materiał węglowy zawierał jednorodne nanopory o kształcie i wymiarach cząstek koloidalnej krzemionki tworzącej pierwotne agregaty. Materiały węglowe otrzymane z roztworu Ludox HS-40 zawierały pory o wymiarach ok. 12 nm, zaś z roztworu Ludox MS-30 o wymiarach ok. 8 nm. W celach porównawczych autorzy pracy [79] pokazali, że wykorzystanie niestabilizowanych surfaktantem koloidów prowadzi do otrzymania niejednorodnych materiałów o szerokiej funkcji rozkładu objętości porów, o wymiarach porów od 8 do 100 nm.

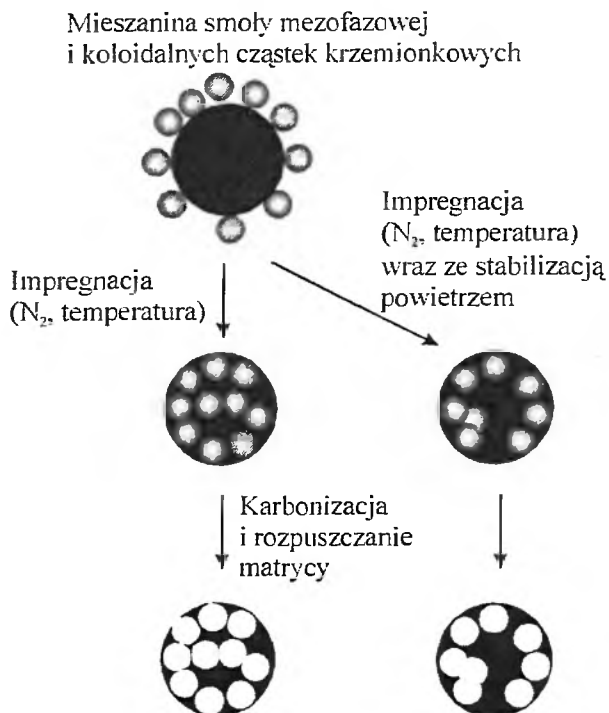
Charakterystyczną cechą nanoporowatych materiałów węglowych otrzymywanych tą metodą jest brak wyraźnie regularnego, trójwymiarowego uporządkowania nanoporów. Sposób otrzymywania jednorodnego i uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego o trójwymiarowym ułożeniu porów zaproponowali Yu i wsp. [80] (Rys. 3). W celu otrzymania właściwej matrycy krzemionkowej roztwór monodispersyjnej krzemionki odparowano, a nanocząstki  $\text{SiO}_2$  sprasowano pod ciśnieniem  $1 \cdot 10^4$  kPa i ogrzewano je w temperaturze 773–933K. W ten sposób otrzymano koloidalny kryształ, który impregnowano roztworem sacharozy, pełniącej funkcję prekursora węglowego, w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora procesu karbonizacji. Impregnację powtarzano kilkakrotnie, za każdym razem odparowując wodę w temperaturze 373K. Proces karbonizacji prowadzono powoli ogrzewając próbkę z szybkością 1 K/min aż do temperatury 1073K, w której to temperaturze utrzymywano próbkę przez 5 godzin. Po otrzymaniu kompozytu krzemionkowo-węglowego matrycę krzemionkową rozpuszczano w 48% roztworze HF. Otrzymany nanoporowaty materiał węglowy zawierał jednorodne, regularne i ściśle upakowane pory, które połączone ze sobą utworzyły trójwymiarową strukturę.



Rysunek 3. Otrzymywanie jednorodnych, uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych metodą impregnacji matrycy krzemionkowej zaproponowaną przez Yu i wsp. [80]:

- (1) – sferyczne cząstki krzemionkowe; (2) – matryca krzemionkowa; (3) – impregnowana matryca;  
 (a) – roztwór sacharozy +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (b) – karbonizacja; (c) – 48% roztwór HF

Metoda koloidalnego odwzorowania (CI), zaproponowana przez Jarońca i wsp. [81–86], to oryginalna metoda otrzymywania nanoporowatych materiałów węglowych, polegająca na tworzeniu jednorodnych nanoporów w mezofazie prekursora węglowego. Nanopory powstają na skutek penetracji przez koloidalne cząstki krzemionkowe wnętrza mezomorficznej fazy prekursora węglowego [81] (Rys. 4).



Rysunek 4. Schemat syntezy uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych typu CIC metodą koloidalnego odwzorowania zaproponowaną przez Li i Jarońca [81]

W metodzie tej trudno mówić o stosowaniu typowej matrycy, na bazie której powstaje materiał węglowy. Jako nanomatrycę stosuje się tutaj pojedyncze, sferyczne, koloidalne cząstki krzemionkowe penetrujące wnętrza struktury prekursora węglowego. Po wnikięciu koloidalnych cząstek do prekursora węglowego prowadzi się najpierw proces karbonizacji, a następnie usuwania cząstek krzemionkowych poprzez ich rozpuszczenie w roztworze HF lub NaOH. Otrzymane w ten oryginalny sposób nanoporowate materiały węglowe oznaczane są jako CIC (ang. *Colloid Imprinted Carbons*). Posiadają one jednorodne sferyczne pory odpowiadające swoim kształtem koloidalnym cząstkom krzemionki. Istotną zaletą tak otrzymanego materiału węglowego jest prawie całkowity brak mikroporów, co jest związane ze stosowaniem smoły węglowej jako prekursora. Proces otrzymywania nanoporowatego

materiału węglowego tą metodą polegał na wykorzystaniu mezomorficznej smoły węglowej z firmy Mitsubishi (stosunek H/C = 0,6 i temperatura mięknięcia 510K) jako prekursora węglowego oraz roztworów koloidalnych krzemionek Ludox AS-30 (o powierzchni właściwej sferycznych cząstek SiO<sub>2</sub> ok. 230 m<sup>2</sup>/g) i Ludox AS-40 (ok. 135 m<sup>2</sup>/g). W celu otrzymania kompozytu węglowo-krzemionkowego najpierw wytworzono zawiesinę smoły mezomorficznej (średnica cząstek < 45 μm) w etanolu z nadmiarem odpowiedniego koloidalnego roztworu krzemionki [81]. Niejednorodną mieszaninę zamkniętą w kolbie wygrzewano w ciągu 5 godzin w temperaturze 323K, a następnie w celu usunięcia rozpuszczalnika kolbę otworzono i mieszano przez kolejne 3–5 godzin. Uzyskaną mieszaninę pozostawiono na 30 min w atmosferze azotu w temperaturze 533K. W ciągu tego ostatniego etapu pojedyncze cząstki SiO<sub>2</sub> wnikały do wnętrza mezofazy smoły węglowej tworząc kompozyt węglowo-krzemionkowy. Otrzymany kompozyt ogrzewano w atmosferze azotowej z szybkością 2–5 K/min aż do temperatury 1123K i dalej w tej temperaturze jeszcze przez 2 godziny prowadzono proces karbonizacji. Syntezę zakończono rozpuszczając krzemionkę w 3 M roztworze NaOH w temperaturze 368K. W ten sposób otrzymano dwa różne materiały węglowe CIC-13 (o średnicy porów około 13 nm) i CIC-24 (o średnicy porów około 24 nm).

Podobną metodę zastosowali Gundiah i wsp. [87], w celu otrzymania mikroporowatych materiałów węglowych o trójwymiarowym ułożeniu wzajemnie połączonych porów. Jako prekursor węglowy zastosowano również sacharozę.

Otrzymanie materiału węglowego CMK-3 było celem pracy Jun i wsp. [88]. Syntezę prowadzono przy zastosowaniu mezoporowatego uporządkowanego materiału krzemionkowego SBA-15 w miejsce materiału krzemionkowego MCM-48. Według autorów, jest to pierwszy przykład syntezy, w której wyniku otrzymany uporządkowany materiał węglowy zachowuje symetrię strukturalną właściwą dla matrycy. W przeciwieństwie do wspomnianego uprzednio materiału CMK-1, zsyntezowany CMK-3 jest dokładną kopią krzemionkowej matrycy. Matryca węglowa w czasie syntezy nie ulega przekształceniom struktury podczas usuwania krzemionkowego wzorca. Syntezę prowadzono przy użyciu materiału SBA-15, otrzymanego z kolei przy zastosowaniu kopolimeru trójblokowego Pluronic P123 (tlenek etylenu<sub>20</sub> – tlenek polipropylenu<sub>70</sub> – tlenek etylenu<sub>20</sub>). Uporządkowany materiał krzemionkowy MCM-48 zastosowali również Kaneda i wsp. [89] do otrzymywania uporządkowanych, węglowych materiałów porowatych. Różnice pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi materiałów węglowych otrzymanych przez różnych badaczy wynikają z zastosowania różnych prekursorów węglowych i różnych sposobów syntezy. Uporządkowany nanoporowaty materiał krzemionkowy MCM-48 otrzymywano w wyniku klasycznej syntezy składającej się z przygotowania roztworu związku powierzchniowo czynnego i surowca krzemionkowego, obróbki hydrotermicznej i kalcynacji. Materiał CMK-1 otrzymywano impregnując kalcynowany MCM-48 za pomocą wodnego roztworu sacharozy, z dodatkiem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a następnie suszono w temp. kolejno 373K i podnoszono temp. do 433K. Etap impregnacji i suszenia

powtarzano dwukrotnie. Otrzymany nanokompozyt węglowo-krzemionkowy karbonizowano w temp. 1173K, pod próżnią. Matryca krzemionkowa była usuwana w temp. 373K za pomocą wodno-etanolowego roztworu NaOH. W celu otrzymania nanoporowatego uporządkowanego materiału węglowego CMK-4, wspomniany uprzednio MCM-48 modyfikowano poprzez wprowadzenie atomów glinu i przekształcenie go w formę glinokrzemionkową, w której stosunek ilości atomów krzemu do atomów glinu wynosił odpowiednio Si:Al = 20:1. Krzemionkę przemywano mieszaniną HCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, aby usunąć cząsteczki związku powierzchniowo czynnego (matrycy). Następnie materiał krzemionkowy suszono w suszarce laboratoryjnej w temp. 413K i impregnowano wodnym roztworem chlorku glinu AlCl<sub>3</sub>. Po wysuszeniu w temp. 413K prowadzono kalcynację w temp. 813K, w atmosferze powietrza. Otrzymaną w ten sposób matrycę glinokrzemionkową ogrzewano w piecu kwarcowym, przez który w ciągu 30 minut przepływał acetylen podawany z butli ze stałą prędkością przepływu równą 200 cm<sup>3</sup>/min. Po zamknięciu dopływu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, próbkę ogrzewano do temp. 1073K, po czym karbonizowano w tej temperaturze przez kolejne 2 godz. Matrycę krzemionkową usuwano z nanokompozytu węglowo-krzemionkowego przemywając go roztworem HF lub NaOH.

Podobną procedurą zastosowali Ohkubo i wsp. [90], Ryoo i wsp. [71, 91] oraz Vix-Guterl i wsp. [92].

Kruk i wsp. [93] otrzymywali uporządkowane mezoporowate materiały węglowe CMK-1, przy zastosowaniu materiałów krzemionkowych MCM-48 i MCM-41 jako wzorców oraz sacharozy jako prekursora węglowego. Krzemionkowy wzorzec MCM-48 otrzymano przy zastosowaniu związków powierzchniowo czynnych zawierających różne ilości atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym ( $n = 12, 14, 16, 18$  i  $20$ ). Otrzymane materiały węglowe oznaczano odpowiednio symbolami: C $n$ -CMK-1 dla matrycy MCM-48 i C-41 dla matrycy MCM-41. Otrzymywano także materiał węglowy dla którego prekursorem węglowym był alkohol furfurylowy, a wzorzec stanowił glinokrzemionkowy MCM-48. Otrzymany w ten sposób materiał węglowy oznaczono odpowiednio symbolem CMK-1-FA. W celach porównawczych otrzymano również próbkę materiału węglowego bez zastosowania matrycy krzemionkowej. Tu prekursorem węglowym była sacharoza.

Natomiast syntetyczny opal jako wzorzec do otrzymywania uporządkowanych materiałów węglowych zastosowali Kajii i wsp. [94].

Możliwość wpływania na parametry struktury porowatej uporządkowanych materiałów węglowych była przedmiotem badań Lee i wsp. [95], Kim i wsp. [96] i Lu i wsp. [97] oraz Fuertes [98–101].

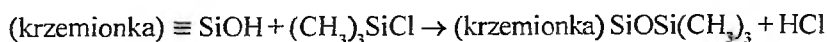
Z kolei Shin i wsp. [102] zaproponowali metodę otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych CMK-3, w której prekursorem węglowym była sacharoza a matrycą – krzemionkowy SBA-15. Autorzy pracy otrzymali trzy różne materiały węglowe oznaczone odpowiednio do temperatury karbonizacji jako: CMK-3-823, CMK-3-1153 i CMK-3-1243.

Joo i wsp. [103] przedstawili metodę otrzymywania uporządkowanych matryc węglowych, w których wymiar porów może być regulowany poprzez wybór matrycy krzemionkowej, w tym przypadku glinokrzemionkowego SBA-15 o odpowiedniej wielkości porów, który otrzymywano według procedury opisanej w pracy [104]. Nie jest to jedyna metoda pozwalająca na syntezę uporządkowanego materiału węglowego o ściśle określonych wymiarach porów. Inną możliwością jest zastosowanie różnych ilości alkoholu furfurylowego do syntezy oraz kontrola czasu trwania procesu polimeryzacji, jak i zmiana temperatury, w której proces ten przebiega. Dodatkowo można regulować właściwości otrzymywanej matrycy węglowej zmieniając ilość alkoholu furfurylowego dodawanego po procesie wstępnej polimeryzacji. Podobną metodę syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych zastosowali Lu i wsp. [105].

Lee i wsp. [106] otrzymali mezoporowate materiały węglowe o uporządkowanej, trójwymiarowej strukturze przy zastosowaniu glinokrzemionkowego MCM-48 (AlMCM-48) jako matrycy. Modyfikacja struktury krzemionkowego MCM-48 poprzez wtrącenie atomów glinu, miała na celu otrzymanie na powierzchni wzorca silnie kwasowych centrów aktywnych. Na tych właśnie centrach przebiegać może reakcja polimeryzacji fenolu z formaldehydem, w wyniku której powstaje żywica fenolowo-formaldehadowa, stanowiąca właściwy prekursor węglowy w zaproponowanej metodzie syntezy. Otrzymane materiały zostały oznaczone symbolem SNU-1 (ang. *Seoul National University*).

Podobnie jak w poprzednio omówionej syntezie żywica fenolowo-formaldehadowa, jako prekursor węglowy, została wykorzystana przez Lee i wsp. [107] do otrzymywania uporządkowanych replik węglowych. Jako wzorce zastosowano uporządkowane heksagonalnie materiały glinokrzemionkowe (Al HMS). Modyfikacja atomami glinu wyjściowego materiału krzemionkowego pozwoliła na wytworzenie w strukturze tego materiału silnych kwasowych centrów aktywnych. Na tych właśnie centrach zachodziła reakcja polimeryzacji żywicy fenolowo-formaldehadowej. Otrzymane przez zespół badaczy materiały oznaczono symbolem SNU-2.

Yoon i wsp. [108] poddawali procesowi silanizacji kalcynowany, uporządkowany materiał krzemionkowy. W wyniku takiej modyfikacji ponad 90% grup silanowych znajdujących się na powierzchni porów MCM-48 zostało zastąpionych przez grupy trimetylosililowe (TMS). Sumaryczna reakcja była następująca:



Otrzymana w ten sposób porowata, modyfikowana krzemionka MCM-48 była bardziej hydrofobowa niż materiał wyjściowy. Tak przygotowany materiał zastosowano jako matrycę do otrzymywania uporządkowanego nanoporowatego adsorbentu węglowego, według następującej procedury. Prekursorem węglowym był diwinylobenzen (DVB) i azobisisobutyrylonitryl (AIBN). Obie te substancje mieszało w stosunku molowym DVB/AIBN=10. Azoizobisisobutyrylonitryl był katalizatorem reakcji polimeryzacji diwinylobenzenu, którą prowadzono ogrzewając mieszaninę

reagentów przez ok. 12 godz. w temperaturze 343K. Otrzymany w ten sposób polimer organiczny był silnie usieciowany. Nanokompozyt (matryca – polimer organiczny) karbonizowano przy stałym przepływie azotu, ogrzewając go do temp. 1023–1123K, z przyrostem temp. równym 1 K/min. Temperatury te utrzymywano przez kolejne 7 do 10 godz. Matrycę krzemionkową usuwano za pomocą 48% wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego. W celach porównawczych otrzymywano również materiały węglowe przy wykorzystaniu niemodyfikowanego krzemionkowego MCM-48. W obydwu przypadkach wydajność reakcji syntezy wynosiła około 70–80%.

Kim i wsp. [109] otrzymywali uporządkowane materiały węglowe (które posiadały strukturę trójwymiarowej sieci przestrzennej) za pomocą matryc krzemionkowych MCM-48 i SBA-15.

Po opanowaniu metod syntezy pozwalających na otrzymywanie materiałów węglowych o uporządkowanej strukturze, rozpoczęto poszukiwanie metod zapewniających większą wydajność i mniejsze zużycie kosztownych odczynników [110].

Heksagonalnie uporządkowane materiały węglowe (C-MSU-H) otrzymywali Kim i Pinnavaia [111], przy zastosowaniu uporządkowanych, mezoporowatych, krzemionkowych sit molekularnych MSU-H (ang. *Michigan State University*). Szczegółowa metodyka postępowania była zbliżona do metody opisanej przez Kruka i wsp. [93]. Różnica w szczegółowym przebiegu syntezy wynikała z zastosowania, jako źródła krzemionki, krzemianu sodu, co według autorów pracy ma być propozycją umożliwiającą syntezę uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych na dużą skalę, przy mniejszych kosztach procesu technologicznego.

Inną metodę syntezy mezoporowatych materiałów węglowych przedstawili Tamon i wsp. [112]. Jak wiadomo, półprzezroczyste żele o dużym stopniu usieciowania są otrzymywane w wyniku procesu polimeryzacji tlenków metali. Jeżeli żel jest suszony za pomocą cieczy w stanie nadkrytycznym, to jego struktura może pozostać niezmieniona w wyniku tak prowadzonego suszenia. Otrzymane w ten sposób żele określa się ogólną nazwą aerożeli. Pewną modyfikacją procesu suszenia jest zastosowanie dodatkowo niskich temperatur, które pozwalają na uniknięcie zmian w strukturze żelu. Żele osuszane w ten sposób określa się nazwą krio-żele. Podobnie jak w poprzednich metodach, materiał węglowy otrzymywano metodą „molekularnego wzorca”. Wzorcem był aerożel otrzymany w wyniku procesu polikondensacji rezorcynolu ( $C_6H_4(OH)_2$  – 1,3-dihydroksybenzenu) i aldehydu mrówkowego (HCHO). Aerożel osuszano dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Aerożele węglowe otrzymywano przez rozkład termiczny (pirolizę) aerożeli rezorcynowo-formaldehydowych w atmosferze gazu obojętnego. Szczegółowe omówienie procesu polikondensacji 1,3-dihydroksybenzenu i aldehydu mrówkowego można znaleźć w pracach Pękali i wsp. [113–115]. Po procesie „starzenia”, który prowadzono w temp. 523K w ciągu 8 godz., kriożele rezorcynowo-formaldehydowe były umieszczane w piecu kwarcowym. Poszczególne próbki otrzymywano stosując różne ilości reagentów ( $Na_2CO_3$  – katalizatora reakcji polikondensacji;  $H_2O$  i formaldehydu) w stosunku do rezorcynolu. Otrzymane próbki kriożeli węglowych miały stosunkowo dużą powierzchnię właściwą, od ok. 400 do ok. 900  $m^2/g$ .



Sacharoza jako prekursor węglowy została zastosowana przez Yu i wsp. [116] do otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych przy użyciu koloidalnych kryształów. Proces otrzymywania matryc węglowych był prowadzony metodą „wzorcowania molekularnego”. Jako wzorzec zastosowano zamiast uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-48 lub SBA-15, monodispersyjne sferyczne krzemionki o średnicach w przedziale od 30 do 100 nm, które po syntezie osuszano a następnie prasowano (1–104 kPa) w drobne kulki. Otrzymane cząstki krzemionki były nieznacznie spiekane w temp. 773–973K, w punktach stycznych. Operacja ta miała na celu umożliwienie powstania połączeń porów w końcowym materiale węglowym. Autorzy stwierdzili, że proces syntezy, w wyniku której otrzymywano jednorodne materiały węglowe o uporządkowanej strukturze porów, jest w pełni powtarzalny.

Natomiast Yu i wsp. [117] otrzymywali uporządkowane materiały węglowe, przy wykorzystaniu monodispersyjnych krzemionek, które modyfikowano wprowadzając atomy glinu – w celu wytworzenia silnie aktywnych katalitycznie centrów kwasowych. Stosunek molowy atomów krzemu do atomów glinu wynosił około 14:1 w modyfikowanej krzemionce. W celach porównawczych otrzymywano także materiały węglowe przy użyciu niemodyfikowanych krzemionek. Zastosowano kwas siarkowy jako katalizator reakcji polimeryzacji fenolu i formaldehydu – prekursorów węglowych. Reagenty – fenol, formaldehyd i kwas siarkowy, zmieszano w stosunkach molowych odpowiednio: 1,0:0,8:0,1 i dodawano do naczynia z cząstkami krzemionki. W przypadku krzemionki modyfikowanej atomami glinu nie stosowano dodatku kwasu siarkowego, jako katalizatora reakcji polimeryzacji. Tak przygotowaną mieszaninę ogrzewano do temp. 398K i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 12 godz. W tym czasie przebiegała reakcja polimeryzacji HCHO i C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, w wyniku której otrzymywano polimer z porami połączonymi ze sobą. W procesach syntezy przy zastosowaniu dwóch różnych metod postępowania (matryca + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub modyfikowana matryca), otrzymywano uporządkowane materiały węglowe. W obydwu przypadkach półprodukt umieszczano w piecu i ogrzewano z przyrostem temp. 5 K/min, a dalej karbonizowano w temp. 1273K, przy stałym przepływie argonu. Otrzymane kompozyty krzemionkowo-węglowe wytrawiano za pomocą 48% HF. Zastosowanie różniących się procedur syntezy pozwoliło na otrzymanie dwóch różnych nanoporowatych materiałów węglowych. Zróżnicowanie struktury porowatej polegało na powstaniu niewypełnionych, pustych przestrzeni w materiale węglowym otrzymanym z modyfikowanego materiału krzemionkowego, w miejscach, w których cząstki matrycy krzemionkowej nie stykały się z sobą.

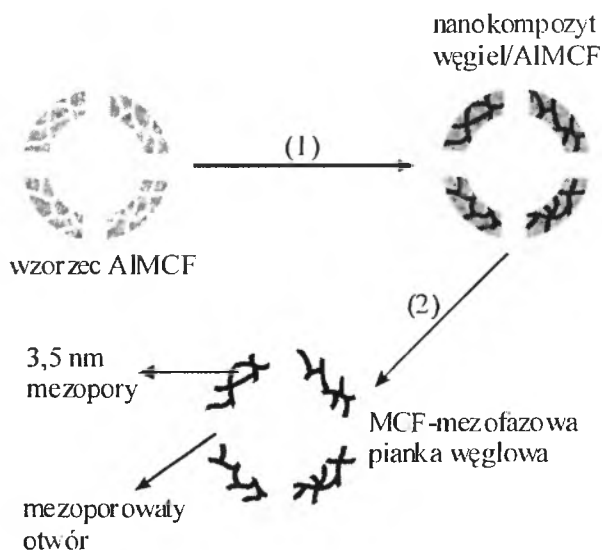
Przedstawione metody syntezy uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych nie wyczerpują całej gamy metod otrzymywania materiałów węglowych, które udało się opracować w ostatnich latach. Jest to zaledwie niewielki wycinek z bieżących doniesień literaturowych. Zainteresowanie uporządkowanymi, nanoporowatymi materiałami krzemionkowymi i węglowymi zaowocowało wieloma pracami, w których autorzy donosili o syntezie bardziej złożonych materiałów węglowych, przy zastosowaniu następującego, ogólnego schematu syntezy:

wybór matrycy → impregnacja matrycy → karbonizacja prekursora węglowego  
→ usuwanie matrycy krzemionkowej

Kyotani i wsp. [118–120] otrzymywali nanoporowate materiały węglowe wykorzystując mikroporowate, krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych – zeolity typu Y jako matryce (wzorce), które, jak wiadomo, wykazują większą kwasoodporność i trwałość termiczną niż zeolity typu A i X. Stosunek molowy  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  we wzorcach zastosowanych w poszczególnych procesach syntezy wynosił: od 5,5 [118] poprzez 5,6 [118–120] aż do 12 [118]. Jako prekursory węglowe zastosowano: akrylonitryl i alkohol furfurylowy oraz propylen. Otrzymane w ten sposób mikroporowate, uporządkowane materiały węglowe wykazywały interesujące właściwości fizykochemiczne. Wystarczy stwierdzić, że w ten sposób udało się otrzymać mikroporowate materiały węglowe o znacznej całkowitej powierzchni właściwej: 2000  $\text{m}^2/\text{g}$  [118], 1910  $\text{m}^2/\text{g}$  [119] czy też 3600  $\text{m}^2/\text{g}$  [120].

Badania zrealizowane przez Meyersa i wsp. [121] oraz Rodriguesa-Mirasol i wsp. [122] stanowiły rozszerzenie wyników badań Kyotani i wsp. [118–120]. W pracach tych zespołów zwiększono zbiór nieorganicznych matryc do otrzymywania węgla o zeolity typu  $\beta$ , ZSM-5 i Y [121, 122] oraz naturalny adsorbent – it montmorylonitowy [121]. Jako prekursory węglowe zastosowano: akrylonitryl, alkohol furfurylowy, piren, octan winylu [121] i propylen [122].

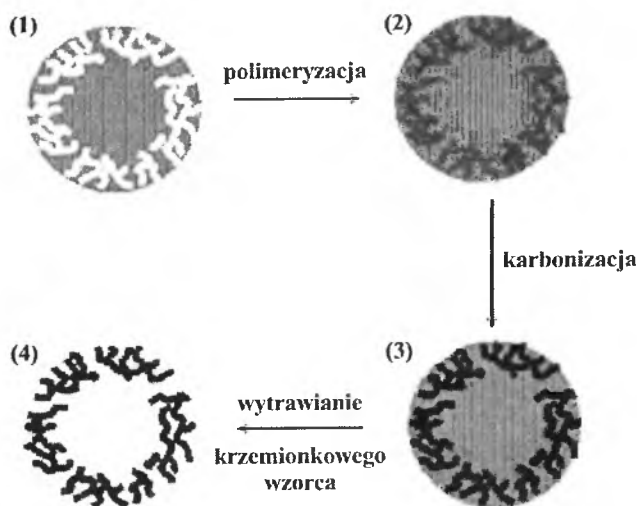
Z kolei Lukens i Stucky otrzymywali mezoporowate pianki węglowe podczas syntezy, w której reakcję polimeryzacji fenolu i formaldehydu prowadzono na matrycy, którą stanowił polistyren (otrzymany w wyniku przeprowadzonej polimeryzacji w mikroemulsji) [123].



Rysunek 5. Metoda otrzymywania uporządkowanych pianek węglowych przy wykorzystaniu matryc krzemionkowych modyfikowanych atomami glinu [124]

Lee i wsp. [124] szczegółowo opisali sposób otrzymywania uporządkowanych „pianek” węglowych przy wykorzystaniu modyfikowanych (atomami glinu) matryc krzemionkowych. Proces syntezy został przedstawiony na Rys. 5. Jako prekursor węglowy zastosowano żywicę fenolowo-formaldehydową.

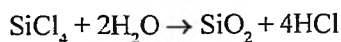
Yoon i wsp. [125] przedstawili syntezę nowego rodzaju uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych, tzw. kapsułek węglowych z makroporowatym wnętrzem (jądrem) i mezoporami na powierzchni zewnętrznej. Schemat procesu syntezy przedstawiono na Rys. 6. Jako wzorce zastosowano sferyczne cząstki krzemionki otrzymane według metody opisanej w pracy [126]. Otrzymanie materiałów węglowych o dwóch różnych systemach porów występujących w jednej strukturze porowatej, zdaniem autorów pozwala na zastosowanie tych materiałów w znacznie szerszym zakresie niż klasycznych materiałów węglowych.



Rysunek 6. Metoda syntezy kapsułek węglowych [125]

Otrzymywaniu mezoporowatych materiałów węglowych przy zastosowaniu smoły węglowej i poliakrylonitrylu, jako prekursorów węglowych poświęcona była praca Li i Jarońca [127]. Autorzy wykazali, że opisany przez nich sposób syntezy może zostać z powodzeniem zastosowany do otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych.

Otrzymywanie i charakterystyka właściwości fizykochemicznych materiałów hybrydowych węglowo-krzemionkowych były przedmiotem badań Jarońca i wsp. [128, 129]. Autorzy nanosili na powierzchnię porów węgla aktywowanego czterochlorek krzemu  $\text{SiCl}_4$ , a następnie hydrolizowano go, według reakcji:



Otrzymywanie chemicznie modyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41, poprzez osadzanie na powierzchni krzemionki pirolitycznego węgla, było przedmiotem badań Ribeiro-Carrott i wsp. [130]. Badaniu właściwości fizykochemicznych uporządkowanych glinokrzemionkowych materiałów, które modyfikowano poprzez chemiczne osadzenie węgla na powierzchni tych materiałów, były poświęcone prace Rozwadowskiego i wsp. [131, 132].

Węglowe nanorurki (ang. *MultiWall Carbon NanoTubes*, MWCNTs) otrzymywali Urban i wsp. [133], przy zastosowaniu uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych jako wzorców. W procesie syntezy do otrzymywania nanorurek węglowych wykorzystywano związki powierzchniowo czynne takie jak stосуje się w procesie syntezy MCM-41 i MCM-48. Proces syntezy materiałów węglowych składał się z następujących etapów:

a) otrzymywanie uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 i MCM-48, z pominięciem procesu kalcynacji;

b) przekształcenie związku powierzchniowo czynnego w węgiel, w wyniku obróbki termicznej materiału w temp. 1073K; przy stałym przepływie gazowego azotu ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ );

c) usuwanie krzemionkowego wzorca, za pomocą HF lub NaOH.

Otrzymane nanorurki węglowe miały bardzo małe średnice, rzędu 5–6 nm i długość ok. 200 nm.

Przedstawione w niniejszej pracy metody otrzymywania uporządkowanych, nanoporowatych węgli na pewno nie wyczerpują wszystkich możliwości syntezy tych materiałów. Tym niemniej, nawet taki krótki przegląd metod pokazuje, że nanoporowate węgle z jednorodnymi porami tworzącymi uporządkowane struktury mogą być stosunkowo łatwo otrzymane. Przedstawione metody pozwalają na otrzymanie materiałów węglowych o ściśle określonym kształcie i wymiarze porów oraz o określonej strukturze porowatej, a więc o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych, które determinują ich praktyczne wykorzystanie [134–136].

## 2. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI UPORZĄDKOWANYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

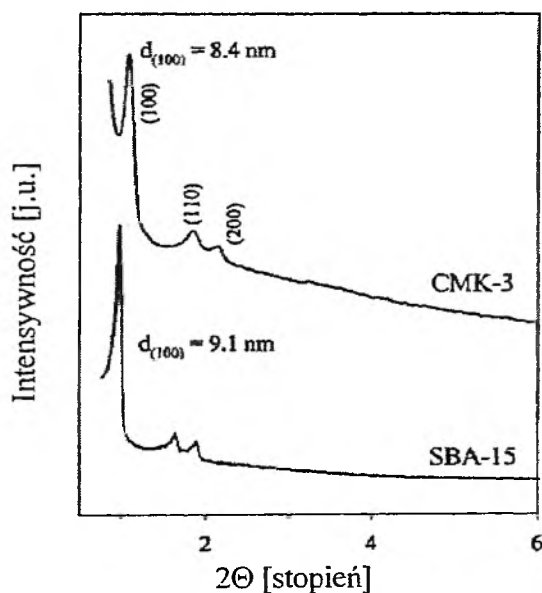
Do badania fizykochemicznych właściwości jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych stosuje się różnorodne techniki badawcze, dzięki którym można uzyskać informacje na temat ich struktury porowatej, fizykochemii powierzchni, wytrzymałości termicznej i mechanicznej oraz możliwości wykorzystania ich w adsorpcji i katalizie. Podobnie jak w przypadku uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych do najczęściej stosowanych metod badania materiałów węglowych zalicza się przede wszystkim metody adsorpcyjne, rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, analizy obrazów transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej oraz metody termogravimetryczne i spektrosko-

powe. Szczegółowy opis tych metod można znaleźć w jednej z naszych poprzednich prac [70].

Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych materiałów węglowych można oceniać wyznaczając doświadczalne izotermę adsorpcji azotu w temperaturze 77K, np. za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 firmy Micromeritics (Norcross, GE, USA). Kolejny rodzaj badań mogą stanowić badania termogravimetryczne, które wykonuje się rejestrując zmianę masy badanych próbek w funkcji temperatury. Pomiarów te można wykonywać np. za pomocą wysokorozdzielczego analizatora termogravimetrycznego TGA 2950 (firmy TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA). Krzywe zmiany masy TG najczęściej rejestruje się od temperatury pokojowej do temperatury 1200K.

W niniejszej pracy skoncentrowano się przede wszystkim na opisie sposobów charakterystyki właściwości adsorpcyjnych i odporności termicznej nowych uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych.

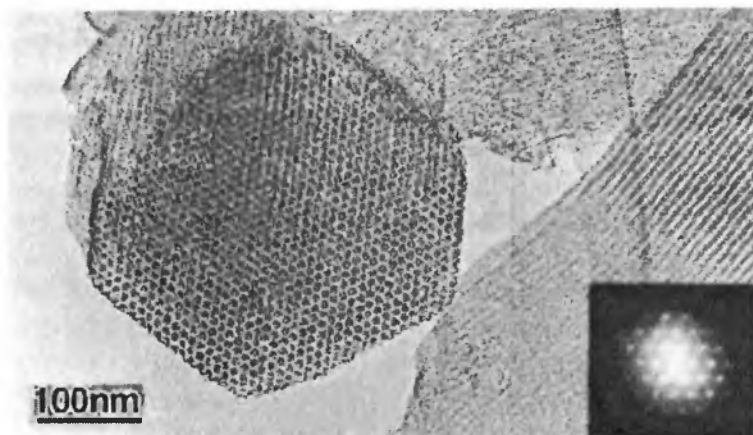
Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego znajduje zastosowanie w analizie struktury porowatej uporządkowanych materiałów węglowych, a szczególnie służy do określania wymiaru porów i grubości ścianek porów. Na podstawie widm rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (Rys. 7) można wnioskować o jakości badanych materiałów węglowych – piki o stosunkowo małej dyspersji świadczą o wysokim stopniu strukturalnego uporządkowania.



Rysunek 7. Widma rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla uporządkowanego materiału węglowego CMK-3 i uporządkowanej matrycy krzemionkowej SBA-15 [88]

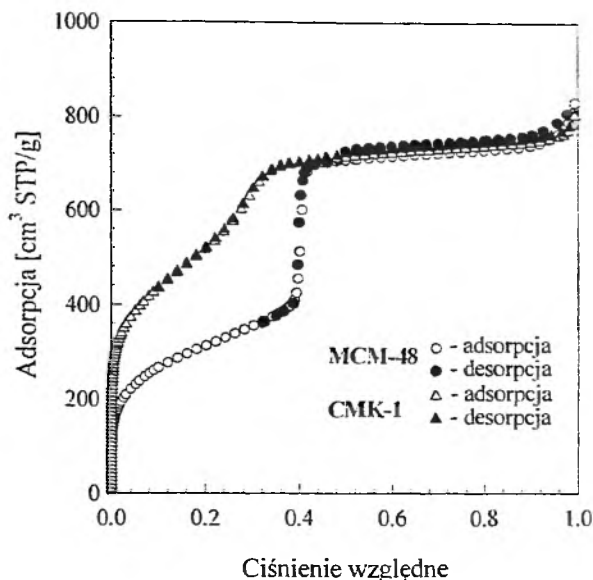
Adsorbent węglowy CMK-3 jest odwrotną repliką matrycy krzemionkowej SBA-15 czego dowodem jest dyfraktogram tego materiału węglowego, bardzo podobny do dyfraktogramu uzyskanego dla materiału krzemionkowego. Widmo uporządkowanego materiału węglowego CMK-3 (Rys. 7) składa się z trzech pików (100), (110) i (200), które są charakterystyczne dla heksagonalnej grupy przestrzennej  $p6mm$  [88].

Mikroskopia elektronowa, a przede wszystkim wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM) jest wykorzystywana do otrzymywania rzeczywistego obrazu struktury uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego. Można w sposób bezpośredni stwierdzić, że adsorbenty te wykazują wysoki stopień jednorodności porów regularnie rozmieszczonych w przestrzeni oraz charakterystyczną strukturę np. plastra miodu (Rys. 8) [88]. Tak więc obrazy otrzymane przy zastosowaniu techniki wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej dostarczają ważnych i cennych informacji na temat struktury badanego adsorbentu – symetrii i kształtu porów oraz grubości ścianek szkieletu węglowego [103].



Rysunek 8. Obraz rzeczywisty (HRTEM) uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego [88]

Adsorpcja gazów jest powszechnie uznawaną i popularną metodą charakterystyki struktury porowatej i właściwości powierzchniowych adsorbentów i katalizatorów, pozwalającą na wyznaczenie ich powierzchni właściwej, objętości porów, funkcji rozkładu objętości porów oraz funkcji rozkładu energii adsorpcji określonego adsorbentu na danym adsorbencie. Także w przypadku uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych, podobnie jak w przypadku ich krzemionkowych analogów, metoda ta jest najpopularniejszą techniką stosowaną do charakterystyki ich właściwości adsorpcyjnych. Doświadczalne izotermy adsorpcji par lub gazów (np. izotermy adsorpcji azotu przedstawione na Rys. 9) służą do wyznaczania parametrów struktury porowatej badanych materiałów. Przykładowe wartości tych parametrów dla adsorbentów MCM-48 i CMK-1 są przedstawione w Tabeli 1 [137].



Rysunek 9. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77K na uporządkowanych mezoporowatych materiałach: krzemionkowym MCM-48 i węglowym CMK-1 [137]

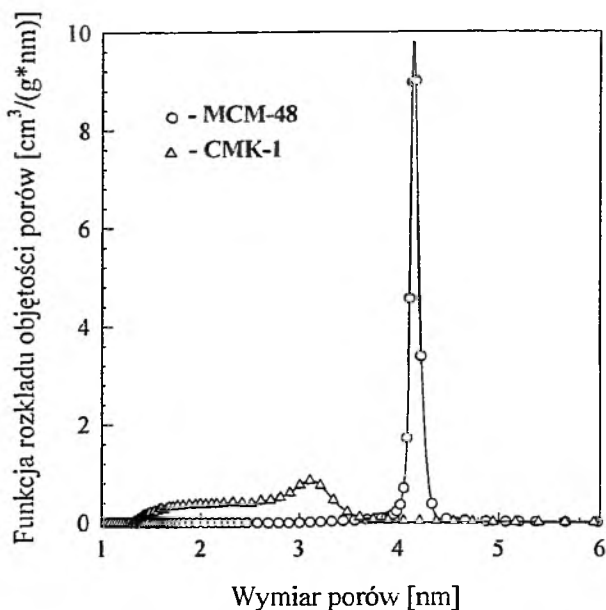
Tabela 1. Właściwości strukturalne MCM-48 i CMK-1 [137]

Próbka	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_t$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_t$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{ex}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$w_{\text{BJH}}$ [nm]
MCM-48	1140	1,25	1150	1,05	96	4,15
CMK-1	1860	1,21	1840	1,08	67	3,11

Parametry struktury porowatej przedstawione w tej tabeli wskazują na dobre właściwości adsorpcyjne badanych materiałów. Charakteryzują się one dużą powierzchnią właściwą  $S_{\text{BET}}$  i  $S_t$ , a także dużą całkowitą objętością porów  $V_t$ . O dobrym uporządkowaniu tych materiałów świadczą duże wartości objętości pierwotnych mezoporów  $V_p$ , tylko nieco mniejsze od całkowitej objętości porów  $V_t$ . Oznacza to, że objętość wtórnych nieuporządkowanych porów jest mała i nie przekracza wartości 0,2 cm<sup>3</sup>/g. Dodatkowo o dobrym uporządkowaniu próbek MCM-48 i CMK-1 świadczą również małe wartości powierzchni zewnętrznej  $S_{\text{ex}}$ .

Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu wyznaczone dla badanych materiałów MCM-48 i CMK-1 posłużyły również do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów tych materiałów. W tym celu wykorzystano metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [138] zmodyfikowaną przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [129]. Wyniki obliczeń przedstawiono na Rys. 10 [137], a w Tabeli 1 [137] podano wartości wymiaru porów  $w_{\text{BJH}}$ , dla którego występuje maksimum funkcji rozkładu objętości porów.

Otrzymane wyniki wskazują, że materiał krzemionkowy MCM-48 charakteryzuje się funkcją rozkładu objętości pierwotnych mezoporów o mniejszej dyspersji w porównaniu z otrzymanym z niego materiałem węglowym CMK-1. Rozciągnięcie funkcji rozkładu dla CMK-1 w kierunku małych wartości wymiaru porów (poniżej 2 nm) świadczy o występowaniu mikroporów w strukturze porowatej tego materiału.

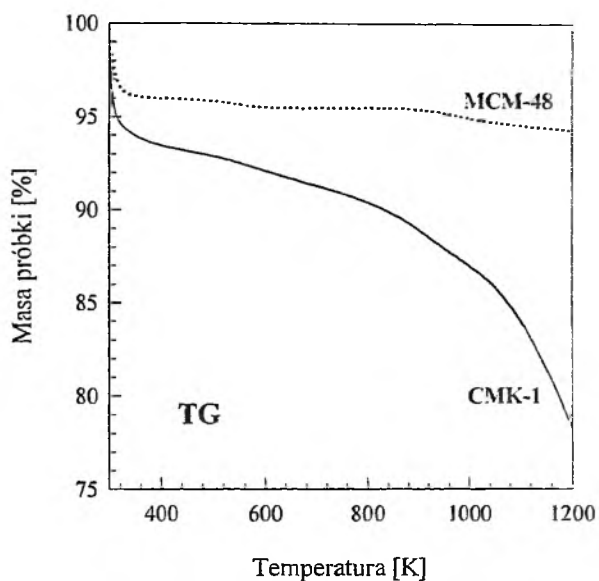


Rysunek 10. Funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-48 i węglowego CMK-1 [137]

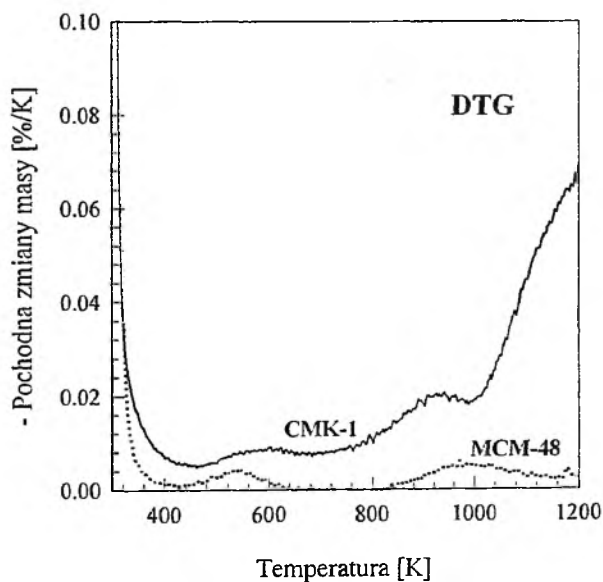
Analiza termiczna jest, obok badań adsorpcyjnych, jedną z bardziej wartościowych technik służących do oceny struktury porowatej badanego materiału, charakterystyki jego termicznej stabilności, ilościowej zawartości grup organicznych związanych z powierzchnią tego materiału oraz ilości fizycznie zaadsorbowanej wody. W badaniach otrzymanych przez nas materiałów wykorzystaliśmy także technikę analizy termicznej, a przykładowe wyniki badań termogravimetrycznych przedstawiono w postaci krzywych zmiany masy (TG) na Rys. 11 i ich pochodnych (DTG) na Rys. 12. Zmianę masy badanych próbek rejestrowano jako funkcję temperatury za pomocą wysokorozdzielczego analizatora termogravimetrycznego TGA 2950 (firmy TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA). Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że badany materiał krzemionkowy MCM-48 zawierał ok. 4% wag. wody, w porównaniu z ok. 6% wag. dla materiału węglowego CMK-1. Usunięcie wody z obu materiałów następuje w temperaturze ok. 400K. Wyniki badań termogravimetrycznych wskazują na większą zmianę masy w przypadku materiału węglowego



CMK-1 w porównaniu z materiałem krzemionkowym MCM-48. Wynika to z termicznego rozkładu grup tlenowych obecnych na powierzchni węglowej CMK-1.



Rysunek 11. Krzywe TG dla uporządkowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-48 i węglowego CMK-1 [137]



Rysunek 12. Krzywe DTG dla uporządkowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-48 i węglowego CMK-1 [137]

Łączna zawartość powierzchniowych, tlenowych grup funkcyjnych dla CMK-1 wynosi ok. 15%, podczas gdy zawartość grup silanolowych na powierzchni MCM-48 wynosi tylko ok. 2%. Rozkład tlenowych grup na powierzchni węglowej przebiega w trzech przedziałach temperatur: w okolicach 600K, 900K i powyżej 1000K.

Podsumowując należy stwierdzić, że uporządkowany materiał krzemionkowy MCM-48 z trójwymiarowym systemem porów jest dogodną matrycą do otrzymania uporządkowanego materiału węglowego. Jednakże wymiar porów otrzymanego w ten sposób materiału węglowego jest niezależny od wymiaru porów wyjściowego materiału krzemionkowego. Należy jednak zdecydowanie podkreślić, że bez tego trójwymiarowego (3-D) systemu wewnętrznie połączonych porów nie udałooby się otrzymać nanoporowatego materiału węglowego.

Taki krótki wstęp, pozwala na przystąpienie do szczegółowego opisu właściwości fizykochemicznych uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych, tzn. ich struktury porowatej (tekstury) i właściwości powierzchniowych względem niektórych adsorbatów.

Kruk i wsp. [93] badali właściwości fizykochemiczne uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych typu CMK-1. Zastosowane przez nich metody charakteryzacji właściwości fizykochemicznych to: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, niskotemperaturowa adsorpcja azotu i analiza termiczna o dużej rozdzielczości. Na podstawie widm dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego stwierdzono, że badane materiały węglowe (otrzymane z materiału MCM-48) wykazują duże uporządkowanie (o znacznym zasięgu) struktury porów. Natomiast na dyfraktoqramie materiału węglowego C-41 (dla którego matrycą był materiał MCM-41) nie występowały żadne maksima, co świadczy o braku strukturalnego uporządkowania otrzymanego w ten sposób materiału. Przyczyną tego jest nieobecność wzajemnie połączonych ze sobą porów w strukturze MCM-41. W tym przypadku jak wiadomo, w czasie syntezy prekursor węglowy osadza się na ściankach porów i w wyniku dalszej obróbki, podczas procesu karbonizacji, tworzy strukturę składającą się z izolowanych prętów węglowych. Pręty te nie są ze sobą wzajemnie połączone, tak więc po usunięciu wzorca krzemionkowego (matrycy – MCM-41), cała struktura ulega zniszczeniu (Rys. 1a).

W przypadku uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych, wyniki badań rentgenograficznych wskazują na fakt, że wielkość promieni porów może być dokładnie regulowana poprzez dobranie odpowiedniej nieorganicznej matrycy (MCM-48). Przypomina to sytuację, z którą mieliśmy do czynienia w przypadku syntezy uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych [139]. Wielkość średniego promienia porów uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego jest mniejsza od średniego promienia porów krzemionkowego wzorca o ok. 9 do 13%. Porównanie izoterm adsorpcji na nieorganicznych matrycach MCM-48 z izotermami na odpowiednich materiałach węglowych CMK-1 pozwala na stwierdzenie, że ich przebieg nie różni się w sposób znaczący [93]. Izotermi niskotemperaturowej adsorpcji azotu dla poszczególnych uporządkowanych nanoporowa-

tych materiałów krzemionkowych MCM-48 wykazują wyraźny stopień (skok). Pętla histerezy kondensacji kapilarnej jest bardzo wąska. Świadczy to o wysokim stopniu uporządkowania porów krzemionkowych matryc MCM-48. Podobny przebieg izoterm adsorpcji azotu obserwujemy w przypadku odpowiednich uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych [93]. Powierzchnie właściwe badanych materiałów węglowych wyznaczone metodą BET są duże i wynoszą około 1700 m<sup>2</sup>/g. Objętość pierwotnych (uporządkowanych) mezoporów jest także duża i wynosi ponad 1 cm<sup>3</sup>/g. W przypadku materiałów węglowych wyraźny stopień (skok) na izotermie adsorpcji wskazuje na fakt, że wewnątrz uporządkowanych mezoporów zachodzi zjawisko kondensacji kapilarnej. Natomiast w przypadku materiału węglowego C16-CMK-1 i materiału węglowego, dla którego prekursorem węglowym był alkohol furfurylowy (CMK-1-FA) oraz materiału węglowego (C-41) otrzymanego w oparciu o materiał krzemionkowy MCM-41, izotermy adsorpcji nie wskazują na występowanie uporządkowanej struktury porów wewnątrz tych materiałów, a ich przebieg jest bardzo podobny do tego, jaki można zaobserwować w przypadku węgla mikroporowatych.

Na podstawie badań przeprowadzonych przez Kruka i wsp. [93] można stwierdzić, że wartości parametrów strukturalnych uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych typu CMK-1 można dokładnie przewidzieć poprzez dobór odpowiedniej nieorganicznej matrycy krzemionkowej MCM-48. Najdokładniejsze odwzorowanie można uzyskać w wyniku optymalizacji procesu syntezy matryc węglowych, poprzez zastosowanie materiałów z rodziny MCM-48 o odpowiedniej, pożądanej grubości ścianek porów. Jednoznacznie na podstawie przeprowadzonych badań dowiedziono, że kluczem do powodzenia procesu syntezy uporządkowanych matryc węglowych jest zastosowanie nieorganicznej matrycy, której struktura porowata składa się z trójwymiarowej sieci wzajemnie połączonych porów. Zastosowanie innych wzorców prowadzi w rezultacie do otrzymania mikroporowatych węgla zbliżonych swoimi właściwościami do klasycznych węgla aktywnych, w których główny wkład w strukturę porowatą zazwyczaj wnoszą mikropory.

Uporządkowane nanoporowate materiały węglowe typu CMK-3, otrzymane przez Shin i wsp. [102], były badane za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Na podstawie wyników badań rentgenograficznych stwierdzono, że jedynie nieorganiczne matryce krzemionkowe otrzymane przez kalcynację w temp. 823 i 1153K, pozwalają na uzyskanie nanoporowatego materiału węglowego o dwuwymiarowej uporządkowanej strukturze porowatej dalekiego zasięgu. Zastosowanie SBA-15-1243, kalcynowanego w temp. 1243K, daje zaś w rezultacie materiał węglowy, który nie wykazuje uporządkowania dalekiego zasięgu. Wyznaczenie izoterm adsorpcji azotu dla SBA-15-x, umożliwiło wyznaczenie funkcji rozkładu objętości porów oraz obliczenie całkowitej powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów, dla poszczególnych uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych, które wynosiły odpowiednio dla:

- 1) CMK-3-823 – 1160 m<sup>2</sup>/g 1,24 cm<sup>3</sup>/g;
- 2) CMK-3-1153 – 1160 m<sup>2</sup>/g 1,08 cm<sup>3</sup>/g;
- 3) CMK-3-1243 – 750 m<sup>2</sup>/g 0,53 cm<sup>3</sup>/g.

Analiza przebiegu niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu na badanych materiałach węglowych, pozwala na stwierdzenie, że jedynie próbki materiałów węglowych CMK-3-823 i CMK-3-1153 mają wyraźne wykształcone pętle histerezy kondensacji kapilarnej adsorbentu wewnątrz pierwotnych (uporządkowanych) mezoporów. Ten wniosek potwierdzają także funkcje rozkładu objętości porów. Natomiast przebieg izoterm adsorpcji azotu na materiale CMK-1243, wskazuje na obecność mezoporów ułożonych w sposób przypadkowy. Przypomina to sytuację, z którą spotkaliśmy się analizując właściwości fizykochemiczne nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych przy zastosowaniu materiału krzemionkowego MCM-41 jako matrycy [88]. Autorzy pracy podkreślają, że struktura materiału węglowego CMK-3 wykazuje niewielki udział mikroporów, ponieważ uporządkowane mezopory w postaci „prętów węglowych” są wzajemnie połączone właśnie za pomocą tych mikroporów.

Ryoo i wsp. [91], jak już wspomniano, otrzymywali uporządkowane nanoporowate materiały węglowe, typu CMK-1, których właściwości fizykochemiczne badali za pomocą techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, transmisyjnej mikroskopii elektronowej i niskotemperaturowej adsorpcji argonu (87K). Otrzymane obrazy mikroskopowe badanych węgli potwierdzają uporządkowany charakter struktury porowatej oraz brak pozostałości węglowej na powierzchni zewnętrznej materiałów. W wyniku badań stwierdzono jednak, że synteza uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych CMK-1 nie jest jedynie prostym powtórzeniem struktury nieorganicznej matrycy. Uproszczone rozumowanie pozwala przypuszczać, że wielkość porów uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych będzie związana z grubością ścianek krzemionkowej matrycy, czyli MCM-48. Rozumowanie to, jak udowadniają autorzy pracy [91], prowadzi do błędnych wniosków. W praktyce, w czasie procesu trawienia matrycy krzemionkowej za pomocą kwasu fluorowodorowego, zachodzą prawdopodobnie zmiany w strukturze otrzymywanego materiału węglowego CMK-1. Zmiany te zostały potwierdzone za pomocą techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Wyraźne zmiany zachodzące podczas usuwania matrycy potwierdzone zostały również za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji – desorpcji argonu. Na podstawie tych danych wyznaczono funkcje rozkładu objętości porów materiałów CMK-1. Pierwotne mezopory mają średnicę równą 3 nm, podczas gdy grubość ścianek uporządkowanego nanoporowatego materiału MCM-48 wynosi jedynie niewiele mniej niż 50% tej wartości, bo zaledwie 1,3 nm. Różnicę tę prawdopodobnie należy przypisać pewnym odkształceniom uporządkowanej struktury węglowej CMK-1. Zmiany w rozwinięciu struktury węglowej, np. typowych węgli aktywnych, zachodzą w czasie karbonizacji, gdy półprodukt węglowy nie jest ograniczony w swojej objętości. Jednakże w czasie syntezy

CMK-1 prekursor wypełnia pory nieorganicznej matrycy, która skutecznie chroni go przed wpływem czynników zewnętrznych. Ponadto po przeprowadzeniu badań adsorpcyjnych potwierdzono występowanie mikroporów o średnicach 0,5–0,8 nm, w strukturze porowatej CMK-1. Funkcje rozkładu objętości porów badanych materiałów węglowych CMK-1 zostały wyznaczone na różnych etapach procesu syntezy [91] i potwierdziły one hipotezę, że mikropory które są obecne w strukturze porowatej uporządkowanych materiałów węglowych powstają w amorficznym (bezpostaciowym) węglu, który wypełnia przestrzeń wewnętrzną porów nieorganicznego wzorca. Natomiast mezopory, które dominują w strukturze porowatej materiałów węglowych typu CMK-1 tworzą się podczas procesu usuwania matrycy. Wyniki badań własnych oraz innych autorów (Ryoo i wsp. [91]) wskazują na fakt, że w miarę wzrostu średnicy porów nieorganicznej matrycy krzemionkowej coraz trudniej otrzymać uporządkowanie dalekiego zasięgu w materiałach węglowych. Z drugiej strony jednak bardzo trudno jest otrzymać materiały węglowe, gdy wielkość średnicy porów krzemionkowej matrycy zmniejsza się. Umiejętne wykorzystanie tych wniosków pozwala na otrzymywanie materiałów o różnorodnych kształtach, właściwościach fizykochemicznych a więc i ewentualnych zastosowaniach praktycznych.

W kolejnej pracy Ryoo i wsp. [95] przedstawili wyniki badań właściwości fizykochemicznych uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych typu CMK-3, które posiadają heksagonalnie uporządkowaną strukturę, będącą negatywnym odbiciem struktury nieorganicznego, krzemionkowego wzorca SBA-15 zastosowanego do syntezy materiału węglowego. Wyniki badań rentgenograficznych i adsorpcyjnych potwierdziły opinię, że uporządkowane matryce krzemionkowe o regulowanych przez syntetyka właściwościach fizykochemicznych, takich jak: wielkość porów, grubość ścianek, rodzaj struktury etc.; stanowią wysoce użyteczne wzorce do otrzymywania matryc węglowych, o ściśle określonych parametrach strukturalnych. Dodatkowo, nieorganiczne wzorce mogą być, w swoim wnętrzu, nośnikami struktur o wymiarach rzędu kilku nm, takich jak: nanorurki węglowe, nanodrut, nanoreaktory itp. Badania te są kontynuowane, a niektóre wyniki zostaną jeszcze omówione w dalszej części tej pracy.

Yoon i wsp. [108] wykorzystywali modyfikowany, uporządkowany materiał MCM-48 do otrzymywania materiałów węglowych o trójwymiarowej strukturze uporządkowanych porów wzajemnie ze sobą powiązanych. Wyniki badań (XRD, TEM, TG) wskazują na obowiązywanie pewnych zasad pozwalających na otrzymywanie uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych, o poprawionej jakości. Występowanie hydrofobowych grup powierzchniowych wewnątrz struktury porowatej nieorganicznej krzemionkowej matrycy umożliwia otrzymanie materiałów węglowych o wysoce uporządkowanej strukturze i dużej trwałości termicznej.

Badania kontynuowali Yoon i wsp. [110] przy zastosowaniu zarówno MCM-48 jak i SBA-15 i były one poświęcone fizykochemicznym właściwościom polimeru powstającego wewnątrz porów matrycy krzemionkowej. Polimer otrzymywano w wyniku reakcji polimeryzacji diwinylobenzenu (DVB) i azobisizobutyrylonitrylu

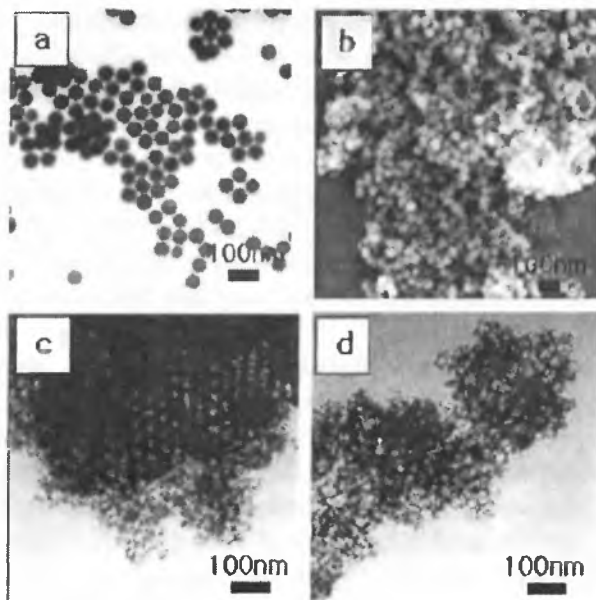
(AIBN) inicjującego polimeryzację. Polimer jest dobrze uporządkowaną, trójwymiarową (3-D) strukturą, która składa się z wzajemnie połączonych ze sobą, mezoporowatych struktur węglowodorowych. Reakcję polimeryzacji monomeru diwinylobenzenu i tworzenie się w czasie procesu syntezy polidwinylobenzenu (PDVB) potwierdzono wyznaczając widma w podczerwieni i widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla próbek pobranych ze środowiska reakcyjnego, na różnych etapach syntezy. Dodatkowo obrazy TEM potwierdziły powstawanie uporządkowanej struktury polimeru PDVB. Wielkości charakteryzujące strukturę porowatą materiału: powierzchnia właściwa BET i wymiar porów dla maksimum funkcji rozkładu ich objętości dla polimerowych struktur PDVB były mniejsze niż dla odpowiednich matryc, które wykorzystano w syntezie. Zmniejszenie średniego wymiaru porów w procesie tworzenia organicznego polimeru w obrębie nieorganicznej matrycy krzemionkowej odbywa się w czasie syntezy. Zachodzi wówczas proces odwzorowania porów i ścianek matrycy krzemionkowej w odpowiednie ścianki i pory polimeru. Dodatkowo otrzymany w ten sposób przestrzenny polidwinylobenzen może być zastosowany jako półprodukt do otrzymywania nowych materiałów. Poprzez przyłączenie pożądaných grup funkcyjnych do pierścieni benzenowych obecnych w strukturze polimeru otrzymuje się modyfikowaną powierzchnię polimeru węglowego, o nowych właściwościach. Yoon i wsp. [110], przedstawili wyniki badań uporządkowanych materiałów węglowych otrzymanych według własnej metody syntezy, przy zastosowaniu jako matrycy nieorganicznego, krzemionkowego MCM-48. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD) i niskotemperaturowa adsorpcja azotu (77K) wykazały, że MCM-48 jest odpowiednim wzorcem do otrzymywania uporządkowanych matryc węglowych o zaprogramowanych właściwościach fizykochemicznych i dużej odporności mechanicznej.

Kim i Pinnavaia [111] otrzymali mezoporowate węglowe sita molekularne o heksagonalnie uporządkowanej strukturze, które były badane za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Zastosowanie alternatywnego źródła krzemionki, a mianowicie krzemianu sodu, w syntezie nieorganicznego wzorca, miało bezpośredni wpływ na parametry uzyskanego materiału. W czasie procesu kalcynacji uporządkowanego, nanoporowatego materiału krzemionkowego MSU-H, czyli wzorca dla materiału węglowego, charakterystyczne skurczenie się struktury materiału było o około 3% mniejsze niż dla porównywalnego materiału SBA-15. Wyniki badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77K) przeprowadzone dla materiałów węglowych CMK-3 i C-MSU-H, otrzymanych odpowiednio z matryc SBA-15 i MSU-H, pozwalają na stwierdzenie, że materiały te mają bardzo podobne właściwości fizykochemiczne i strukturalne, a pewne niewielkie różnice, jak np.: powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}}$  wynosząca odpowiednio 1228 m<sup>2</sup>/g i 1190 m<sup>2</sup>/g, oraz całkowita objętość porów równa 1,26 cm<sup>3</sup>/g i 1,10 cm<sup>3</sup>/g, wynikają z różnic pomiędzy zastosowanymi matrycami. Wyniki badań termogravimetrycznych potwierdzają, że materiały te różnią się nieznacznie, a co za tym idzie mogą być stosowane zamiennie, ze wskazaniem na materiał C-MSU-H [126].

Inne rodzaje mezoporowatych materiałów węglowych, aero- i kriozele węglowe, były przedmiotem badań Tamon i wsp. [112]. Wyniki badań adsorpcyjnych ( $N_2$  – 77K), nanoporowatych materiałów węglowych – kriozelei, otrzymanych za pomocą reakcji polikondensacji zol-żel, pomiędzy rezorcynolem i formaldehydem, jednoznacznie potwierdzają fakt, że produkty syntezy są mezoporowatymi materiałami węglowymi o dużej powierzchni właściwej (większej od 800 m<sup>2</sup>/g) i dużej objętości mezoporów (większej od 0,55 cm<sup>3</sup>/g). Dodatkowo stwierdzono występowanie w strukturze porowatej badanych materiałów mikroporów, które powstają znacznie łatwiej w czasie procesu karbonizacji kriozelei węglowych, niż w przypadku aerozelei węglowych [112].

Otrzymane przez Lee i wsp. [106, 107] uporządkowane nanoporowate materiały węglowe SNU-1 i SNU-2, które syntezowano przy zastosowaniu glinokrzemionkowej matrycy (Al-MCM-48), wykazywały bardzo wysoką zawartość węgla w produkcie końcowym (stosunek molowy C/H = 9,3 i 11,76 odpowiednio dla SNU-1 i SNU-2). Fizykochemiczne właściwości otrzymanych materiałów węglowych jednoznacznie potwierdziły, że ich struktura jest dobrze uporządkowana (badana za pomocą XRD, TEM i  $N_2$  – 77K) oraz że charakteryzują się one stosunkowo dużą powierzchnią właściwą  $S_{BET}$  równą 1257 m<sup>2</sup>/g i 1056 m<sup>2</sup>/g odpowiednio dla SNU-1 i SNU-2. Takie właściwości tych materiałów pozwalają na praktyczne ich zastosowanie.

Wyniki badań (XRD,  $N_2$  – 77K) uporządkowanych materiałów węglowych otrzymanych w wyniku karbonizacji cukrów, przedstawione przez Yu i wsp. w pracy [116], potwierdziły, że materiały te charakteryzują się uporządkowaną strukturą dalekiego zasięgu. Powierzchnia właściwa  $S_{BET}$  wynosiła np. 620 m<sup>2</sup>/g, a całkowita objętość porów np. 1,55 cm<sup>3</sup>/g. Wartości te wskazują, że metoda zaproponowana przez autorów tej pracy, może być stosowana do otrzymywania jednorodnych strukturalnie mezo- i makroporowatych materiałów węglowych. Możliwe jest otrzymywanie kilkuset gram materiału w jednej szarzy produkcyjnej, przy niskich kosztach, gdyż surowce są łatwo dostępne i tanie. Wymiar porów występujących w materiale węglowym może być regulowany poprzez dobór odpowiednich, kulistych cząstek krzemionki. Obrazy otrzymane za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) potwierdzają uporządkowaną strukturę porów tych materiałów. Wspomnieć jednak należy, że w materiałach tych obok obszarów uporządkowanych, występują pewne obszary, których uporządkowanie jest zaburzone lub wręcz brak tego uporządkowania (Rys. 13). Nieuporządkowanie struktury stwierdzono w przypadku, gdy prekursorem węglowym była glukoza.

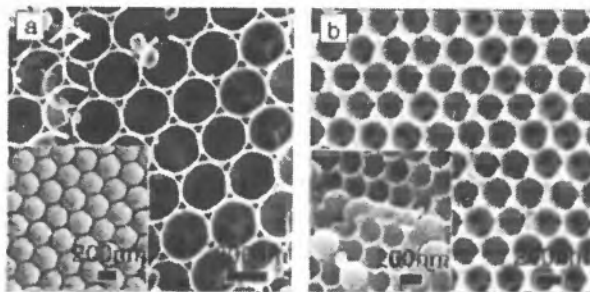


Rysunek 13. Obrazy transmisyjnej elektronowej mikroskopii (TEM) dla:

a) kulistych cząstek wysuszonej krzemionki o średnicy 70 nm; b) koloidalnych kryształów krzemionki o średnicy 50 nm; c) obszarów o uporządkowanej; d) obszarów o nieuporządkowanej strukturze porów materiału węglowego otrzymanego z odwzorowania cząstek krzemionki o wymiarach 50 nm [116]

Badania te były kontynuowane przez Yu i wsp. [117], a otrzymanie nanoporowatych materiałów węglowych o uporządkowanej strukturze przy użyciu zmodyfikowanej syntezy pozwoliło na wykorzystanie tych materiałów jako nośników katalizatorów. Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), potwierdzają fakt, że istnieją wyraźne różnice pomiędzy materiałami węglowymi otrzymanymi przy zastosowaniu jako katalizatora: modyfikowanego wzorca lub kwasu siarkowego [117]. Stosując katalizator modyfikowany atomami glinu, półprodukt węglowy, którym był polimer fenolu i formaldehydu, pokrywał jedynie powierzchnię zewnętrzną cząstek matrycy, pozostawiając pewne przestrzenie niewypełnione (Rys. 14a). W tym przypadku możemy mówić o tzw. odwzorowaniu powierzchniowym. Natomiast w przypadku zastosowania  $H_2SO_4$ , półprodukt węglowy, wypełnia całą dostępną objętość przestrzeni pomiędzy cząstkami matrycy. Możemy więc mówić o odwzorowaniu objętościowym (Rys. 14b). Dodatkowo przedstawiono sposób w jaki dostępna objętość przestrzeni nieorganicznej matrycy jest wypełniana przez nanokompozyt węglowy (wtrącenia na Rys. 14a i b).





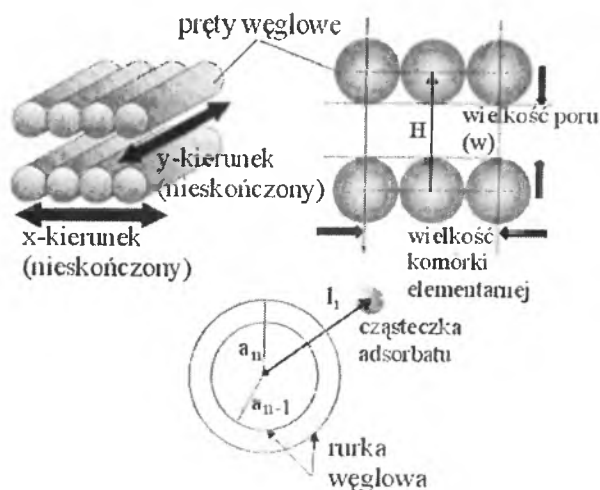
Rysunek 14. Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla: a) powierzchniowo i b) objętościowo odwzorowanego materiału węglowego [117]

Także w przypadku zastosowania jako wzorców – zeolitów do otrzymywania materiałów węglowych, technika wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) potwierdza swoją przydatność w badaniach strukturalnych. Obrazy z wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej [120], potwierdzają uporządkowanie dalekiego zasięgu w strukturze materiałów węglowych otrzymanych przez Kyotani i wsp. [118–120]. Na podstawie widm jądrowego rezonansu magnetycznego uważa się, że struktura molekularna, otrzymanego materiału węglowego [120], składa się ze skondensowanych pierścieni aromatycznych. Nie potwierdzono jednak obecności poszczególnych warstw, jak np. w przypadku grafitu.

Ridrigues-Mirasol i wsp. [122] przeprowadzili badania przy zastosowaniu metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej, adsorpcji azotu (77K) i  $\text{CO}_2$  (273K) oraz analizy termograwimetrycznej, które pozwalają na zaproponowanie ogólnego mechanizmu otrzymywania uporządkowanych mikroporowatych struktur węglowych przy zastosowaniu zeolitów jako matryc. Mechanizm ten tłumaczy także występowanie dwóch rodzajów mikroporów w strukturze węglowej, które mają bezpośredni wpływ na właściwości fizykochemiczne materiału węglowego i jego reaktywność. Otrzymane w ten sposób mikroporowate węgle nie posiadają właściwości sit molekularnych w stosunku do małych cząsteczek adsorbatów/reagentów.

Coraz częściej w metodach stosowanych do opisu właściwości fizykochemicznych adsorbentów nie stosuje się tylko i wyłącznie metod klasycznych, lecz sięga się także po metody symulacji komputerowej. Taką próbę zaproponowali Ohkubo i wsp. [140]. Wyznaczone przez nich doświadczalne izotermy adsorpcji azotu (77K) i metanu w warunkach nadkrytycznych (303K) na materiałach węglowych oraz wyznaczone metodą Monte Carlo (GCMC) teoretyczne izotermy adsorpcji, nieomal pokrywają się. Pozwala to przypuszczać, że model struktury węglowej zaproponowany przez autorów pracy [140] bliski jest rzeczywistej strukturze materiału węglowego CMK-1. Ważna jest znajomość budowy struktury porowatej adsorbentu choćby poprzez umiejętnie skonstruowany model. W swoich obliczeniach Ohkubo i wsp. [140] dla matrycy węglowej CMK-1 zaproponowali model uszeregowanych prętów

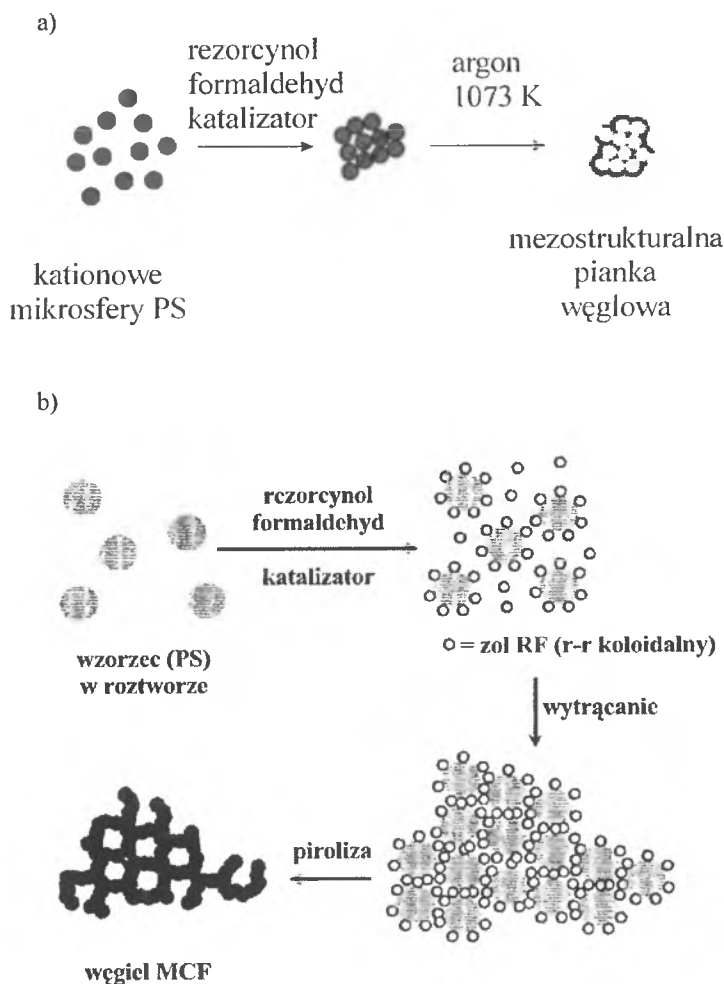
dotatkowo ułożonych w równoległe warstwy; tzw. model RSP (ang. *Rod-aligned Slitlike Pores*) (Rys. 15). Uporządkowana matryca węglowa składa się z prętów węglowych (rurek węglowych), których osie ułożone są na jednej płaszczyźnie tworząc warstwy. Poszczególne warstwy oddalone są od siebie na odległość równą odległości między warstwami węglowymi w graficie (0,3354 nm).



Rysunek 15. Schemat modelu struktury uszeregowanych prętów dodatkowo ułożonych w równoległe warstwy; tzw. model (RSP) dla uporządkowanego materiału węglowego CMK-1 w symulacji GC MC; gdzie:  $H$  jest wektorem normalnym pomiędzy środkami dwóch równoległych porów w równoległych warstwach grafitopodobnych,  $l_1$  jest odległością pomiędzy środkiem poru i cząsteczką adsorbentu,  $a_n$  i  $a_{n-1}$  są odpowiednio promieniami porów pokrytych  $n$  i  $n-1$  warstwami adsorpcyjnymi [140]

Lukens i Stucky [123] zastosowali niskotemperaturową adsorpcję azotu (77K), skaningową (SEM) i transmisyjną (TEM) mikroskopię elektronową, analizę termogravimetryczną (TG i DTG) oraz wykonali pomiary rezystancji otrzymanych przez siebie uporządkowanych mezoporowatych pianek węglowych. W wyniku przeprowadzonych badań odrzucony został pierwotny, uproszczony mechanizm syntezy pianek węglowych, który był niemalże wiernym odwzorowaniem mechanizmu syntezy uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych (Rys. 16a). Sposób otrzymywania pianek węglowych zaproponowany przez Lukensa i Stucky'ego [123] (Rys. 16b) jest następujący. Do roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub  $\text{NaOH}$  (katalizator reakcji), dodaje się cząstki polistyrenu, których powierzchnia zewnętrzna jest pokryta chlorem cetylotrimetyloamoniowym, a następnie dodaje się kolejno rezorcynolu i formaldehydu. Rezorcynol i formaldehyd polimeryzują do momentu, w którym cząstki zolu osiągną wielkość równą około 10 nm. Od tego momentu żół polimeru rezorcynowo-formaldehydowego (RF) tworzy nierozpuszczalne aglomeraty wraz z cząstkami polistyrenu. Następnie ze środowiska reakcyjnego wytrąca się nanokompozyt

polistyren/polimer RF, który w następnym etapie poddaje się procesowi pirolizy w atmosferze gazu obojętnego. W czasie pirolizy usuwana jest organiczna matryca polistyrenowa. Powstająca struktura porowata pianki węglowej jest lustrzanym odbiciem struktury wypełnionej polistyrenową matrycą.



Rysunek 16. Schemat mechanizmu a) uproszczonego i b) dokładnego powstawania pianek węglowych [123]

Występowanie dwóch różnych rodzajów porów (27 nm i 3,6 nm) oraz mezoporów (14 nm) łączących pory główne (27 nm) w strukturze pianek węglowych (otrzymanych przez Lee i wsp. (Rys. 5.) [124]) stwierdzono za pomocą różnych badań ( $N_2$  – 77K; TEM, SAXS).

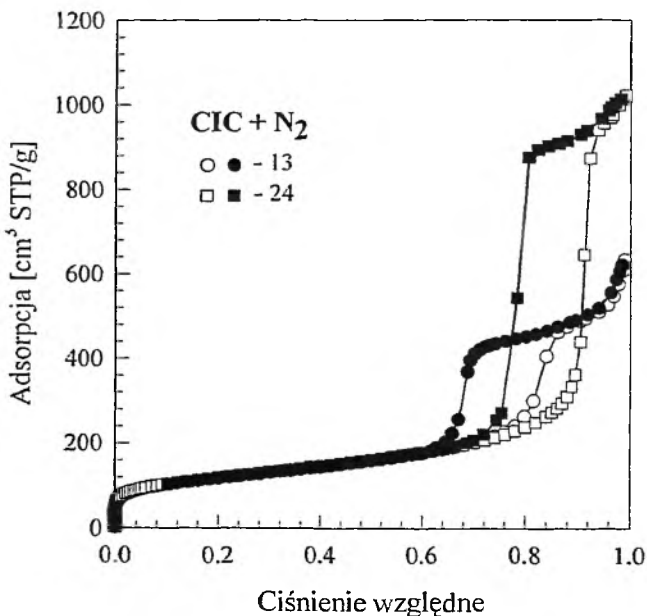
Ze względu na duże podobieństwo struktury porowatej i właściwości fizykochemicznych otrzymanych przez Yoon i wsp. [125] nanokapsuł węglowych do pianek węglowych opisanych w pracach [123, 124] można te pierwsze zaliczyć do nanoporowatych pianek węglowych.

Uważa się, że bardzo interesujące właściwości fizykochemiczne pianek węglowych spowodują, że zainteresowanie ich praktycznym wykorzystaniem będzie rosło i obejmować będzie różne dziedziny nauki i techniki. Już na etapie syntezy istnieje możliwość projektowania parametrów struktury porowatej tych materiałów, np.:

a) powierzchni właściwej, która może wynosić od 527 m<sup>2</sup>/g [123], poprzez 1037 m<sup>2</sup>/g [124], aż do 1166 m<sup>2</sup>/g [125];

b) całkowitej objętości porów od 0,59 cm<sup>3</sup>/g [123], poprzez 0,66 cm<sup>3</sup>/g [124], aż do 1,47 cm<sup>3</sup>/g [125].

Metodą koloidalnego odwzorowania (CI) można również otrzymywać nanoporowate materiały węglowe. Charakterystykę ich struktury porowatej wygodnie jest prowadzić na podstawie danych adsorpcyjnych.



Rysunek 17. Niskotemperaturowe (77K) izotermy adsorpcji azotu dla uporządkowanych materiałów węglowych (CIC-13 i CIC-24) otrzymanych przez Li i wsp. [81] metodą koloidalnego odwzorowania

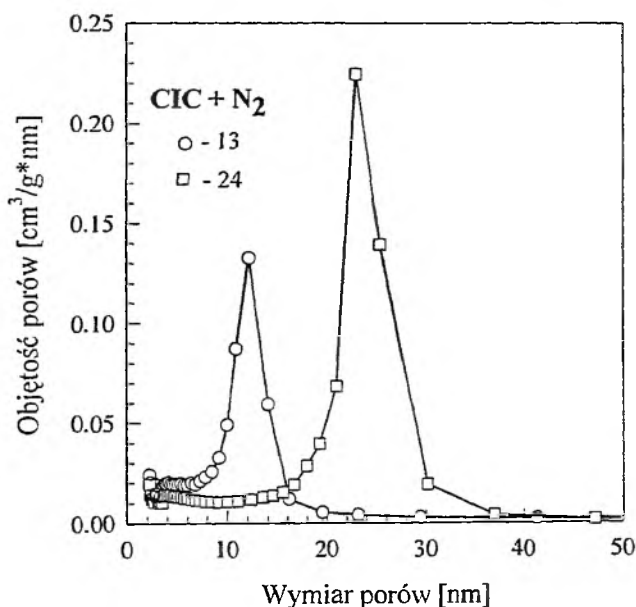
Przedstawione na Rys. 17 doświadczalne izotermy adsorpcji azotu na materiałach CIC posłużyły do wyznaczenia powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$ , całkowitej objętości porów  $V_c$  i wymiaru porów w (Tabela 2) [81, 141]. Na podstawie takich właśnie izoterm adsorpcji zmierzonych w szerokim zakresie ciśnień względnych oraz przy wyko-

rzystaniu porównawczej metody  $\alpha_s$  Gregga i Singa [142, 143] można określić dodatkowe parametry struktury porowatej uporządkowanych, nanoporowatych adsorbentów węglowych takie jak: powierzchnia całkowita  $S_c$ , objętość pierwotnych mezoporów  $V_{me}$  i powierzchnia zewnętrzna  $S_{zew}$  (Tabela 2) [81, 141].

Tabela 2. Strukturalne właściwości uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów węglowych otrzymanych metodą koloidalnego odwzorowania (CIC) [81, 141]

Materiał węglowy	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_c$ [cm <sup>3</sup> /g]	$w$ [nm]	$S_c$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{me}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{zew}$ [m <sup>2</sup> /g]
CIC-13	418	0,91	12,7	364	0,63	96
CIC-24	425	1,57	23,6	371	1,37	64

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET;  $V_c$  – całkowita objętość porów adsorbentu wyznaczona dla ciśnienia względnego  $p/p_0 = 0,99$ ;  $w$  – wymiar pierwotnych nanoporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH;  $S_c$  – całkowita powierzchnia adsorbentu wyznaczona metodą  $\alpha_s$ ;  $V_{me}$  – objętość pierwotnych nanoporów adsorbentu wyznaczona metodą  $\alpha_s$ ;  $S_{zew}$  – powierzchnia zewnętrzna adsorbentu wyznaczona metodą  $\alpha_s$ .



Rysunek 18. Funkcje rozkładu objętości porów dla uporządkowanych materiałów węglowych (CIC-13 i CIC-24) [81, 141]

Barrett i wsp. [138], zaproponowali prostą metodę rozwiązania równania Whellera [144], dzięki której na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji gazu na danym porowatym materiale można wyznaczyć funkcję rozkładu objętości jego porów. Na Rys. 18 przedstawione zostały funkcje rozkładu objętości porów według ich

efektywnych promieni dla uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych [81, 141]. Wyniki takich badań pozwalają na poczynienie pewnych uogólnień dotyczących większości uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych. Na podstawie doświadczalnie wyznaczonych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji np. azotu można wyznaczać następujące parametry struktury porowatej badanych materiałów: powierzchnię właściwą  $S_{\text{BET}}$  za pomocą metody Brunauera, Emmetta i Teller'a (BET) [145], całkowitą objętość porów  $V_t$  na podstawie wartości adsorpcji dla ciśnienia względnego  $p/p_0 = 0,99$ , całkowitą powierzchnię właściwą  $S_t$ , objętość pierwotnych porów  $V_p$  i zewnętrzną powierzchnię właściwą  $S_{\text{zew}}$  badanych materiałów za pomocą metody  $\alpha_s$  [142, 143].

Metodą koloidalnego odwzorowania Li i Jaroniec [81, 85] otrzymali nanoporowate materiały węglowe, których fizykochemiczne właściwości badali za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu, mają bardzo wyraźny skok kondensacyjny, który odpowiada wąskim funkcjom rozkładu mezoporów. Położenie maksimum funkcji rozkładu wskazuje na większe wymiary porów, niż te, których można oczekiwać z prostej aproksymacji wielkości średnicy cząstek koloidalnej krzemionki, z której otrzymywano materiał węglowy. Wynika to prawdopodobnie z pewnego jednak przybliżonego charakteru zastosowanej metody BJH [138]. Całkowita powierzchnia właściwa badanych materiałów wynosiła około  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Otrzymane w ten sposób nanoporowate materiały węglowe nie wykazywały obecności mikroporów, które wносиłyby istotny wkład w strukturę porowatą materiału. Jest to spowodowane zastosowaniem mezofazowej smoły węglowej jako prekursora węglowego, która nie wykazuje tendencji do tworzenia mikroporów. W tym przypadku mikropory stanowią około 1–2% udziału w całkowitej strukturze porowatej. Na obrazie uzyskanym metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) [81] widać wyraźnie, że struktura porowata tego materiału składa się z przypadkowo rozmieszczonych w przestrzeni kulistych mezoporów. Natomiast ich wymiar liniowy jest jednorodny i nie wykazuje żadnych nieregularności, co wynika z zastosowania w procesie syntezy monodispersyjnej krzemionki. Zaproponowana, oryginalna metoda pozwala na stosunkowo nieskomplikowane otrzymywanie jednorodnych, nanoporowatych materiałów węglowych, w sposób powtarzalny, z możliwością precyzyjnej regulacji promienia porów poprzez zastosowanie koloidalnej krzemionki o odpowiedniej średnicy. Nie bez znaczenia jest fakt, że substraty do syntezy są łatwo dostępne a technologia ich otrzymywania jest dobrze poznana. Kierunek dalszych badań, zasugerowany przez autorów pracy [81], to modyfikacja właściwości fizykochemicznych nanoporowatych materiałów węglowych (CIC) poprzez ich kontrolowane utlenianie. Procedura ta umożliwia wytworzenie mikroporów, co z kolei zmienia właściwości fizykochemiczne tych materiałów węglowych. Inny sugerowany kierunek badań to grafityzacja materiałów węglowych CIC w celu wytworzenia krystalitów grafitu w amorficznej strukturze materiału.

Uporządkowane nanoporowate materiały węglowe otrzymane metodą koloidalnego odwzorowania (CI) już dzisiaj stanowią ważną klasę nowych materiałów węglowych. Świadczą o tym wyniki badań przeprowadzonych przez Li i Jarońca, a omówionych w pracy [83]. Badano dwanaście mezoporowatych materiałów węglowych otrzymanych ulepszoną metodą (CIC), w różnych temperaturach, od 498 do 693K, które oznaczono symbolami  $CIC(t)$  (gdzie  $t$  jest temperaturą procesu syntezy w °C, odpowiednio od  $CIC(225)$  do  $CIC(420)$ ). Wyniki badań niskotemperaturowej (77K) adsorpcji azotu oraz obliczenia powierzchni właściwej BET, funkcji rozkładu objętości porów i funkcji rozkładu energii adsorpcji, przeprowadzone na jej podstawie, pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, które posłużyły do optymalizacji procesu syntezy tych materiałów. Po pierwsze stwierdzono, że istnieje ścisła zależność pomiędzy temperaturą procesu syntezy a wielkością całkowitej powierzchni właściwej i objętością porów produktu. W miarę wzrostu temperatury „wzorcowania molekularnego” powierzchnia właściwa wzrasta stopniowo od wartości 37 do 497 m<sup>2</sup>/g. Podobnie wzrasta objętość porów produktu węglowego od 0,05 do 2,00 cm<sup>3</sup>/g. Zależność ta jest prawie liniowa w zakresie temperatur od 250°C aż do 350°C. Powyżej tej temperatury zależność ta nie występuje [83]. Dane te można wykorzystać do projektowania sposobu otrzymywania adsorbentu węglowego o pożądanych właściwościach fizykochemicznych.

Prowadząc badania Li i wsp. [146] otrzymywali nanoporowate materiały węglowe według przedstawionej uprzednio metody koloidalnego odwzorowania [81]. Nowością jest wprowadzenie czwartego etapu syntezy, tzw. grafityzacji w celu wytworzenia krystalitów grafitu wewnątrz struktury węgla typu CIC. Czwarty, dodatkowy etap syntezy prowadzono w atmosferze argonu, ogrzewając nanoporowate materiały węglowe typu CIC do temp. 2673K (z przyrostem temp. 10K/min), a następnie tę temperaturę utrzymywano przez kolejną godzinę. Produkt końcowy schładzano do temperatury otoczenia w atmosferze gazu obojętnego – argonu.

Przedstawione powyżej w skrócie wyniki badań właściwości fizykochemicznych nanoporowatych materiałów węglowych z pewnością nie wyczerpują wszystkich zagadnień. Jednakże, nawet takie przeglądowe potraktowanie wyników badań nanoporowatych, uporządkowanych materiałów węglowych daje wyobrażenie jaką rolę już wkrótce te materiały będą odgrywać w nowoczesnej inżynierii materiałowej i nanotechnologii. Materiały te jeszcze przed przystąpieniem do syntezy będą miały z góry określone właściwości opisywane poprzez:

- 1) rodzaj i sposób ułożenia atomów tworzących uporządkowane struktury;
- 2) budowę przestrzenną struktury porowatej;
- 3) chemiczną budowę powierzchni z najróżnorodniejszymi grupami funkcyjnymi;
- 4) odpowiednie właściwości mechaniczne i termiczne determinujące ich przyszłe zastosowanie.

### 3. ZASTOSOWANIE

Na zakończenie omówione zostaną prace, których autorzy podejmują próby praktycznego wykorzystania uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych. Trzeba podkreślić, że tych prac jak dotychczas nie ma zbyt wiele, ale jak się wydaje już w najbliższym czasie może ich być znacznie więcej. Uporządkowane, nanoporowate materiały węglowe będą stosowane jako adsorbenty w tym samym zakresie, co klasyczne nieuporządkowane materiały węglowe, np. węgle aktywne czy aktywne włókna węglowe. Z pewnością również, w miarę otrzymywania nowych materiałów i poznawania ich właściwości fizykochemicznych, pojawią się nowe, interesujące zastosowania praktyczne.

Jak się wydaje nanoporowate, uporządkowane materiały węglowe znajdują najprędzej zastosowanie jako adsorbenty o wyjątkowych właściwościach adsorpcyjnych i wyjątkowo dużej pojemności adsorpcyjnej [93, 108, 110, 123, 135]. Będą stosowane jako specyficzne adsorbenty do oczyszczania powietrza i wody [111, 122, 124]. Już dzisiaj Zhou i wsp. [147] proponują wykorzystanie heksagonalnie uporządkowanego mezoporowatego węgla (CMK-3) o powierzchni właściwej ok.  $950 \text{ m}^2/\text{g}$ , zawierającego pory o średnicy ok.  $3,9 \text{ nm}$  do przechowywania zaadsorbowanego metanu. Ilość zaadsorbowanego gazu wynosiła ponad  $80 \text{ mg}$  na każdy gram materiału węglowego.

Uporządkowane materiały węglowe mogą być z powodzeniem stosowane do adsorpcji specyficznych związków. Np. Han i wsp. [134] wykorzystali nanoporowate materiały węglowe do adsorpcji barwników – zieleni kwasowej 20 i błękitu 78 z roztworów wodnych. Okazało się, że pojemność adsorpcyjna tych nowych materiałów była w najlepszym przypadku ok. 3-krotnie większa od pojemności klasycznych przemysłowych węgla aktywnych takich jak: Norit HDH, Junsei czy Calgon. Takie rezultaty są wynikiem tego, że o adsorpcji danego adsorbentu decydują między innymi geometryczne wymiary jego cząsteczek. W przypadku adsorpcji stosunkowo dużych cząsteczek barwników część przestrzeni adsorpcyjnej węgla aktywnych (najdrobniejsze mikropory) nie może być zajęta przez cząsteczki adsorbentu. Natomiast mezoporowate materiały węglowe o wymiarach porów od kilku do kilkunastu nanometrów mają całkowicie dostępną przestrzeń adsorpcyjną. Stąd wynika ich przewaga w tym procesie adsorpcyjnym. Vinu i wsp. [148] zaproponowali wykorzystanie nanoporowatych węglowych sit molekularnych, otrzymanych z matryc krzemionkowych SBA-15, do wyodrębniania cytochromu C w procesie adsorpcyjnym. Maksymalna pojemność adsorpcyjna materiału CMK-3-130, o średnicy porów równej  $4,5 \text{ nm}$  wynosiła  $18 \mu\text{mol/g}$  dla pH roztworu równego 9,6.

Kolejną interesującą perspektywą wykorzystania uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych jest stosowanie ich jako nośników katalizatorów. W artykule przeglądowym Taguchi i Schüth [149] omówili wykorzystanie uporządkowanych, mezoporowatych materiałów, w tym i materiałów węglowych, w katalizie. W pierwszej części pracy opisano sposoby syntezy oraz podstawowe właściwo-



ści fizykochemiczne różnych uporządkowanych materiałów. W drugiej części artykułu przedstawiono procesy katalityczne, w których wykorzystano rozważane katalizatory, ze szczególnym uwzględnieniem procesów, w których duże znaczenie miały specyficzne właściwości opisywanych katalizatorów. Weitkamp i wsp. [150] przedstawili podstawy katalizy na mikroporowatych i mezoporowatych materiałach, ze szczególnym uwzględnieniem ostatnich osiągnięć i perspektyw w tej dziedzinie. Autorzy podkreślają np. celowość wykorzystania mezoporowatych materiałów oraz azotowanych zeolitów jako katalizatorów reakcji utleniania merkaptanów w procesie oczyszczania ropy naftowej. Joo i wsp. [103] zastosowali uporządkowane, nanoporowate materiały węglowe jako nośniki nanocząstek platyny. W ten sposób uzyskano nanoukład platyna-węgiel (Pt/C). Ze względu na bardzo duże rozdrobnienie cząstek platyny na matrycy węglowej, zdecydowanie większe w porównaniu z rozproszeniem uzyskiwanym na konwencjonalnym zeolicie, autorzy proponują wykorzystywanie takich nanoreaktorów do prowadzenia reakcji chemicznych, dla których cząstki platyny są bardzo dobrym katalizatorem. Duże rozdrobnienie cząstek platyny będzie miało dodatni wpływ na szybkość wybranych procesów. Np. badania chemicznej adsorpcji wodoru wskazują, że układ Pt/C może zostać zastosowany jako chemisorbent do przechowywania wodoru w ogniwach paliwowych. Inna proponowana możliwość to zastosowanie układu Pt/C w ogniwach paliwowych jako nowoczesnego materiału elektrodowego. Joo i wsp. [103] zaproponowali więc ogólną strategię syntezy uporządkowanych (w znacznym stopniu) nanoporowatych węgli zawierających system porów o średnich wymiarach ok. 6 nm. Końcowy materiał można wykorzystać, jak donoszą sami autorzy, w elektronice, katalizie i systemach przechowywania wodoru. Zawiera on klastry zdyspergowanej platyny o wymiarach ok. 3 nm. Podobnego typu rozwiązanie przebadali Zhou i wsp. [151]. Wykorzystali oni uporządkowany materiał węglowy CMK-3 otrzymany z materiału krzemionkowego SBA-15 do produkcji nowego typu ogniw paliwowych. Zastosowanie uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych w charakterze nośników katalizatorów platynowo-rodowych zaproponowali także Yu i wsp. [117]. Stwierdzili oni, że zastosowanie tego typu nowoczesnych katalizatorów aż o ok. 15% zwiększa wydajność katalitycznej reakcji utleniania metanu. Huwe i Fröba [152] opisali sposób otrzymywania materiału węglowego z osadzonymi wewnątrz porów nanocząstkami tlenku żelaza(III). Odbywało się to w procesie impregnacji na mokro węgla CMK-1, suszenia i kalcynacji.

Jak się wydaje nanoporowate, uporządkowane materiały węglowe mogą znaleźć również powszechne zastosowanie w elektrochemii i nowoczesnej elektronice. Dowodem na to są liczne prace. O wynikach przedstawionych w niektórych z nich warto wspomnieć.

Chai i wsp. [153, 154] zaproponowali z powodzeniem zastosowanie uporządkowanych materiałów węglowych z naniesioną platyną i rodem w ogniwach paliwowych w procesie utleniania metanolu. Stwierdzili oni znaczący wzrost wydajności procesu utleniania wywołany obecnością trójwymiarowej struktury porowatej mate-

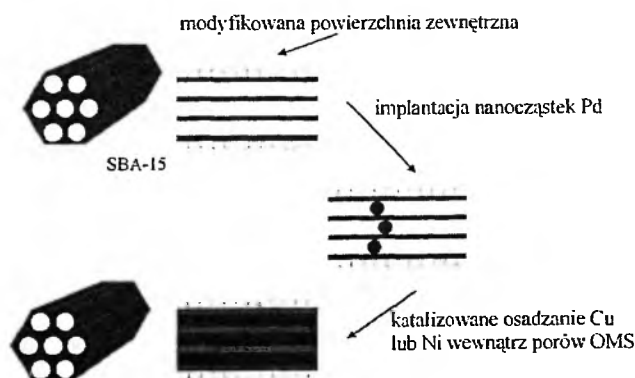
riału węglowego o bardzo dużej powierzchni właściwej. Podobne rozwiązanie zaproponowali Nam i wsp. [155]. Mezoporowate materiały węglowe otrzymane z wykorzystaniem matryc krzemionkowych SBA-15 zastosowano jako nośniki katalizatorów platynowych w metanolowych ogniwach paliwowych. Porowaty materiał węglowy charakteryzował się powierzchnią właściwą równą 1300 m<sup>2</sup>/g. Wprowadzenie klastrów platynowych spowodowało zmniejszenie tej powierzchni do ok. 800 m<sup>2</sup>/g. Autorzy twierdzą, że takie impregnowane platyną materiały węglowe są idealnymi materiałami elektrodowymi w metanolowych ogniwach paliwowych. Przestrzenna, trójwymiarowa struktura porowata ułatwia transport substratów i produktów.

Chan i wsp. [156] omówili aktualne osiągnięcia w dziedzinie syntezy materiałów węglowych zawierających w swojej strukturze porowatej nanocząstki najróżniejszych metali. Rozważali także wykorzystanie takich materiałów z nanocząstkami platyny i stopu platyny z rutenem w ogniwach paliwowych.

Ciekawą propozycją jest propozycja Fana i wsp. [157] wykorzystania uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych z tlenkami cyny do otrzymywania katod w bateriach litowo-jonowych. Podobną propozycję wykorzystania uporządkowanych materiałów węglowych do produkcji baterii litowo-jonowych przedstawili wcześniej Meyers i wsp. [121]. Wang i wsp. [158] zaprezentowali wyniki badań właściwości elektrochemicznych materiałów węglowych o przestrzennej strukturze porów (3-D) otrzymanych przy użyciu mezoporowatej krzemionki FDU-5. Autorzy zaproponowali wykorzystanie tych materiałów do otrzymywania anod w bateriach litowo-jonowych. Z kolei Jurewicz i wsp. [159] proponują wykorzystanie materiałów węglowych o wysoce uporządkowanej strukturze nanoporów jako elektrod w kondensatorach. Właściwości takich kondensatorów badano w roztworach kwaśnych, alkalicznych oraz organicznych. Kondensatory charakteryzują się znaczną pojemnością oraz ciekawą charakterystyką krzywych woltamperometrycznych. Podobną propozycję przedstawili Moriguchi i wsp. [160]. Porowate materiały węglowe o mieszanej mikro- i mezoporowatej lub mikro- i makroporowatej strukturze, otrzymywane w wyniku odwzorowania koloidalnej krzemionki, zastosowano do budowy nowych kondensatorów. Stwierdzono, że właściwości elektrochemiczne takich kondensatorów są o wiele bardziej interesujące niż właściwości kondensatorów otrzymanych z klasycznych materiałów węglowych. Furukawa i wsp. [161] zaproponowali w tym celu wykorzystanie uporządkowanych, mezoporowatych węgla zawierających pochodne ferrocenu. Materiały takie otrzymywano z matryc krzemionkowych SBA-15. Pojemność materiałów węglowych z pochodnymi ferrocenu jest znacznie większa niż materiałów węglowych bez tych związków. Poszukiwanie nowych materiałów do budowy nowoczesnych elektrochemicznych kondensatorów dwuwarstwowych wynika z dużego popytu na te źródła zasilania, np. w przenośnych urządzeniach telekomunikacyjnych i multimedialnych. Zastosowanie takich baterii wynika z możliwości magazynowania dużych ilości energii, dużego natężenia czerpanego z nich prądu i odporności na wielokrotne cykle ładowania i rozładowania. Pod tym kątem widzenia uporządkowane materiały węglowe badali

Lee i wsp. [106, 107]. Stwierdzili oni, że takie materiały są bardzo przydatne do konstrukcji elektrochemicznych kondensatorów dwuwarstwowych. Materiały te charakteryzują się możliwością wielokrotnie powtarzanego cyklu ładowanie-rozładowanie oraz interesującym przebiegiem krzywych woltamperometrycznych. Vix-Guterl i wsp. [162] przy zastosowaniu materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-48 jako matryc oraz propylenu, sacharozy i smoły węglowej jako prekursorów węglowych, w procesie odwzorowania matryc, otrzymali nowe materiały węglowe o wysoce uporządkowanej strukturze składającej się zarówno z mikro- jak i mezoporów. Badano właściwości elektrochemiczne kondensatorów zbudowanych przy zastosowaniu tych właśnie materiałów węglowych. Zarówno w roztworach wodnych jak i organicznych uzyskiwano duże wartości pojemności elektrycznych tych kondensatorów, a krzywe woltamperometryczne cechowały się regularnym kształtem, co potwierdza szybkie przemieszczanie się ładunku elektrycznego. Podobne wyniki zachęcające do stosowania uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych oraz kompozytów węglowych do otrzymywania kondensatorów oraz elektrod w bateriach litowo jonowych uzyskali Fuertes i wsp. [163].

W literaturze pojawiają się także pojedyncze prace, których autorzy zachęcają do badań dotyczących wykorzystania nanoporowatych materiałów węglowych w jeszcze innych dziedzinach. Na przykład Li i Jaroniec [86] opisali zastosowanie nowych uporządkowanych materiałów węglowych, otrzymanych metodą koloidalnego odwzorowania (CIC), do otrzymywania węglowych faz stacjonarnych stosowanych w chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz. Połączenie metody koloidalnego odwzorowania z utlenianiem stabilizującym węgle umożliwia otrzymanie struktury typu nieporowaty rdzeń – porowata powłoka. Dodatkowo proces grafityzacji tego typu materiałów zmniejsza ilość miejsc o wysokiej energii powierzchniowej oraz znacząco redukuje niejednorodność strukturalną w ten sposób otrzymanych materiałów węglowych, czyniąc je atrakcyjnymi z punktu widzenia faz stacjonarnych w chromatografii cieczowej, np. do chromatograficznego rozdzielania alkilobenzenu w odwróconym układzie faz.



Rysunek 19. Schemat procesu syntezy nanodrutów [164]

Zhao i wsp. [164] opisali metodę otrzymywania uporządkowanych, nanoprzewodników zawierających nikiel i miedź wewnątrz struktury uporządkowanych matryc krzemionkowych – SBA-15. Schemat procesu syntezy przedstawiono na Rys. 19. Być może takie nanoprzewodniki udałoby się otrzymać z uporządkowanych materiałów węglowych.

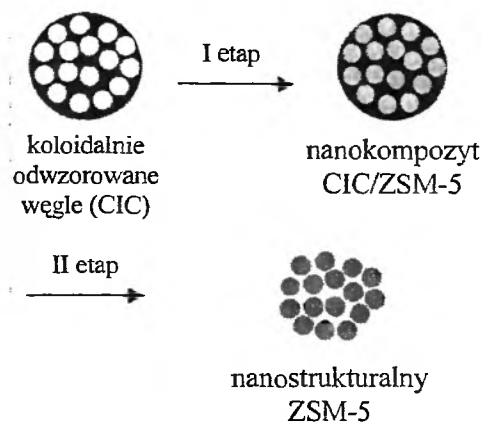
Stein i Schroeden [165] w przeglądowym artykule omówili sposoby syntezy trójwymiarowych, uporządkowanych, makroporowatych ciał stałych (3DOM) w procesie koloidalnego odwzorowania oraz przy zastosowaniu innych metod. W artykule przedstawiono również potencjalne zastosowania prezentowanych materiałów (3DOM) jako materiałów adsorpcyjnych, fotoelektrycznych oraz katalizatorów.

Perpall i wsp. [166] proponują zastosowanie nowej klasy szklistych materiałów węglowych do otrzymywania kryształów ferroelektrycznych. Główną zaletą prezentowanej metody jest jej wysoka wydajność oraz możliwość dokładnego odwzorowania struktury matrycy w produkcie końcowym. Autorzy pracy uważają, że istnieje stosunkowo duża możliwość zastosowania proponowanej metody do otrzymywania detektorów fotoelektrycznych.

Zaproponowana przez Li i wsp. [146] metoda otrzymywania koloidalnie odwzorowanych materiałów węglowych (CIC), w których strukturze wytwarzane są, w efekcie procesu grafityzacji, kryształy grafitowe wśród bezpostaciowego węgla, umożliwić może zastosowanie tych materiałów na skalę przemysłową. Grafityzowane czernie węglowe, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, tzn. dużą wartość przewodności elektrycznej i cieplnej, są stosowane w procesach adsorpcji i separacji oraz do produkcji kondensatorów i baterii pracujących w wielokrotnie powtarzanym cyklu ładowanie – rozładowanie. Nowe, uporządkowane, grafityzowane materiały CIC być może z powodzeniem zastąpią wspomniane czernie węglowe, ze względu na swoją dużą wytrzymałość mechaniczną, wyróżniającą je korzystnie spośród materiałów stosowanych do tej pory.

Jak wcześniej wspomniano uporządkowane, nanoporowate materiały węglowe otrzymywano metodą koloidalnego odwzorowania. Kim i wsp. [167] zastosowali materiały węglowe otrzymane metodą koloidalnego odwzorowania (CIC) jako wzorce w procesie otrzymywania nieorganicznych sit cząsteczkowych typu ZSM-5 (Rys. 20). Proces syntezy zeolitów rozpoczął się od otrzymywania nanoporowatych węgli (CIC), według metody zaproponowanej przez Li i Jarońca [83–85]. Następnie materiały węglowe CIC impregnowano roztworem wodorotlenku tetrapropylamonioowego ( $\text{TPA}_2\text{O}$ ), wody i etanolu. Po powolnym odparowaniu etanolu z mieszaniny reakcyjnej w temp. pokojowej dodawano tetraetoksylan w stosunku:  $\text{CIC}/\text{SiO}_2 = 2:1$ . Stosunek molowy poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej wynosił:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TPA}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 0,5:9:0,15:50:390$ . Mieszaninę reagentów umieszczano w autoklawie i ogrzewano do temp. 353K, którą utrzymywano przez 48 godz. Matrycę węglową usuwano za pomocą kalcynacji prowadzonej w temp. 843K w ciągu 8 godz. w powietrzu. Wyniki badań (XRD, TEM, adsorpcja  $\text{N}_2$  w temp. 77K) potwierdziły, że można otrzymywać tą metodą nieorganiczne sita

cząsteczkowe, których właściwości fizykochemiczne i parametry struktury porowatej mogą być regulowane stosownie do planowanych zastosowań praktycznych. Podobne rezultaty przedstawiono w pracy [168]. Autorzy omówili sposób syntezy nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych o uporządkowanych, jedno-rodnych mezoporach poprzez odwzorowanie struktury wysoce uporządkowanych, mezoporowatych matryc węglowych, które z kolei otrzymywano przy użyciu materiałów z rodziny MCM-48 jako wzorców.



Rysunek 20. Schemat procesu otrzymywania zeolitów przy użyciu materiałów węglowych CIC [167]

Krzemionkowo-węglowe materiały hybrydowe otrzymywali Lebeda i wsp. [169, 170] w celu zastosowania ich jako potencjalnych katalizatorów. Pomimo obiecujących wyników dla tych materiałów hybrydowych wydaje się jednak, że to właśnie uporządkowane materiały węglowe impregnowane najróżniejszymi metalami bądź ich związkami znajdą większe zastosowanie jako nowoczesne katalizatory w przemyśle chemicznym.

Na podstawie nawet tak krótkiego przeglądu prób zastosowania nanoporowatych materiałów węglowych skłonni jesteśmy przypuszczać, że nanoporowate materiały węglowe o uporządkowanej strukturze znajdą bardzo szerokie zastosowanie w niedalekiej przyszłości.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie aktualnej literatury przedstawiono wybrane metody otrzymywania i charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych wysokiej jakości nowych, uporządkowanych materiałów węglowych zawierających jednorodne pory. Synteza porowatych węgli, w czasie której kontroluje się wymiary porów

z przedziału mezo- i makroporów, jest bardzo ważna z punktu widzenia zastosowania tych na wskroś nowoczesnych materiałów. Jak się wydaje, materiały te już w najbliższym czasie znajdą zastosowanie w szeroko pojętej nanotechnologii. Będą one stosowane jako adsorbenty o dużej pojemności adsorpcyjnej, katalizatory o dużej selektywności (po modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej), nanosensory, nanoreaktory, nanoprzewodniki a także jako modelowe porowate materiały węglowe do rozwijania zaawansowanych metod analizy i opisu nanoporowatych adsorbentów.

Jeśli weźmiemy pod uwagę, że trzy główne gałęzie współczesnej nauki to: chemia – jako nauka o pierwiastkach i ich związkach, fizyka – nauka o materii i siłach występujących w przyrodzie i biologia – czyli nauka o organizmach żywych, to możemy stwierdzić, że uporządkowane nanoporowate materiały węglowe i krzemionkowe, będą z całą pewnością obiektem zainteresowania i badań w tych właśnie dziedzinach nauki. Jeżeli natomiast inżynierię i technologię materiałową będziemy rozważać jako wiedzę o zastosowaniu osiągnięć współczesnej nauki do praktycznych celów to i tutaj odnajdziemy, jak się wydaje, uporządkowane nanoporowate materiały.

### PODZIĘKOWANIE

Pracę finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Informatyzacji przyznanych na badania w latach 2003–2006.

### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 1998, **41**, 207.
- [2] G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2000, 419.
- [3] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1682.
- [4] C.N. Rao, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2887.
- [5] R. Anwender, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4419.
- [6] U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**, 131.
- [7] A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373.
- [8] A. Davidson, *Current Opin. Coll. Interf. Sci.*, 2002, **7**, 92.
- [9] A. Sayari, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1840.
- [10] J.Y. Ying, C.P. Mehmert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 56.
- [11] S. Dai, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 763.
- [12] S. Neffe, R. Stankiewicz, *Przem. Chem.*, 2000, **79**, 255.
- [13] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [14] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1787.
- [15] A. Huczko, *Appl. Phys. A*, 2000, **70**, 365.
- [16] A. Stein, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 763.
- [17] A. Huczko, *Nanorurki węglowe*, BEL Studia, Warszawa 2004.
- [18] Ch.-H. Wei, X.-L. Cao, *Carbon*, 1993, **31**, 1319.
- [19] Y.F. Jia, C.J. Steele, I.P. Hayward, K.M. Thomas, *Carbon*, 1998, **36**, 1299.

- [20] L. Singoredjo, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.M. Martin-Martinez, H.P. Boehm, Carbon, 1993, **31**, 213.
- [21] Ch.-T. Hsieh, H. Teng, J. Coll. Interf. Sci., 2000, **230**, 171.
- [22] M. Zin, E. Jawdosiuk, *Węgiel aktywny w ochronie środowiska*. Hajnówka-Białowieża, 1998, s. 15.
- [23] Z. Dębowski, B. Nowok, *Węgiel aktywny w ochronie środowiska*. Hajnówka-Białowieża, 1998, s. 121.
- [24] Z. Dębowski, E. Okoniewska, *Węgiel aktywny w ochronie środowiska*. Hajnówka-Białowieża, 1998, s. 175.
- [25] Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, R. Dzikusko, A. Peresz, A. Terzyk, Z. Kucharski, J. Suwalski, Carbon, 1996, **34**, 403.
- [26] M.C. Besinger, N.S. McIntyre, S.J. Splinter, S. Liang, Carbon, 1997, **35**, 463.
- [27] M. Ahmedna, W.E. Marshall, R.M. Rao, Bioresource Technol., 2000, **71**, 103.
- [28] W. Lu, D.D.L. Chung, Carbon, 2001, **39**, 39.
- [29] I.I. Salame, T.J. Bandosz, J. Coll. Interf. Sci., 2003, **264**, 307.
- [30] A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, A. Świątkowski, B. Buczek, Carbon, 2004, **42**, 301.
- [31] D. Lozano-Castello, J. Alcaniz-Monge, M.A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Fuel, 2002, **81**, 1777.
- [32] A.L. Kowal, M. Świdzka-Bróż, *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
- [33] F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1998, **36**, 159.
- [34] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. Coll. Interf. Sci., 1998, **76-77**, 271.
- [35] K. Babel, K. Jurewicz, J. Phys. Chem. Solids, 2004, **65**, 275.
- [36] Ch.A. Toles, W.E. Marshall, L.H. Wartelle, A. McAloon, Bioresource Technol., 2000, **75**, 1997.
- [37] M. J. B. Evans, E. Kaliop, J. A. F. MacDonald, Carbon, 1999, **37**, 269.
- [38] T. Wigmans, Carbon, 1989, **27**, 13.
- [39] R. Hall, R. J. Holmes, Carbon, 1992, **30**, 173.
- [40] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Carbon, 1994, **32**, 693.
- [41] G. Pandolfo, M. Amini-Amoli, J.S. Killingley, Carbon, 1994, **32**, 1015.
- [42] P. Schoedeböck, M. Islam, R.W. Coughlin, K. Mansfield-Matera, E. Davis, Carbon, 1993, **31**, 1351.
- [43] K. Gergova, S. Eser, Carbon, 1996, **34**, 879.
- [44] N.R. Khalil, M. Campbell, G. Sandi, J. Gołaś, Carbon, 2000, **38**, 1905.
- [45] Y.-R. Lin, H. Teng, Micropor. Mesopor. Mater., 2002, **54**, 167.
- [46] M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, J. Coll. Interf. Sci., 1997, **192**, 250.
- [47] Z. Hu, M. P. Srinivasan, Y. Ni, Carbon, 2001, **39**, 877.
- [48] R. Buiel, A.E. George, J.R. Dahn, Carbon, 1999, **37**, 1399.
- [49] A. Smorgonskaya, R.N. Kyutt, A.V. Shchukarev, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, Semiconductors, 2001, **35**, 661.
- [50] V.V. Popov, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, A.M. Danishevskii, Phys. Solid State, 2002, **44**, 789.
- [51] K.P. Gadkaree, M. Jaroniec, Carbon, 2000, **38**, 983.
- [52] V. Strelko Jr., D.J. Malik, M. Streat, Carbon, 2002, **40**, 95.
- [53] O. Tanaike, H. Hatori, Y. Yamada, S. Shiraishi, A. Oya, Carbon, 2003, **41**, 1759.
- [54] G. San Miguel, G.D. Fowler, Ch. J. Sollars, Carbon, 2003, **41**, 1009.
- [55] Y. Guo, S. Yang, K. Yu, J. Zhao, Z. Wang, H. Xu, Mater. Chem. Phys., 2003, **74**, 320.
- [56] S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 10834.
- [57] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature, 1992, **359**, 710.

- [58] J. Liu, Y. Shin, Z. Nie, J.H. Chang, L.-Q. Wang, G.E. Fryxell, W.D. Samuels, G.J. Exarhos, J. Phys. Chem. A, 2000, **104**, 8328.
- [59] J. Lee, S. Han, T. Hyeo, J. Mater. Chem., 2004, **14**, 478.
- [60] A.H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, Adv. Mater., 2003, **15**, 1602.
- [61] J. Partmentier, C. Vix-Guterl, P. Gibot, M. Reda, M. Ilescu, J. Werckmann, J. Patarin, Micropor. Mesopor. Mater., 2003, **62**, 87.
- [62] S. Che, A.E. Garcia-Bennett, X. Liu, R.P. Hodgkins, P.A. Wright, D. Zhao, O. Terasaki, T. Tatsumi, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, **42**, 3930.
- [63] H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, Ch. Yu, D. Zhao, Chem. Commun., 2002, 2842.
- [64] Q. Huo, D.L. Margolese, G.D. Stucky, Chem. Mater., 1996, **3**, 1147.
- [65] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science, 1998, **279**, 548.
- [66] J. Edler, J.W. White, Chem. Commun., 1995, 155.
- [67] R. Mokaya, W. Zhou, W. Jones, Chem. Commun., 1999, 51.
- [68] F. Kleitz, S.H. Chou, R. Ryoo, Chem. Commun., 2003, 2136.
- [69] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G. Ozin, Chem. Commun., 1999, 2539.
- [70] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, *Biblioteka Wiadomości Chemicznych*, Wrocław, 2001, s. 89–137.
- [71] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, Adv. Mater., 2001, **13**, 677.
- [72] Y. Xia, R. Mokaya, Adv. Mater., 2004, **16**, 1553.
- [73] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaja, J. Mater. Chem., 2003, **13**, 1843.
- [74] T.-W. Kim, I.-S. Park, R. Ryoo, Angew. Chem., 2003, **115**, 4511.
- [75] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, S.H. Joo, R. Ryoo, Micropor. Mesopor. Mater., 2003, **60**, 139.
- [76] K. Osseo-Assare, F.J. Arriagada, Coll. Surf., 1990, **50**, 321.
- [77] R. Ryoo, S.J. Joo, S. Jun, J. Phys. Chem. B, 1999, **39**, 1442.
- [78] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, N.A. Seaton, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 6523.
- [79] S. Han, T. Hyeon, Chem. Commun., 1999, 1955.
- [80] J.S. Yu, S.B. Yoon, G.S. Chain, Carbon, 2001, **39**, 1442.
- [81] Z. Li, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 1670.
- [82] S. Kang, J.S. Yu, M. Kruk, M. Jaroniec, Chem. Commun., 2002, 1670.
- [83] Z. Li, M. Jaroniec, Chem. Mater., 2003, **15**, 1327.
- [84] Z. Li, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 9208.
- [85] Z. Li, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B, 2004, **108**, 824.
- [86] Z. Li, M. Jaroniec, Anal. Chem., 2004, **76**, 5479.
- [87] G. Gundiah, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Mater. Res. Bull., 2001, **36**, 1751.
- [88] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc., 2000, **12**, 10712.
- [89] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, S.H. Joo, R. Ryoo, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 1256.
- [90] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, N.A. Seaton, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 6523.
- [91] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, J. Phys. Chem. B, 1999, **103**, 7743.
- [92] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Partmentier, J. Patarin, J. Mater. Chem., 2003, **13**, 2535.
- [93] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 7960.
- [94] H. Kajii, H. Take, K. Yoshino, Synth. Mater., 2001, **121**, 1315.
- [95] J.-S. Lee, S.H. Joo, R. Ryoo, J. Am. Chem. Soc., 2002, **104**, 1156.
- [96] T.-W. Kim, I.-S. Park, R. Ryoo, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, **42**, 4375.



- [97] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 100.
- [98] B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **67**, 273.
- [99] B. Fuertes, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 3085.
- [100] B. Fuertes, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 449.
- [101] S. Alvarez, B. Fuertes, *Carbon*, 2004, **42**, 437.
- [102] H.J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 2001, 349.
- [103] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 2001, **412**, 169.
- [104] R. Ryoo, S. Jun, J. M. Kim, M.J. Kim, *Chem. Commun.*, 1997, 2225.
- [105] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1602.
- [106] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.*, 1999, 2177.
- [107] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C.-H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 359.
- [108] S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.-S. Yu, *Chem. Commun.*, 2001, 559.
- [109] J.Y. Kim, S. Bon, F. Kooli, J.-S. Yu, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2912.
- [110] S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.-S. Yu, *Chem. Commun.*, 2002, 1536.
- [111] S.-S. Kim, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 2001, 2418.
- [112] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, *Carbon*, 1999, **37**, 2049.
- [113] R.W. Pēkala, *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**, 3221.
- [114] R.W. Pēkala, C.T. Alviso, F.M. Kong, S.S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **145**, 90.
- [115] R.W. Pēkala, C.T. Alviso, *Carbon aerogels and xerogels, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **270**, 3.
- [116] J.-S. Yu, S.B. Yoon, G.S. Chai, *Carbon*, 2001, **39**, 1421.
- [117] J.-S. Yu, S. Kang, S.B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9382.
- [118] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 609.
- [119] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.*, 2000, 2365.
- [120] Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4413.
- [121] J. Meyers, S.D. Shah, S.C. Patel, R.M. Sneeringer, C.A. Bessel, N.R. Dollahon, R.A. Leising, E.S. Ta-keuchi, *J. Phys. Chem.*, 2001, **105**, 2143.
- [122] J. Rodrigues-Mirasol, T. Cordero, L.R. Radovic, J.J. Rodriguez, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 550.
- [123] W. Lukens, G. Stucky, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1665.
- [124] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5146.
- [125] S.B. Yoon, K. Sohn, J.Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 19.
- [126] G. Buchel, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1036.
- [127] Z. Li, M. Jaroniec, *Carbon*, 2001, **39**, 2077.
- [128] Y. Berezniński, M. Gangoda, M. Jaroniec, R.K. Gilpin, *Langmuir*, 1998, **14**, 2485.
- [129] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, 1997, **13**, 6267.
- [130] M.L. Ribeiro-Carrott, A.J. Esteveao-Candelas, P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Langmuir*, 2000, **16**, 9103.
- [131] M. Rozwadowski, M. Leżańska, J. Włoch, K. Erdmann, R. Gołembiewski, J. Kornatowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5510.
- [132] M. Rozwadowski, M. Leżańska, J. Włoch, K. Erdmann, R. Gołembiewski, J. Kornatowski, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1609.
- [133] M. Urban, D. Mehn, Z. Konya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **359**, 95.
- [134] S. Han, K. Sohn, T. Hyeon, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3337.
- [135] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3397.
- [136] M. Choi, R. Ryoo, *Nature*, 2003, **2**, 473.
- [137] J. Choma, M. Jaroniec, *Annales Polish Chem. Soc.*, 2003, **2**, 1081.
- [138] P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
- [139] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, *Biul. WAT*, 2001, **50**, 83.

- [140] T. Ohkubo, J. Miyawaki, K. Kaneko, R. Ryoo, N.A. Seaton, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 6253.
- [141] J. Choma, M. Jaroniec, A. Jedynak, *Ochrona Środowiska*, 2003, **25**, 13.
- [142] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, 1991.
- [143] J. Choma, M. Jaroniec, E. Michalski, M. Kloske, *Ochrona Środowiska*, 2002, **24**, 3.
- [144] A. Wheeler, *Presentations at catalysis symposia*, Amer. Ass. Advan. Sci. Conf., Gibson Island, 1945.
- [145] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- [146] Z. Li, M. Jaroniec, Y.-J. Lee, L.R. Radovic, *Chem. Commun.*, 2002, 1346.
- [147] H. Zhou, S. Zhu, I. Honma, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **396**, 252.
- [148] A. Vinu, C. Stret, V. Murugesan, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8297.
- [149] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **77**, 1.
- [150] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Rymsa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **48**, 255.
- [151] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 2107.
- [152] H. Huwe, M. Fröba, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **60**, 151.
- [153] G.S. Chai, S.B. Yoon, S. Kang, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, Y.-S. Ahn, H.-S. Kim, J.-S. Yu, *Electrochim. Acta*, 2004, **50**, 823.
- [154] G.S. Chai, S.B. Yoon, J.-S. Yu, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 7074.
- [155] J.-H. Nam, Y.-Y. Jang, Y.-U. Kwon, J.-D. Nam, *Electrochim. Commun.*, 2004, **6**, 737.
- [156] K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, K.Y. Tsang, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 505.
- [157] J. Fan, T. Wang, C. Yu, B. Tu, Z. Jiang, D. Zhao, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1432.
- [158] T. Wang, X. Liu, D. Zhao, Z. Jiang, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **389**, 327.
- [159] K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frąckowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 287.
- [160] I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada, T. Kudoa, *Electrochim. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, A221.
- [161] H. Furukawa, M. Hibino, H.-S. Zhou, I. Honma, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 132.
- [162] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frąckowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *Mater. Sci. Engineer.*, 2004, **B108**, 148.
- [163] A.B. Fuertes, F. Pico, J.M. Rojo, *J. Power Sour.*, 2004, **133**, 329.
- [164] Z. Zhao, S. Dai, D.A. Blom, J. Shen, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 965.
- [165] A. Stein, R.C. Schrodin, *Current Opinion Solid State Mater. Sci.*, 2001, **5**, 553.
- [166] M.W. Perpall, K. Prasanna, U. Perera, J. DiMaio, J. Ballato, S.H. Foulger, D.W. Smith Jr., *Langmuir*, 2003, **19**, 7153.
- [167] S.-S. Kim, J. Shah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1664.
- [168] J.Y. Kim, S.B. Yoon, J.-S. Yu, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1932.
- [169] R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, J. Rynkowski, *Coll. Surf. A*, 2000, **174**, 319.
- [170] M. Gunko, R. Leboda, M. Marciniak, W. Grzegorzczak, J. Skubiszewska-Zięba, A.A. Malygin, A.A. Malkov, *Langmuir*, w druku.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 listopada 2004

# ARSEN W TECHNICIE I ŚRODOWISKU

## ARSENIC IN ENGINEERING AND ENVIRONMENT

**Elżbieta Kociołek-Balawejder, Daniel Ociński**

*Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny,  
Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu  
ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław*

---

Abstract

Wstęp

1. Występowanie arsenu
2. Źródła arsenu w środowisku
  - 2.1. Naturalne źródła arsenu
  - 2.2. Antropogeniczne źródła arsenu
    - 2.2.1. Emisje arsenu związane z przerobem i wykorzystaniem kopalni
    - 2.2.2. Produkcja i zastosowania arsenu oraz jego związków
3. Obieg arsenu w środowisku
  - 3.1. Woda
  - 3.2. Gleby
  - 3.3. Atmosfera
4. Toksyczność i metabolizm związków arsenu

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr hab. inż. Elżbieta Kociołek-Balawejder** ukończyła studia na Wydziale Inżynierjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu w 1977 roku. W 1986 roku na tym wydziale obroniła pracę doktorską. W roku 2003 na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Od ukończenia studiów pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej na Wydziale Inżynierjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, którą obecnie kieruje.

Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna organiczna, chemia i technologia reaktywnych polimerów, polimery redoksove, reaktywne polimery w ochronie środowiska.

**Mgr inż. Daniel Ociński** ukończył w 2000 roku studia na Wydziale Inżynierjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu. Obecnie jest asystentem w Katedrze Technologii Chemicznej na tym Wydziale.

Zajmuje się wykorzystaniem polimerów reaktywnych w procesach uzdatniania wody.

## ABSTRACT

The arsenic is an element which comes in the twentieth place in respect of its dissemination in the earth's crust and fourteenth in seawater. Average concentrations of arsenic in the earth's crust are reported to be 1,5–6 mg/kg [4, 5, 7–11]. In the geosphere arsenic occurs connected especially with sulfide minerals. As a chalcophilic element it is commonly present in sulfide ores of other metals, mainly pyrites, chalcopyrites, galenite and zincblende. Arsenic is a constituent of more than 200 minerals (Tab. 2).

Sources of arsenic in the environment are natural and anthropogenic in essence. More than several dozens tons of arsenic are released annually to the terrestrial and aquatic environment and to the atmosphere [6, 11, 12].

Natural sources of arsenic include volcanic activity, weathering, soil erosion, forest and grass fires and biological activity. Anthropogenic sources are mainly smelting of non-ferrous metal ores and burning of fossil fuel in household and power plants [7, 10, 16]. Anthropogenic sources also include the production and application of arsenic compounds (Tab. 4). From ages they were used in medicine, metallurgy and dye-production. In the last few hundred years arsenic compounds were also used in agriculture, wood-preservation, warfare production and semiconductor industry. In XVIII and XIX centuries the essential usage of arsenic was medicine. Until the discovery of antibiotics arsenotherapy was applicable in the treatment of a majority of diseases (Fig. 3). In the XX century the most important applications arsenic compounds have found in agriculture and wood-preservation (Fig. 5). In the first half of that century about 90% of the arsenic produced was used to manufacture a variety of pesticides, herbicides and fungicides. The utilization of arsenic compounds was systematically limited along with increasing of the ecological consciousness. Nowadays the use of arsenic in medicine and agricultural is declining. The most of the produced arsenic is used to manufacture Chromated Copper Arsenate (CCA) a wood preservative which is going to be replaced by alternative preservatives in the near future [81]. Small amounts of arsenic are utilized in the semiconductor industry, metallurgy and in the manufacturing of glass. Most of the arsenic is produced in form of arsenic trioxide, which is a by-product during smelting of non-ferrous ores.

Arsenic compounds are mobile in environment and occur in natural waters, soils and in the air. Arsenic is mainly transported by water among environmental media and it is undergoing chemical and physical transformations (oxidation/reduction, methylation/demethylation, adsorption/desorption). In natural environment arsenic occurs mainly as inorganic species: arsenate and arsenite. In these chemical compounds certain bacteria can replace hydroxyl groups by methyl groups forming methyl derivatives, mainly monomethylarsonic acid (MMAA) and dimethylarsenic acid (DMAA). Methylated arsenic species can be transformed by bacteria, fungi and yeasts under anaerobic conditions to volatile forms of arsenic: monomethylarsine (MMA), dimethylarsine (DMA), trimethylarsine (TMA) and arsine ( $\text{AsH}_3$ ) (Fig. 9). In the air arsenic exists mainly adsorbed on particle matter in the form of arsenic trioxide, arsenate and arsenite.

Arsenic compounds are toxic for humans and animals. The toxicity depends mainly on the chemical forms and oxidation states of arsenic, the most toxic are inorganic arsenites. Ingestion of a large dose of inorganic arsenicals can lead to death (Tab. 6). A long-term exposure to arsenic increases risks of cancer in skin, lungs, bladder and kidney. Inorganic arsenicals have been classified as Group I carcinogens [136].

This review represents a comprehensive knowledge about the present and old applications of arsenic, the anthropogenic sources of this element, the circulation of arsenic in the environment and its impact on human health.

**Keywords:** arsenic, environmental pollution, drinking water, arsenic applications, toxicity

**Słowa kluczowe:** arsen, zanieczyszczenie środowiska, woda pitna, zastosowania arsenu, toksyczność

## WSTĘP

Arsen i jego związki nie były nigdy produkowane w dużej skali i na ogół mało wiadomo o aktualnym ich wykorzystaniu. Może więc budzić zdziwienie i zaskoczenie szczególnie wzrost zainteresowania nauki tym pierwiastkiem. W ostatnich latach ukazuje się ogromna ilość publikacji dotyczących arsenu. Organizowane są międzynarodowe konferencje dla omówienia wybranych zagadnień dotyczących tego pierwiastka. Wiele z nich odbywa się w Bangladeszu i Indiach, ze względu na szczególne problemy z arsenem występujące w tych krajach. Wykaz konferencji znaleźć można na stronie internetowej Centrum Informacyjnego zajmującego się problemem arsenu w krajach azjatyckich [1].

Przyczyny zainteresowania arsenem są następujące:

- konieczność rozwiązania problemu znacznych emisji arsenu do środowiska w wyniku spalania paliw węglowych i prowadzenia procesów hutniczych (np. hutnictwo miedzi),
- konieczność zagospodarowania/utylicacji nagromadzonych odpadów zawierających arsen, m.in. zapasów broni chemicznej,
- odkrycie w niektórych regionach świata znacznie podwyższonego stężenia arsenu w ujęciach wody przeznaczonej na zaopatrzenie ludności, co pociąga za sobą konieczność opracowania metod selektywnego usuwania z nich arsenu,
- wzrost świadomości zagrożeń wynikających z długotrwałego przyjmowania niewielkich dawek arsenu, dotychczas uważanych za nieszkodliwe.

Arsen jest pierwiastkiem silnie toksycznym. Jego dopuszczalne stężenie w wodach powierzchniowych, w wodzie do picia, w powietrzu atmosferycznym i w powietrzu na stanowisku pracy jest podobnego rzędu jak dopuszczalne stężenia powszechnie znanych trucizn, np. kadmu, rtęci, ołowiu, chromu(VI), cyjanków, formaldehydu.

W Polsce zagadnienia dotyczące arsenu powinny budzić coraz większe zainteresowanie m.in. z uwagi na powszechne stosowanie węgla kamiennego i brunatnego jako paliw i surowców energetycznych. Regionem, którego problem arsenu dotyczy w szczególności sposób jest Dolny Śląsk, zwłaszcza obszar zagłębia miedziowego w okolicach Głogowa i Legnicy. Pierwiastek ten towarzyszy siarczkowym rudom miedzi i uwalniany jest w wysokotemperaturowych procesach ich przetwórstwa. Warto wspomnieć, że do 1961 roku na Dolnym Śląsku, w Złotym Stoku, przerabiane były rudy arsenu pochodzące ze złóż zlokalizowanych w okolicy tego miasta oraz pobliskich Radzimowicach i Czarnowie. W XIX wieku i na początku XX wieku było to centrum przemysłu arsenowego w Europie [2, 3]. Obecnie w tych okolicach stężenie arsenu w wodach powierzchniowych i glebach znacznie przekracza stężenie tego pierwiastka w innych regionach kraju.

W artykule zebrano informacje dotyczące produkcji i wykorzystania arsenu i jego związków na przestrzeni lat oraz omówiono zagrożenia środowiska naturalnego stwarzane przez arsen pochodzący ze źródeł naturalnych i antropogenicznych.

## 1. WYSTĘPOWANIE ARSENU

Pod względem rozpowszechnienia arsen zajmuje dwudzieste miejsce w skorupie ziemskiej [4], a czternaste w wodach morskich [5]. Całkowita masa arsenu w skorupie ziemskiej wynosi ok.  $40 \times 10^{12}$  ton [6], a średnia zawartość tego pierwiastka podawana jest w zakresie 1,5–6 mg/kg [4, 5, 7–11].

Zawartość arsenu w geosferze uzależniona jest głównie od rodzaju występujących skał i warunków geochemicznych (Tabela 1). Szczególnie duże ilości arsenu występują w skałach osadowych, zwłaszcza w pokładach rud żelaza i manganu.

Tabela 1. Zawartość arsenu w skałach magmowych i osadowych [4]

Skała	zawartość [mg As/kg]	
	zakres	średnia
Skały magmowe		
ultrazasadowe	0,3–16	3,0
bazaltowe	0,06–113	2,0
andezytowe	0,5–5,8	2,0
granitowe	0,2–13,8	1,5
wulkaniczne	0,2–12,2	3,0
Skały osadowe		
wapień	0,1–20	1,7
piaskowce	0,6–120	2,0
łupki i gliny	0,3–490	14,5
fosforyty	0,4–188	22,6
osadowe rudy żelaza	1–2900	400
osadowe rudy manganu	do 1,5 %	–

Arsen wchodzi w skład ponad 200 minerałów z których najważniejszymi są siarczki typu  $M^{2+}AsS$  (gdzie  $M^{2+}$  to głównie  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) oraz arsenki [6]. Jako pierwiastek chalkofilny często towarzyszy złożom siarczokowym innych metali, przede wszystkim pirytom, chalkopirytom, galenie oraz blendzie cynkowej [5]. Ważniejsze minerały arsenu wyszczególniono w Tabeli 2. W Tabeli 3 przedstawiono podstawowe związki arsenu występujące w środowisku.

Tabela 2. Podstawowe minerały arsenu

Nazwa	Wzór	Literatura
Arsenopiryt	$FeAsS$	[5], [6], [8], [9], [15]
Lelingit	$FeAs_2$	[5], [9], [10], [15]
Orpiment	$As_2S_3$	[5], [9], [10], [15]
Realgar	$AsS$ , $As_4S_4$	[5], [6], [9], [10], [15]

Tabela 2. Ciąg dalszy

Realgar	AsS, As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	[5], [6], [9], [10], [15]
Chloantyt	NiAs <sub>2</sub>	[5], [9], [15]
Nikielin	NiAs	[5], [6], [9], [10], [15]
Smaltyn	CoAs <sub>2</sub>	[5], [15]
Kobaltyn	CoAsS	[5], [6], [9], [10], [15]
Gersdorfit	NiAsS	[9], [15]
Tenantyl	4Cu <sub>2</sub> SA <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	[5], [10], [15]
Proustyt	3Ag <sub>2</sub> SA <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	[5], [15]
Enargit	3Cu <sub>2</sub> SA <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	[5], [9], [10], [15]
Mimetyt	Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl	[6]
Seligmanit	PbCuAsS <sub>3</sub>	[5]
Arsenit	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[5]
Skorodyt	FeAsO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	[5]
Anabergit	Ni <sub>4</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O	[5]
Domeykit	Cu <sub>3</sub> As	[5]
Farmakosyderyt	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>7</sub> *5H <sub>2</sub> O	[5]
Sperylit	PtAs <sub>2</sub>	[9]

Tabela 3. Podstawowe związki arsenu występujące w środowisku

Nazwa	Wzór sumaryczny	Struktura
Tlenek arsenu (III), (arszenik, tritlenek arsenu)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Tlenek arsenu (V), (pentatlenek arsenu)	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Kwas arsenowy (III)	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	
Kwas arsenowy (V), (kwas ortoarsenowy)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	
Kwas metyloarsenowy(V), (MMAA)	CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>	a)
Kwas metyloarsenowy(III), (MMAA <sup>III</sup> )	CH <sub>3</sub> As(OH) <sub>2</sub>	
Kwas dimetyloarsenowy(V), (kwas kakodylowy, DMAA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)	b)
Kwas dimetyloarsenowy(III), (DMAA <sup>III</sup> )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsOH	
Tlenek trimetyloarsyny, (TMAO)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO	c)
Arsenowódór, (arsyna)	AsH <sub>3</sub>	





do wód gruntowych i powierzchniowych, a w wyniku procesów biochemicznych przekształcających nieorganiczne związki arsenu w lotne, metylowe pochodne, do atmosfery. Do powietrza przedostają się również nieorganiczne związki arsenu w postaci pyłów, powracających na powierzchnię Ziemi wraz z opadami atmosferycznymi oraz w postaci suchej depozycji. W niektórych rejonach świata arsen pochodzący ze źródeł naturalnych stanowi poważne zagrożenie toksykologiczne dla zamieszkujących je ludzi.

## 2.2. ANTROPOGENICZNE ŹRÓDŁA ARSENU

Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje antropogenicznych źródeł arsenu. Pierwszym, dominującym rodzajem jest uboczna emisja arsenu związana z wydobywaniem i hutnictwem rud metali nieżelaznych – głównie miedzi [10], a także emisja arsenu towarzysząca spalaniu paliw kopalnych (przede wszystkim węgla kamiennego i brunatnego) [7, 16]. Drugim jest produkcja metalicznego arsenu i związków arsenu oraz ich stosowanie, czemu towarzyszy celowe i niecelowe wprowadzanie tego pierwiastka do środowiska. Celowe ma miejsce w przypadku stosowania pochodnych arsenu np. jako agrochemikaliów, niecelowe natomiast związane jest z emisją towarzyszącą produkcji tych związków.

### 2.2.1. EMISJE ARSENU ZWIĄZANE Z PRZEROBEM I WYKORZYSTANIEM KOPALIN

#### Górnictwo i hutnictwo

Górnicza eksploatacja siarczkowych rud metali nieżelaznych oraz węgla kamiennego, powoduje uwalnianie do środowiska znacznych ilości arsenu. W warunkach naturalnych pierwiastek ten akumulowany jest w złożach minerałów siarczkowych i stopniowo uwalniany w procesach erozyjnych. Działalność górnicza procesy te znacznie przyspiesza wystawiając eksploatowane złoża i odpady kopalniane na działanie czynników atmosferycznych. Zdolność przechodzenia związków arsenu do roztworów wodnych uzależniona jest od pH środowiska. Piryt obecny w pokładach ulega utlenianiu, niekiedy wspomaganemu biologicznie, zakwaszając środowisko i przyczyniając się do wzbogacenia w arsen wód drenażowych i wód dołowych z kopalń [17, 18].

Tereny, na których obecnie lub w przeszłości miała miejsce działalność górnicza, charakteryzują się często podwyższoną zawartością arsenu w wodach gruntowych, powierzchniowych i glebach. W Korei Południowej, w pobliżu kopalni miedzi i wolframu, przerabiającej złoża chalkopiryty i wolframitu, stwierdzono stężenie arsenu w glebach przekraczające 9 g/kg, przy średnim stężeniu arsenu w bezpośred-

niej bliskości hałd górniczych ok. 2,5 g/kg [19]. W zachodniej części Hiszpanii, w okolicach funkcjonującej w latach 1940–1987 kopalni, zawartość arsenu w wodach powierzchniowych osiąga wartość 0,5 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w glebach zawartość arsenu przekracza 5 g/kg w promieniu do 50 metrów od hałd kopalnianych i dochodzi do 1 g/kg w promieniu 50–500 m [20]. Stężenie arsenu w glebach w okolicy dwóch dawnych kopalń antymonu w południowej Toskanii we Włoszech dochodzi do 2 g/kg [21]. Włoska rzeka Baccu Locci, na południu Sardynii, przepływająca w pobliżu czynnej w latach 1873–1965 kopalni ołowiu i arsenu zawiera do 0,72 mg As/dm<sup>3</sup> [22]. W dawnym górniczym regionie Portugalii, Castromil, w którym do 1940 roku wydobywano rudy złota, stężenie arsenu w glebach osiąga wartość 7 mg/kg, przy średniej zawartości wynoszącej 0,82 mg/kg [23]. Działalność kopalni rud złota i arsenu w Złotym Stoku oraz okolicznych Radzimowicach i Czarnowie przyczyniła się do zanieczyszczenia gleb w pobliżu kopalni oraz wzdłuż strumieni przepływających przez te tereny dochodzącego do 11,5 g/kg. Zawartość arsenu w odpadach kopalnianych przekracza 40 g/kg [2].

Ocenia się, że emisja arsenu do środowiska w następstwie procesów hutniczych wynosi około 62 tys. ton rocznie [10]. Prażenie rud metali nieżelaznych powoduje wprowadzanie arsenu bezpośrednio do atmosfery oraz powstawanie odpadów stałych zawierających arsen. W zależności od rodzaju stosowanej technologii od 40 do 85% obecnego w surowcu arsenu przechodzi w postaci As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do gazów prażalniczych, a od 7 do 25% do żużli [24]. Odpady stałe częściowo wykorzystywane są w budownictwie drogowym, a częściowo deponowane na składowiskach. Tritylenek arsenu emitowany do atmosfery przedostaje się wraz opadami atmosferycznymi do gleb oraz wód gruntowych i powierzchniowych [15].

W otoczeniu hut przerabiających rudy miedzi, ołowiu, cynku i złota często występuje podwyższona zawartość arsenu w glebie (dochodząca do 2,5 g/kg) oraz wodach podziemnych [14]. Zawartość arsenu w wodach gruntowych w okolicy dawnej huty cynku we Francji, zamkniętej w 1963 roku, przerabiającej głównie blendę cynkową, przekracza 3,5 mg/dm<sup>3</sup> [25]. Huta miedzi pracująca w latach 1884–1980 w Montanie, w Stanach Zjednoczonych, emitowała bardzo duże ilości arsenu; już po modernizacji i usprawnieniu procesów przetwórczych zanotowano w 1968 roku całkowitą emisję arsenu przekraczającą 2000 ton. Badania przeprowadzone w roku 1994 wykazały, że stężenie arsenu w glebach położonych w bezpośrednim sąsiedztwie huty dochodzi do 400 mg/kg [26]. W okolicy przemysłowego miasta Hettstedt, leżącego w byłej NRD, w którym przez kilkaset lat wydobywano i przerabiano rudy miedzi i ołowiu, stwierdzono znacznie podwyższone stężenia arsenu w glebie i powietrzu [27]. W funkcjonującej w północnej części Tajwanu w latach 1971–1981 hucie miedzi, gazy prażalnicze odprowadzane były do atmosfery poprzez kilkusetmetrowe, betonowe korytarze umiejscowione na stoku góry. Przeprowadzone ostatnio badania wykazały, że zawartość arsenu w nagromadzonych w nich odpadach stałych wynosi od 2 do 40% mas., a całkowita ilość tego pierwiastka ok. 700 ton [28].

## Spalanie paliw kopalnych

Znaczącym źródłem emisji arsenu do środowiska jest spalanie paliw kopalnych o wysokiej zawartości arsenu, głównie węgla kamiennego i brunatnego, w elektrowniach, elektrociepłowniach oraz w gospodarstwach domowych. W Stanach Zjednoczonych ok. 2% całkowitej ilości antropogenicznego arsenu wprowadzanego do środowiska pochodzi ze spalania paliw kopalnych [29]. Zawartość arsenu w węglu wynosi od 1–10 mg/kg do 1500 mg/kg w niektórych pokładach [14]. Spalanie węgla zawierającego arsen powoduje powstawanie  $As_2O_3$ , adsorbującego się na cząstkach lotnego popiołu [30]. W elektrowniach i elektrociepłowniach przemysłowych jest on w większości zatrzymywany przez urządzenia odpylające. Popiół ten częściowo wykorzystywany jest do produkcji betonu, wiążąc w ten sposób arsen i zapobiegając dalszemu jego przedostawaniu się do środowiska. Problem stanowi część popiołu trafiająca na składowiska, ze względu na ryzyko przedostawania się arsenu do wód gruntowych i gleb. Spalanie węgla w warunkach domowych przyczynia się bezpośrednio do skażenia lokalnego środowiska: powietrza, wód i gleb. Problem ten dotyczy w szczególności Chin, ze względu na powszechność wykorzystania w tym kraju węgla i jednocześnie wyższe od przeciętnych zawartości arsenu w jego pokładach. Przeprowadzone ostatnio badania wykazały, że stężenia arsenu w złożach węgla kamiennego znajdujących się w północnej, północno-wschodniej i wschodniej części Chin zawierają się w przedziale 50–150 mg/kg [31]. Od pięćdziesięciu lat około 75% zapotrzebowania energetycznego kraju pokrywają w Chinach elektrownie węglowe [32]. Ponadto, ze względu na dostępność węgla, jest on powszechnie stosowany do ogrzewania domów, zasilania kuchni węglowych, suszenia ziarna i płodów rolnych [33]. Mieszkańcy narażeni są na przyjmowanie znacznych dawek arsenu wraz z powietrzem, wodą i żywnością, skażoną opadającym popiołem. W wielu rejonach Chin znaczny odsetek populacji wykazuje objawy chronicznego zatrucia arsenem, często w postaci chorób nowotworowych [31, 32, 34]. Regionem najbardziej dotkniętym tym problemem jest prowincja Guizhou, na południowym zachodzie Chin, gdzie zawartość arsenu w złożach węgla kamiennego w lokalnych, niewielkich kopalniach dochodzi do 3,5% mas. [33].

Niezwykle wysokie stężenie arsenu w węglu kamiennym, dochodzące do 3,8 g/kg, średnio 0,8 g/kg, występuje również w zachodniej części Turcji. Jest to jednak problem lokalny dotyczący złóż węgla o szczególnie wysokiej zawartości siarki [35].

Problem wysokiej emisji arsenu w wyniku spalania węgla brunatnego występował do niedawna w Czechosłowacji. Od 1953 roku funkcjonowała w tym kraju elektrownia spalająca węgiel brunatny, pochodzący z krajowych pokładów, zawierający do 1 g As/kg węgla. Niska początkowo sprawność urządzeń odpylających elektrowni przyczyniła się do emisji znacznych ilości arsenu i w efekcie skażenia lokalnego środowiska. W 1962 roku stężenie arsenu w gazach odlotowych wynosiło 10–70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , w ściekach ok. 2,5 mg/kg, a w lokalnych źródłach wody pitnej przekraczało 60  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W wyniku prac modernizacyjnych i poprawy sprawności elektrowni całkowita emi-

sja arsenu zmniejszyła się z 224,2 ton w roku 1971 do 4 ton w roku 1991. Ilość spalanego węgla brunatnego zmniejszyła się w tym samym czasie tylko o 21% [36].

## 2.2.2. PRODUKCJA I ZASTOSOWANIA ARSENU ORAZ JEGO ZWIĄZKÓW

### Produkcja arsenu i jego związków

Na rynkach światowych arsen występuje w czterech postaciach [9], jako:

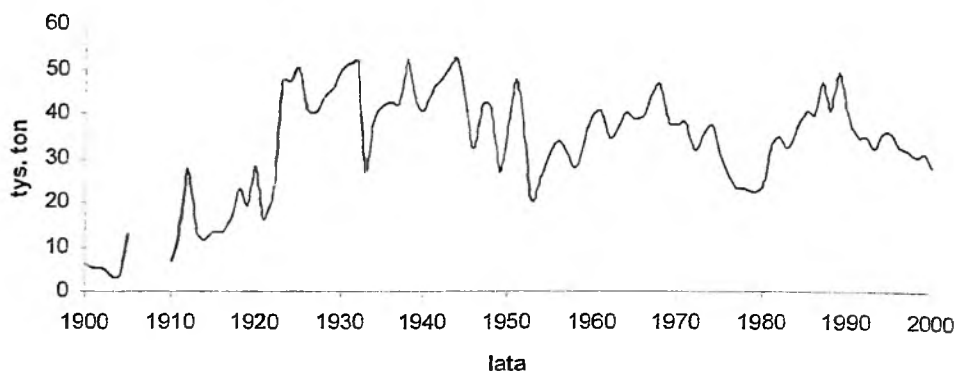
- metal o czystości ok. 99%,
- metal o wysokiej czystości > 99,999%,
- $\text{As}_2\text{O}_3$  surowy (95%),
- $\text{As}_2\text{O}_3$  rafinowany (> 99%).

Metaliczny arsen otrzymuje się poprzez prażenie arsenopiryту lub leingitu bez dostępu powietrza w temperaturze 650–700°C. Arsen sublimuje w tych warunkach, a powstałe pary metalu poddaje się kondensacji. Możliwa jest również redukcja  $\text{As}_2\text{O}_3$  prowadzona przy użyciu węgla drzewnego lub tlenku węgla [9].

Zapotrzebowanie na arsen metaliczny jest niewielkie. Światowa produkcja arsenu w 2002 roku wyniosła ok. 35 000 ton w przeliczeniu na  $\text{As}_2\text{O}_3$  [37], z czego jedynie ok. 3% stanowił czysty metal. Proporcja ta jest stała od kilkudziesięciu lat.

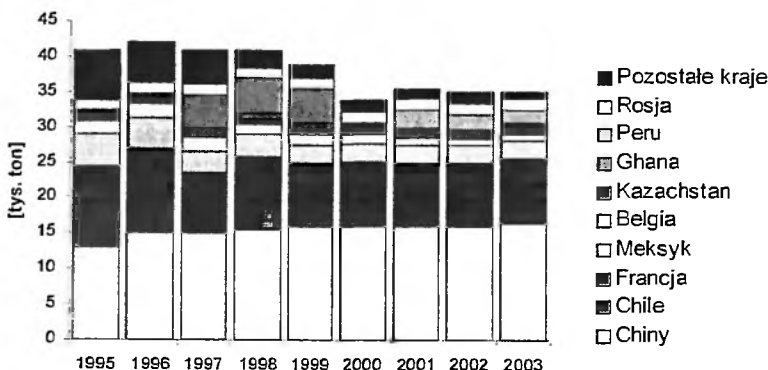
Arsen w postaci metalicznej stosowany jest jako składnik stopów ołowiu i miedzi. Niewielki dodatek arsenu do ołowiu, rzędu 0,5–2%, poprawia sferyczność amunicji ołowianej; stopy łożyskowe zawierające ołów z dodatkiem 0,1–3% arsenu wykazują bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną, zwłaszcza w wysokich temperaturach; ołów zawierający niewielką domieszkę arsenu wykorzystywany jest również do produkcji akumulatorów ołowiowych. Dodatek arsenu do miedzi w ilości 0,02–0,5% poprawia jej odporność na korozję i podwyższa temperaturę rekrytalizacji. Wprowadzenie arsenu do mosiądzu zapobiega jego odcynkowaniu, czyli tzw. selektywnej korozji. Arsen o wysokiej czystości znajduje zastosowanie w produkcji półprzewodnikowego arsenku galu, stosowanego w elektronice [8, 9, 15].

Najważniejszym związkiem arsenu jest tritlenek (arszenik), stanowiący surowiec do otrzymywania pozostałych związków tego pierwiastka. Głównym źródłem pozyskiwania  $\text{As}_2\text{O}_3$  jest hutnictwo metali nieżelaznych, przede wszystkim miedzi oraz w mniejszym stopniu ołowiu, kobaltu, srebra i złota [9, 13]. Bezpośrednie otrzymywanie arsenu z jego minerałów ma obecnie niewielkie znaczenie [9]. Podczas przerobu rud metali nieżelaznych otrzymuje się jako produkt uboczny  $\text{As}_2\text{O}_3$  w ilościach pokrywających większość światowego zapotrzebowania. Całkowite zasoby arsenu występujące w rudach miedzi i ołowiu szacuje się na około 11 mln ton [38]. Rysunek 1 przedstawia światową produkcję arsenu w XX wieku.



Rysunek 1. Światowa produkcja arsenu w XX wieku (w przeliczeniu na  $As_2O_3$ ) [39]

Największymi producentami  $As_2O_3$  są Chiny, wytwarzające prawie połowę światowej produkcji oraz Chile mające ok. 25% udział w światowej podaży arszeniku. Przez kilka lat znaczne ilości arszeniku wytwarzane były w Ghanie, co związane było z produkcją złota w tym kraju, jednak w ostatnich latach brak jest danych dotyczących aktualnej produkcji (Rys. 2).



Rysunek 2. Produkcja  $As_2O_3$  w wybranych krajach w latach 1995–2003 [38, 40–46]

## Zastosowanie związków arsenu

### Medycyna

Medyczne zastosowania związków arsenu sięgają czasów starożytnych, kiedy przeciwko chorobom płuc, skóry czy astmie stosowano mieszaniny zawierające orpiment i realgar [8]. W czasach późniejszych arsen i jego związki odgrywały w lecznic-

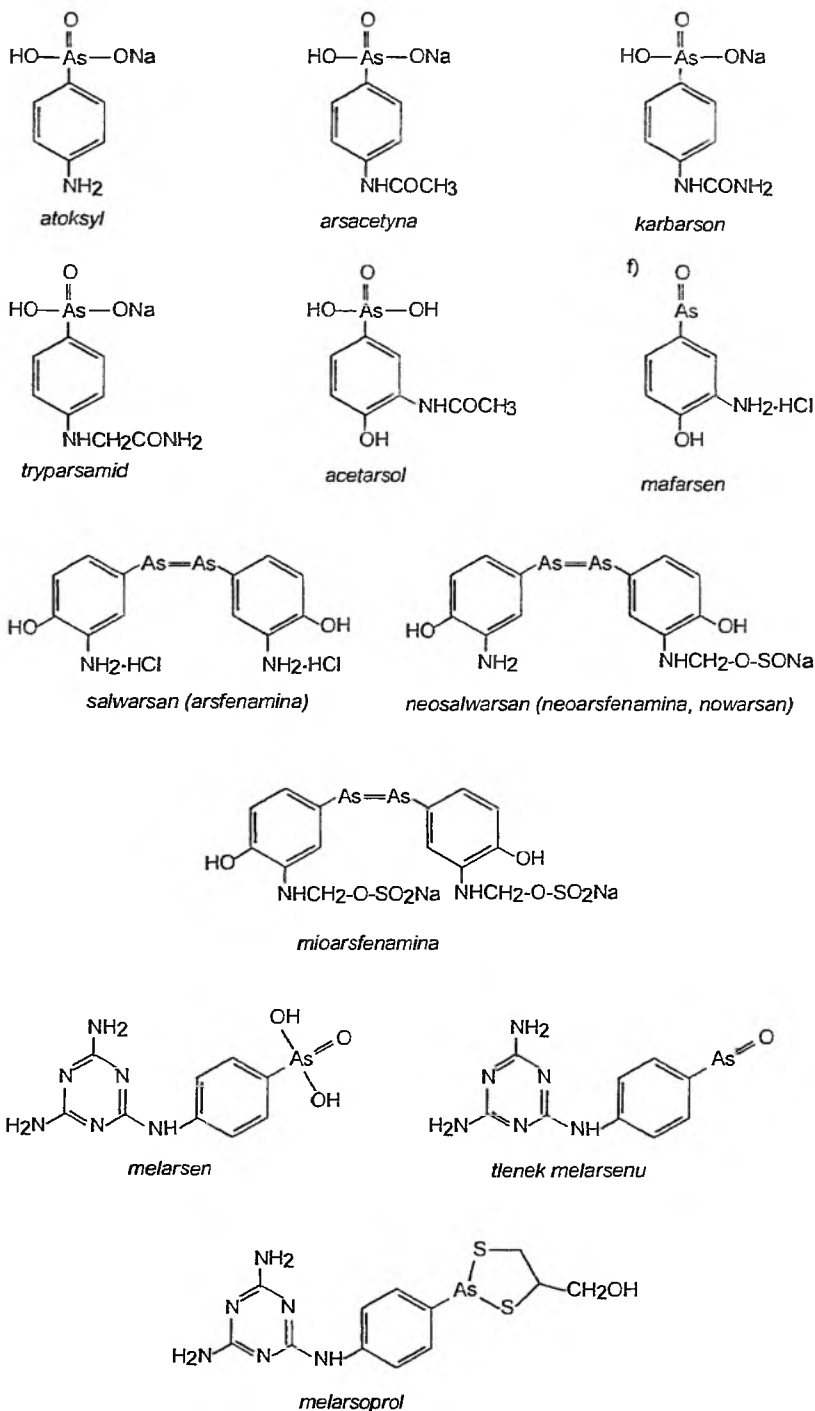
twie coraz większą rolę, stając się w XVIII i XIX wieku podstawą farmakologii [47]. Arsenoterapia znajdowała wówczas zastosowanie w leczeniu większości chorób [8]. Preparaty arsenowe stosowano w postaci past, roztworów, pigułek, zastrzyków podskórnych i dożylnych, a także wdychano ich pary [47]. Najbardziej znane leki z tego okresu to roztwór Donovana (roztwór jodku arsenu i rtęci), roztwór Valagina (roztwór trichloroku arsenu) oraz azjatyckie pigułki (mieszanina arseniku i czarnego pieprzu). Preparaty te stosowano jako lekarstwa przeciwko reumatyzmowi, zapaleniu stawów, astmie, malarii, gruźlicy i cukrzycy [4, 5, 8, 10]. Kwas arsenowy(III) stosowano przeciw nadciśnieniu, wrzodom żołądka, zgadze i chorobom reumatycznym [48]. Podstawowym i najpowszechniej stosowanym lekiem był tzw. roztwór Fowlera, wodny roztwór wodorowęglanu potasu zawierający 1% arseniku [49]. Preparat ten opracowano na początku XVIII wieku i stosowano w leczeniu m.in. astmy, egzemy i łuszczycy aż do przełomu XIX i XX w [48]. W XIX wieku rozpoczęto stosowanie roztworu Fowlera przeciwko białaczce i aż do wprowadzenia radioterapii w latach 30. ubiegłego wieku był to podstawowy rodzaj terapii stosowanej przy tym schorzeniu [50].

Na przełomie XIX i XX wieku związki arsenoorganiczne stopniowo zaczęły wypierać stosowane wcześniej połączenia nieorganiczne. Jakkolwiek wszystkie związki zawierające arsen w cząsteczce są truciznami protoplazmatycznymi (wykazują dużą toksyczność w stosunku do pierwotniaków i bakterii) to związki organiczne są znacznie mniej szkodliwe dla ludzi niż związki nieorganiczne [49, 51]. Właściwości chemoterapeutyczne posiadają głównie aromatyczne związki arsenu, chociaż związek alifatyczny – kakodylan sodu stosowany był pod koniec ubiegłego wieku w leczeniu pelagry i malarii [8].

W I połowie XX wieku zsyntezowano i przebadano pod kątem zastosowań medycznych około 12 tys. aromatycznych związków arsenu [52]. Tworzą one dwa szeregi związków: jednopierścieniowe, przeważnie zawierające w cząsteczce  $As(V)$ , oraz dwupierścieniowe, w których arsen najczęściej występuje na +3 stopniu utlenienia. Większość leków arsenoorganicznych znalazło zastosowanie w leczeniu kiły, trypanosomiaz i czerwonki. Pierwszym był zsyntezowany w 1860 roku atoksyl (Rys. 3) stosowany między innymi w leczeniu śpiączki afrykańskiej [51].

Ze względu na wysoką toksyczność stosowany był krótko. W kolejnych latach opracowano pochodne atoksylu, m.in. arsacetynę, karbarson, tryparsamid a następnie acetarsol i mafarsen.

Poszukiwania mniej toksycznych związków o podobnych właściwościach leczniczych, doprowadziły do odkrycia w 1907 roku przez Paula Ehrlicha salwarsanu [53]. Związek ten był pierwszym skutecznym lekiem przeciwko kile, stosowanym aż do lat czterdziestych, kiedy to zastąpiony został przez penicylinę [15]. W sporadycznych przypadkach stosowany jest współcześnie w leczeniu śpiączki afrykańskiej [47]. W rezultacie prac nad poprawą własności użytkowych salwarsanu (rozpuszczalności, odczynu w roztworze) opracowano salwarsan-natrium, mioarsfenaminę, a ostatecznie neosalwarsan [51, 53].



Rysunek 3. Związki arsenu wykorzystywane w leczeniu

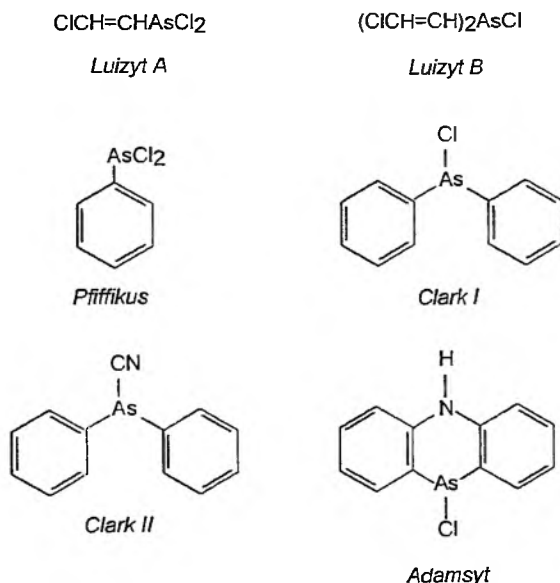


W 1938 roku zsyntezowano melarsen, skuteczny lek przeciwko śpiączce afrykańskiej, rok później tlenek melarsenu, a pod koniec lat czterdziestych melarsoprol, będący produktem kondensacji tlenku melarsenu z dimerkaprolem. Melarsoprol stosowany jest do dzisiaj jako jeden z podstawowych leków w terapii śpiączki afrykańskiej [15, 50, 52, 54].

W XX wieku, głównie ze względu na nasilające się obawy związane z kancerogennymi właściwościami związków arsenu, prawie całkowicie zaprzestano ich stosowania w medycynie [48]. Pod koniec ubiegłego wieku leki oparte na związkach arsenu, z wyjątkiem melarsoprolu i acetarsolu, wyszły praktycznie całkowicie z użycia [47, 55]. W ostatnich latach obserwuje się ponowny wzrost zainteresowania arsenem, głównie tritlenkiem arsenu, w terapii antynowotworowej, w tym przede wszystkim w leczeniu ostrej białaczki promielocytowej [56–61].

### Środki bojowe

Z racji swych toksycznych właściwości związki arsenu używane były od dawna jako środki bojowe. Podczas I wojny światowej po raz pierwszy na dużą skalę wykorzystano broń chemiczną, w tym związki arsenu, jako bojowe środki parzące i drażniące (Rys. 4).



Rysunek 4. Arsenoorganiczne środki bojowe

Luizyt, znany arsenoorganiczny środek bojowy z tego okresu, powodował oparzenia i trudno gojące się rany [4, 8, 10]. Jako środki drażniące stosowano etylodii-

chloroarsynę, metyldichloroarsynę, fenyldichloroarsynę (Pfiffikus), difenylochlo-roarsynę (Clark I) i difenylocyjanoarsynę (Clark II) [4, 62–64]. Dwa ostatnie związki należą do grupy sternitów, bojowych środków chemicznych, do których zalicza się również adamsyt (difenylodiminochloroarsyna), zastosowany po raz pierwszy w 1935 roku, wykorzystywany także podczas wojny wietnamskiej [62, 64, 65]. Sternity są substancjami stałymi, stosowanymi na polu walki w postaci aerozoli, powodującymi podrażnienie górnych dróg oddechowych i oczu. W czasie II wojny światowej sternity często były wykorzystywane w działaniach wojennych, niekiedy w postaci tzw. *arsine oil*, będącego mieszaniną chlorku arsenu(III), fenyldichloroarsyny, difenylochlo-roarsyny i trifenyloarsyny [66].

Związki arsenu działające drażniąco na skórę, oczy i układ oddechowy, ale o ograniczonej szkodliwości, stosowane są obecnie jako tzw. gazy łzawiące [4, 8]. Dane dotyczące obecnej produkcji i zastosowania tego rodzaju związków nie są dostępne.

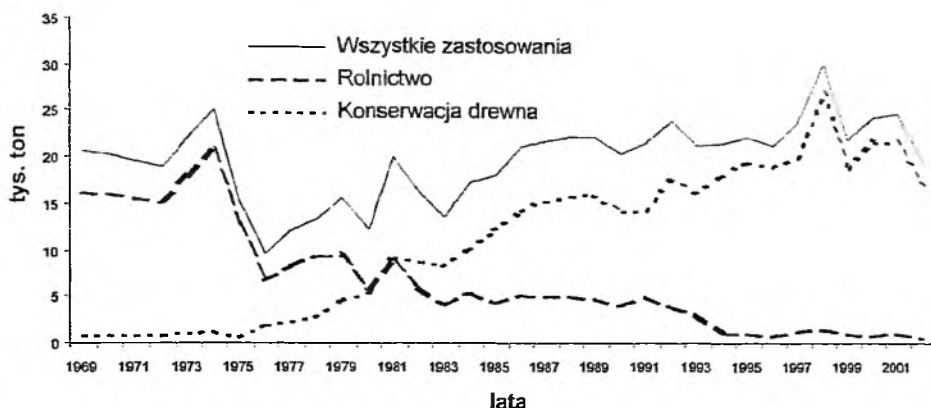
W wyniku produkcji i stosowania związków arsenu jako środków bojowych wprowadzono do środowiska znaczne ilości tego pierwiastka [67]. W jednej z największych niemieckich baz wojskowych z czasów II wojny światowej przechowywano ok. 3000 ton bojowych środków chemicznych, głównie sternitów. Po zakończeniu wojny baza została zniszczona, a chemikalia spalone. Przeprowadzone niedawno badania wykazały podwyższone stężenia organicznych związków arsenu w okolicznych glebach i wodach podziemnych [68]. Średnie stężenie arsenu w glebach na terenie dawnej bazy wynosi 0,84 g As/kg, lokalnie osiągając nawet do 250 g As/kg [63].

Szacuje się, że na świecie zmagazynowane jest ok. 100 tys. ton chemicznych środków bojowych. Najwięcej na terytorium Rosji i USA. Zgodnie z Konwencją o Zakazie Broni Chemicznej, nie wolno ani używać ani produkować tego rodzaju broni, a jej zapasy należy likwidować. Na listach najbardziej toksycznych i niebezpiecznych zakazanych środków bojowych są właśnie związki arsenu, m.in. luizyt. Jego unieszkodliwienie nastęrcza wiele problemów z uwagi na obecność arsenu w cząsteczce, który pozostaje w odpadach mimo rozkładu związku, np. w wyniku spalania. Problem unieszkodliwienia zmagazynowanych w Rosji zapasów broni chemicznej stał się niedawno przedmiotem zainteresowania naukowców z Politechniki Wrocławskiej. Zespół prof. Stanisława Witka opracował bezpieczny sposób wyizolowania arsenu w formie związku o niewielkiej toksyczności, mogącego stanowić surowiec do produkcji arsenu metalicznego.

## Rolnictwo

Od końca XIX wieku nieorganiczne związki arsenu stosowane były powszechnie jako pestycydy, w tym głównie jako insektycydy i herbicydy. Pierwszymi wykorzystywanymi w rolnictwie związkami arsenu były: zieleń paryska (1867 r.), arsenian(V) ołowiu (1892 r.) i arsenian(V) wapnia (1906 r.) [8]. W kolejnych latach

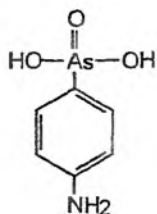
wprowadzono arsenian(V) magnezu, acetyloarsenian miedzi, kwas arsenowy, arsenian(III) sodu [4, 15]. Od początku stosowaniu tych środków towarzyszyły wątpliwości związane z ich negatywnym oddziaływaniem na środowisko naturalne. Mimo to ilość stosowanych jako insektycydy arsenianów ołowiu i wapnia zwiększyła się w USA w latach 1919–1944 z 6,8 do 76 tys. ton. W pierwszej połowie XX wieku produkcja opartych na arsenie agrochemikaliów systematycznie zwiększała się, osiągając maksimum w 1944 roku. Ponad 90% światowej produkcji arsenu zużywano wówczas w rolnictwie (Rys. 5).



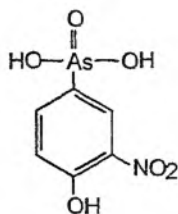
Rysunek 5. Zastosowanie arsenu w USA w latach 1969–2002 [13, 37, 70-77]

Po II Wojnie Światowej opracowanie organicznych agrochemikaliów spowodowało stopniowy spadek produkcji nieorganicznych związków arsenu, chociaż do końca lat sześćdziesiątych utrzymywała się ona na znaczącym poziomie [13]. Pod koniec lat siedemdziesiątych wzrosło zainteresowanie organicznymi związkami arsenu, przede wszystkim solami sodowymi kwasów metyloarsenowego i dimetyloarsenowego oraz samym kwasem kakodylowym, stosowanymi głównie jako herbicydy. W czasie wojny wietnamskiej kwas kakodylowy (tzw. Agent Blue) stosowany był jako silny herbicyd do niszczenia roślinności [4]. Obecnie stosuje się w rolnictwie praktycznie wyłącznie organiczne związki arsenu [9, 13]. Na początku lat dziewięćdziesiątych producenci nieorganicznych agrochemikaliów zawierających arsen dobrowolnie zakończyli wytwarzanie tych środków [15]. W roku 1995 w USA na cele rolnicze zużyto nie więcej niż 4 tys. ton soli sodowej kwasu metyloarsenowego, co uplasowało ten związek na 21 miejscu najpowszechniej stosowanych pestycydów w tym kraju.

Niektóre organiczne związki arsenu, przede wszystkim kwas 4-hydrokso-3-nitrofenyloarsenowy(V) oraz kwas arsanilowy, stosowane są obecnie jako dodatki do paszy dla drobiu oraz trzody chlewnej, mające poprawiać efektywność żywienia i zapobiegać chorobom (Rys. 6) [5, 9, 15]. Związki te nie są przy tym akumulowane w tkankach zwierzęcych [69].



kwas arsenilowy



kwas 4-hydroksy-3-nitrofenyloarsenowy(V)

Rysunek 6. Dodatki do pasz dla zwierząt zawierające w cząsteczce arsen

W obecnej chwili wykorzystanie arsenu do celów rolniczych zmniejszyło się znacząco i stanowi nie więcej niż kilkanaście procent wszystkich zastosowań.

### Impregnacja drewna

W ostatnich latach większość światowej produkcji arsenu przeznaczano do otrzymywania arsenianu miedziowo-chromowego (CCA – *Chromated Copper Arsenate*) – środka konserwującego drewno. W Stanach Zjednoczonych 90% zużycia arsenu, stanowiącego jednocześnie ok. 66% światowej produkcji, związane było do niedawna z otrzymywaniem CCA (Rys. 5). Arsenian miedziowo-chromowy jest mieszaniną związków arsenu, miedzi i chromu w odpowiednich proporcjach. Istnieją trzy podstawowe rodzaje CCA – A, B i C [78]. Jako składniki wnoszące arsen najczęściej stosuje się:  $H_3AsO_4$ ,  $As_2O_5$  i  $Na_2HAsO_4$  [15]. Pierwszy typ arsenianu miedziowo-chromowego (CCA-A) opracowany został w 1933 roku [79] i stosowany był w procesie konserwacji drewna od roku 1938. Obecnie stosowany jest praktycznie wyłącznie CCA-C, opracowany w 1968 roku, będący mieszaniną  $As_2O_5$  (34%),  $CrO_3$  (47,5%) i  $CuO$  (18,5%) [80]. Do połowy lat siedemdziesiątych znaczenie arsenianu miedziowo-chromowego było niewielkie, podstawowymi środkami stosowanymi do konserwacji drewna były związki organiczne: kreozot, smoła węglowa i pentachlorofenol [4, 78]. W niewielkim stopniu wykorzystywane były inne preparaty zawierające arsen, jak sól Wolmana mająca w swym składzie 25% arsenianu(III) sodu czy amoniakalny roztwór arsenianu(V) miedzi lub arsenianu(V) miedziowo-cynkowego [4, 13, 14, 78]. Dopiero na przełomie lat 70. i 80. wzrost zainteresowania nieorganicznymi związkami arsenu w przemyśle drzewnym przyczynił się do wyparcia w krótkim czasie innych środków konserwujących przez arsenian miedziowo-chromowy.

Preparat ten zabezpiecza impregnowane drewno przed grzybami, mikroorganizmami i insektami, dla których stanowi ono pożywienie. Zabezpieczony w ten sposób surowiec stosuje się do wytwarzania ogrodzeń, pomostów, wyposażenia placów zabaw i innych zewnętrznych konstrukcji drewnianych [15, 80]. Impregnację prowadzi się metodą ciśnieniową.

Ze względu na możliwość przenikania arsenu i chromu z drewna impregnowanego arsenianem miedziowo-chromowym do środowiska i akumulacji w organizmach żywych [78], od 1994 roku stopniowo wprowadzano restrykcje dotyczące stosowania tego środka [37]. W efekcie zmniejszyło się światowe zapotrzebowania na arsen. W lutym 2002 roku producenci impregnowanego drewna i arsenianu miedziowo-chromowego w USA, zawarli porozumienie na mocy którego zobowiązali się do wycofania CCA z konserwacji drewna przeznaczonego dla indywidualnych odbiorców do końca 2003 roku [37, 81]. Alternatywą dla arsenianu miedziowo-chromowego może być przede wszystkim impregnat oparty na bazie czwartorzędowych soli amoniowych i związków miedzi(II) (ACQ – *Alcaline Copper Quaternary*), charakteryzujący się równie wysoką skutecznością przy znacznie mniejszej toksyczności [81].

### Inne zastosowania

Arszenik stosowany jest w przemyśle szklarskim jako czynnik klarujący i odbarwiający [9, 10]. W procesie wytopu szkła utlenia się on początkowo do  $As_2O_5$ , który w temperaturze powyżej  $1300^\circ C$  rozkłada się z wydzieleniem tlenu będącego właściwym czynnikiem klarującym masę szklaną. Związki arsenu wykorzystywane są w niewielkim stopniu do produkcji katalizatorów. W przeszłości związki tego pierwiastka wykorzystywane były również w garbarstwie oraz do produkcji pigmentów, między innymi zieleni paryskiej (szwajnfurckiej)  $Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$  i zieleni szwedzkiej (Scheelego), będącej mieszaniną arsenianu(III) miedzi  $Cu_3(AsO_3)_2$  i zasadowego węglanu miedzi [10, 82]. Zarówno zielen szwedzka jak i paryska stosowane były również jako insektycydy [65, 82].

Tabela 4. Zastosowania najważniejszych związków arsenu

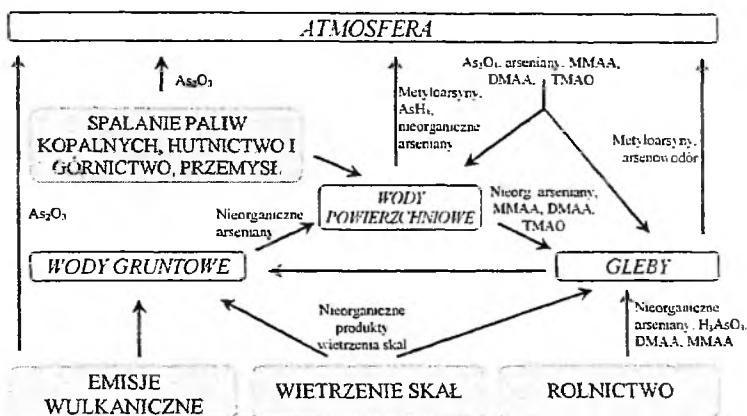
Nazwa	Zastosowania
Chłorek arsenu(III)	Środek bojowy, środek leczniczy
Tlenek arsenu(III), arsenik	Środek leczniczy, surowiec przemysłu szklarskiego, herbicyd, insektycyd, rodentycyd
Kwas arsenowy(III)	Środek leczniczy, herbicyd, insektycyd, rodentycyd
Kwas arsenowy(V)	Herbicyd, insektycyd, rodentycyd
Arsenian(V) sodu	Środek leczniczy (choroby skóry), pestycyd, herbicyd, insektycyd
Zielen paryska arseniano(III)octan miedzi(II)	Pigment, insektycyd
Arsenian(V) ołowiu	Herbicyd, insektycyd, rodentycyd
Arsenian(V) wapnia	Herbicyd, insektycyd, rodentycyd, moluskocyd
Arsenian(V) miedzi	Herbicyd, insektycyd, rodentycyd, impregnat drewna
Arsenian(V) magnezu	Herbicyd, insektycyd, rodentycyd

Tabela 4. Ciąg dalszy

Arsenian(III) sodu	Składnik kąpieli odkazających dla zwierząt. impregnat do drewna, herbicyd, insektycyd, rodentycyd, fungicyd
Pentatlenek arsenu	Impregnat do drewna (składnik CCA), fungicyd, insektycyd, rodentycyd, herbicyd
Arsenian(III) miedzi (zieleń szwedzka)	Pigment, herbicyd, insektycyd, rodentycyd
Atoksyl 4-aminofenylarsenian(V) sodu	Chemoterapeutyk
Salwarsan (arsfenamina) Chlorowodorek 3,3'-diamino-4,4'-dihydroksyarsenobenzen	Chemoterapeutyk
Mioarsfenamina (miosalwarsan) 3,3'-diamino-4,4'-dihydroksyarsenobenzeno- <i>N,N'</i> -dimetylenosiarczan(IV) sodu	Chemoterapeutyk
Neosalwarsan, nowarsan, neoarsfenamina 3,3'-diamino-4,4'-dihydroksyarsenobenzeno- <i>N</i> -metylenosulfoksyfan sodu	Chemoterapeutyk
Karbarson, kwas <i>p</i> -karbamidofenylarsenowy(V)	Chemoterapeutyk
Tryparsamid, <i>N</i> -fenyloglikokoloamido-arsenian(V) sodu	Chemoterapeutyk
Acetarsol, kwas 3-acetyloamino-4-hydroksyfenylarsenowy(V)	Chemoterapeutyk
Mafarsen, chlorowodorek tlenu 3-amino-4-hydroksy-fenylarsenowego(III)	Chemoterapeutyk
Melarsen kwas 4-melamino-fenylarsenowy(V)	Chemoterapeutyk
Tlenek melarsenu	Chemoterapeutyk
Melarsoprol Produkt kondensacji tlenu melarsenu z dimerkaprolem	Chemoterapeutyk
Luizyt A 2-chlorowinylochloroarsyna	Środek bojowy parzący
Luizyt B 2,2'-dichlorodiwinylochloroarsyna	Środek bojowy parzący
Metylodichloroarsyna	Środek bojowy drażniący
Etylodichloroarsyna	Środek bojowy drażniący
Fenylodichloroarsyna (Pffifikus)	Środek bojowy drażniący (sternit)
Difenylodichloroarsyna (Clark I)	Środek bojowy drażniący (sternit)
Difenylocyjanoarsyna (Clark II)	Środek bojowy drażniący (sternit)
Adamsyt Chlorek fenarsazyny, difenylaiminodichloroarsyna,	Środek bojowy drażniący (sternit)
Trifenylarsyna	Środek bojowy
Kwas dimetyloarsenowy(V), kwas kakodylowy	Herbicyd, (Agent Blue)

Stosowanie barwników zawierających arsen do produkcji tapet miało w przeszłości nieoczekiwanie negatywne następstwa, ponieważ niektóre grzyby i pleśnie pokrywające wilgotne ściany mają zdolność przekształcania nietlotnych związków arsenu w lotne metyloarsyny – związki arsenu znacznie bardziej toksyczne niż arsenik, co było przyczyną wielu zatruć [7, 83]. W Tabeli 4 przedstawione są zastosowania wybranych związków arsenu.

### 3. OBIEG ARSENU W ŚRODOWISKU

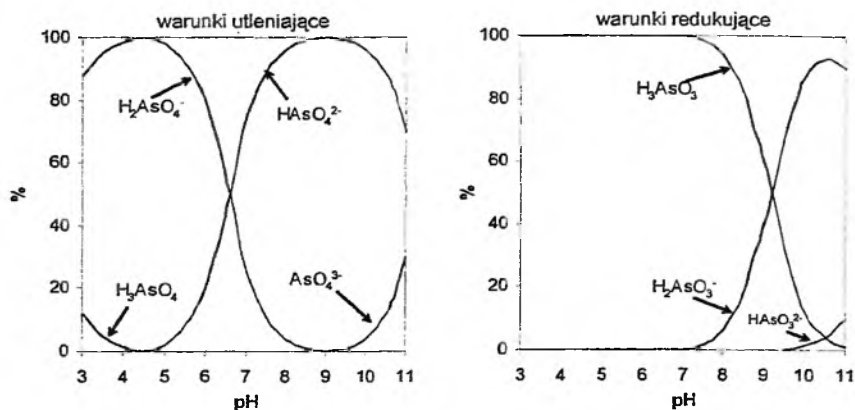


Rysunek 7. Obieg arsenu w środowisku

#### 3.1. WODA

W wodach arsen występuje prawie wyłącznie w postaci związków nieorganicznych. W warunkach panujących w wodach naturalnych arsen występuje przede wszystkim jako As(III) i As(V), rzadziej jako  $As^0$  i  $As^{3-}$ . Podstawową formą arsenu w wodzie są arseniany [5]. Głównymi czynnikami decydującymi o formie nieorganicznych związków arsenu jest pH wody (Rys. 8) i potencjał utleniająco-redukujący. W warunkach utleniających i przy pH najczęściej spotykanym w wodach otwartych, formą dominującą są aniony  $H_2AsO_4^-$  i  $HAAsO_4^{3-}$ . W warunkach redukujących poniżej pH 9,2 podstawową formą arsenu jest niezdysoncjowany kwas arsenowy (III). W wodach powierzchniowych przeważają arseniany (V), stosunek As(V) do As(III) wynosi zazwyczaj od 10 do 100 [16].

Związki organiczne mogą tworzyć się w wyniku przemian biochemicznych lub też wprowadzane są jako składniki ścieków. Stężenie organicznych form arsenu jest zwykle niewielkie, jedynie w wodach morskich udział ich staje się znaczący.



Rysunek 8. Formy występowania arsenianów III i V w zależności od pH wody

W wodzie arsen ulega różnorodnym i złożonym przemianom chemicznym i fizycznym: utlenianiu, redukcji, biologicznej metylacji/demetylacji a także wytrącaniu i adsorpcji [83, 84]. Głównymi czynnikami wpływającymi na kierunek i szybkość przemian jest pH i potencjał redoks wody, stężenie żelaza i siarczków, temperatura, zasolenie, występujące organizmy żywe [15]. W przypadku rzek istotne znaczenie ma również ilość zawieszin, a także sezonowe zmiany natężenia przepływu wody. W przypadku dużej zawartości siarczków w wodzie, powstać mogą znaczące ilości rozpuszczalnych siarczków arsenu [16]. Kwaśne, redukujące warunki sprzyjają natomiast wytrącaniu orpimentu i realgaru wraz ze współtrącaniem arsenu [7].

Niektóre bakterie mają zdolność wymiany grupy hydroksylowej w nieorganicznych związkach arsenu na grupę metylową, w efekcie czego w wodach naturalnych występować może kwas metyloarsenowy (V) i dimetyloarsenowy (V). W warunkach beztlenowych pochodne te przekształcane mogą być następnie przez bakterie, grzyby i pleśnie w lotne związki: arsenowódór i metyloarsyny. Po przedostaniu się do atmosfery związki te są szybko utleniane [7, 10, 83].

Stężenie arsenu w wodach rzecznych uzależnione jest od wielu czynników i mieści się w zakresie od 0,1 do ponad 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Przeciętna zawartość arsenu w rzekach na obszarach niezanieczyszczonych nie przekracza 1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Wzrost stężenia arsenu najczęściej powodowany jest częściowym zasilaniem rzeki ze źródeł geotermalnych lub gruntowych oraz wprowadzaniem ścieków przemysłowych [16]. Szczególnie duży ładunek arsenu mogą posiadać wody geotermalne. Geotermalne źródło zasilające rzekę Rio Loa w Chile zawiera do 27 mg As/ $\text{dm}^3$ , zwiększając stężenie tego pierwiastka w rzece do 1,4 mg/ $\text{dm}^3$  [85]. Stężenie arsenu w rzece Madison, w USA, osiąga 0,37 mg/ $\text{dm}^3$ , co jest efektem częściowego zasilania rzeki wodami geotermalnymi z parku Yellowstone zawierającymi 0,9–3,5 mg As/ $\text{dm}^3$  [15, 16]. Działalność górnicza przyczynia się często do podniesienia zawartości arsenu w okolicznych rzekach do poziomu kilkuset  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [20, 22]. W wodzie rzecznej stężenie arsenu dość szybko maleje wraz ze wzrostem odległości od miejsca wprowadzania



dotkowego ładunku tego pierwiastka, co związane jest z procesami adsorpcji związków arsenu na osadach dennych i zawiesinach. Arsen w warunkach najczęściej występujących w wodach otwartych (warunki utleniające, pH obojętne lub lekko kwaśne) występuje w formie arsenianów(V), łatwo ulegających adsorpcji, szczególnie na tlenkach i wodorotlenkach żelaza i manganu oraz substancjach ilastych.

W przypadku wody rzecznej istotne jest również zjawisko okresowych zmian stężenia arsenu, związanych z porą dnia lub roku. W zależności od pory dnia i natężenia procesów fotosyntezy zmienia się pH wody pociągając za sobą zmiany rozpuszczalności związków arsenu [15]. W nowozelandzkiej rzece Waikato stwierdzono znaczne zmiany stężenia arsenu w zależności od pory roku. W miesiącach zimowych zawartość arsenu wynosi poniżej  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przekraczając w okresie lata  $60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [86]. Przyczyną tego jest zmiana aktywności biologicznej bakterii redukującej As(V) do As(III). W miesiącach letnich wraz ze wzrostem jej aktywności zwiększała się ilość arsenianów(III), mających znacznie mniejszą zdolność ulegania procesom adsorpcji, co powodowało zwiększanie ilości rozpuszczonego arsenu. Z kolei w wspomnianej rzece Madison stwierdzono sezonowe zmiany stężenia arsenu spowodowane zmianami natężenia przepływu rzeki. W okresach letnich, kiedy poziom wody obniżał się znacznie, udział źródeł geotermalnych o dużym stężeniu arsenu zwiększał się w całkowitym bilansie wodnym rzeki zwiększając jednocześnie całkowity ładunek arsenu [16].

Stężenie arsenu w wodach morskich wynosi  $1,5\text{--}2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [7, 16]. Całkowita zawartość arsenu w oceanach szacowana jest na ok. 3,7 mld ton [10]. Stosunek As(V) do As(III) w wodzie morskiej mieści się w zakresie od 0,1:1 do 10:1 [5]. Ze względu na podobieństwo arsenianów(V) do fosforanów(V), znaczna ich część jest zużywana przez fitoplankton i przekształcana w arseniany(III) oraz pochodne organiczne [87]. W efekcie około 10% arsenu w strefie przypowierzchniowej występuje w formie organicznej, głównie pochodnych kwasu metyloarsenowego i dimetyloarsenowego, soli tetrametyloarsoniowych oraz arsenocholiny i arsenobetainy.

Podobnie jak w przypadku rzek, możliwe są sezonowe zmiany stężenia arsenu w wodach morskich. Badania wód Morza Północnego, wykazały że w okresach zimowych arsen w wodach przybrzeżnych występuje przede wszystkim w postaci arsenianów(V), natomiast w okresie letnim przeważają arseniany(III) i pochodne metylowe. Związane jest to ze zmianami aktywności biologicznej fitoplanktonu [87, 88].

Największą różnorodność pod względem zawartości arsenu wykazują wody gruntowe. Stężenie tego pierwiastka mieści się w szerokich granicach od 0,5 do ponad  $5000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  i uzależnione jest przede wszystkim od warunków geologicznych (Tabela 5).

Tabela 5. Stężenia arsenu w wodach gruntowych w wybranych krajach

Lokalizacja	Stężenie As [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]	Charakterystyka	Lit.
Argentyna <i>Chaco-Pampean Plain</i>	do 4800	Specyficzne warunki geochemiczne; środowisko utleniające, wysokie pH.	[89], [90]
Meksyk <i>Zimapan Valley</i>	do 1100	Zróża arsenu zarówno naturalne (bogate w As skały) jak i antropogeniczne (kopalnie i huty).	[91]
<i>Lagunera</i>	8–620	Wietrzenie skał wulkanicznych.	[16]
Włochy pld.	do 6940	Wysoka aktywność wulkaniczna w rejonie	[92]
Bangladesz	do 2500	Specyficzne warunki geochemiczne – silnie redukcyjne środowisko, wysokie pH, małe natężenia przepływu wód.	[93], [94], [95], [1]
Indie <i>West Bengal</i>	do 3700	j.w.	[96]
Tajwan	10–1 820	Specyficzne warunki geochemiczne; środowisko redukujące.	[16]
Wietnam	do 3050	j.w.	[16]
Płn. Chiny	do 1200	j.w.	[16]
Mongolia	do 2400	j.w.	[16]
Płn. Chile	do 1000	Wietrzenie skał wulkanicznych.	[97], [16]
USA <i>Ari-zona (Verde Valley)</i>	10–210	Głównie naturalne pochodzenie (źródła geotermalne), niewielki wpływ kopalni miedzi.	[98]
<i>New Hampshire</i>	do 371	Wietrzenie występujących w rejonie złóż arsenopiryty.	[99]
<i>Idaho</i>	do 1400	Kopalnie rud metali niezależnych	[16]
<i>Płd. Dakota</i>	do 2000	Kopalnia złota	[16]
<i>Alaska</i>	do 10000	Kopalnia złota	[16]
Tajlandia	do 5000	Kopalnia cyny	[16]

Wysokie stężenie arsenu w wodach gruntowych wynika najczęściej z przyczyn naturalnych i ze specyficznych własności tego pierwiastka. W wodach tych arsen występuje prawie wyłącznie w postaci nieorganicznej. Większość metali ciężkich, jak Cu, Zn, Pb, Ni, Cd występuje w wodzie w postaci kationów, słabo rozpuszczalnych w środowisku obojętnym i zasadowym. Metale ciężkie tworzące w wodzie, podobnie jak arsen, oksyaniony, są z kolei słabo rozpuszczalne w warunkach redukujących. Oksyaniony tworzone przez arsen są natomiast dobrze rozpuszczalne przy pH 6,5–8,5 (środowisko charakterystyczne dla wód podziemnych) i to zarówno w warunkach utleniających jak i redukujących, przez co arsen występuje często w ilościach rzędu kilku  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w środowisku w którym zawartość innych metali ciężkich nie przekracza kilku  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [16].

Wysoka zawartość arsenu w wodach gruntowych stanowi poważny problem zdrowotny, szczególnie w krajach azjatyckich, gdzie wody te stanowią często podstawowe źródło wody pitnej. Obecnie największy w skali światowej problem zatrucia ujęć wody arsenem występuje w Bangladeszu i Indiach, głównie w prowincji West Bengal, gdzie stężenie tego pierwiastka w wodach gruntowych przekracza nawet  $3000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W Bangladeszu 29% z przebadanych w ostatnich latach prawie 60 tys. ujęć wody zawierało ponad  $50 \mu\text{g As}/\text{dm}^3$  wody [94]. Spośród 126 mln osób zamieszkujących ten kraj, kilkadziesiąt milionów narażonych jest na chroniczne zatrucie arsenem [100]. W południowo-wschodniej części kraju występują rejony gdzie ponad 90% ujęć wody wykazuje ponadnormatywne stężenie arsenu [16], a około 3,5 mln osób korzysta z wody zawierającej powyżej  $200 \mu\text{g As}/\text{dm}^3$  [93]. W prowincji Indii West Bengal na zatrucie arsenem narażone jest kilkadziesiąt procent populacji, czyli ok. 6 mln osób, a stężenie arsenu w ujęciach wody osiąga wartość do  $3,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , średnio  $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$  [96]. Problem ten dostrzeżono dopiero w latach 80. (Indie) i 90. (Bangladesz) [101]. Wcześniej korzystanie z ujęć wód gruntowych promowane było intensywnie przez władze, jako alternatywa dla mikrobiologicznie zanieczyszczonych wód powierzchniowych [102]. Wydawało się, że korzystanie z własnych ujęć wody przyczyni się do zmniejszenia wysokiej zachorowalności w rejonie powodowanej złą jakością wód powierzchniowych. W efekcie około 95% ludności korzystało w ostatnich latach z własnych ujęć wód gruntowych, głównie w postaci płytkich studni [103]. Problem chronicznego zatrucia arsenem w krajach Azji, głównie Bangladeszu i Indiach, określany jest przez Światową Organizację Zdrowia mianem największego masowego zatrucia w historii [104]. Według różnych źródeł, dotyczy on od kilkadziesiątu do ponad 100 mln osób [105–107]. W literaturze znaleźć można szereg szczegółowych opracowań dotyczących tego tematu [108–115].

### 3.2. GLEBY

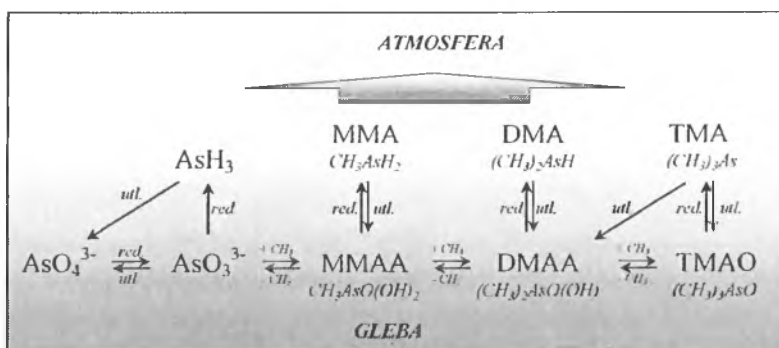
Naturalna zawartość arsenu w glebach mieści się zazwyczaj w przedziale od 0,1 do 40 mg/kg, średnio ok. 5 mg/kg [4]. Podstawowym czynnikiem decydującym o zawartości tego pierwiastka w glebach jest rodzaj skał macierzystych na bazie których powstały gleby. Szczególnie wysoka zawartość arsenu charakteryzuje gleby na terenach aktywnych wulkanicznie [15], a także gleby pokrywające złoża rud siarczkowych, zawierające nawet do 8 g As/kg [4, 5]. Warstwa humusowa gleb, tworząca naturalną barierę geochemiczną dla metali ciężkich, posiada wysoką zdolność do akumulacji arsenu, w związku z czym gleby bogate w próchnicę zawierają zazwyczaj znacznie większe ilości tego pierwiastka niż gleby piaszczyste [116].

Istotny wpływ na zawartość arsenu w glebach mają czynniki antropogeniczne występujące na danym obszarze. Powszechne stosowanie agrochemikaliów zawierających arsen przyczyniło się w wielu rejonach świata do znacznej akumulacji arsenu w glebach dochodzącej niekiedy do 2 g/kg [10]. Również produkcja tych środków była często przyczyną wprowadzania do gleb znacznych ilości arsenu.

W USA w okolicach fabryki produkującej pestycydy na bazie arsenu, stwierdzono stężenie tego pierwiastka w glebach dochodzące do 18 g/kg [117]; w Indiach z kolei, w okolicy niewielkiej fabryki produkującej zieleń paryską, stężenie arsenu w glebie osiągnęło 35,5 g/kg [118]. W dużym stopniu do zanieczyszczenia gleb arsenem przyczyniła się działalność górnicza i hutnicza związana z przerobem rud metali nieżelaznych. W okolicach hut stężenie tego pierwiastka w glebach osiąga często wartość kilku g As/kg [19–21, 26, 119].

Arsen występuje w glebach przede wszystkim w postaci związków nieorganicznych, głównie arsenianów(V) [7]. Związki te są silnie adsorbowane na obecnych w glebach tlenkach i wodorotlenkach żelaza i manganu, a także na substancjach ilastych. W przypadku gleb kwaśnych dominującą formą są arseniany żelaza i glinu, w glebach zasadowych przeważa arsenian wapnia [5, 6].

Przemiany chemiczne i fizyczne, jakim podlega arsen w glebach, podobne są do zachodzących w środowisku wód powierzchniowych. W zależności od warunków redoks i pH możliwa jest chemiczna redukcja As(V) lub utlenianie As(III), a w konsekwencji procesy adsorpcji i desorpcji związków arsenu. Pod wpływem mikroorganizmów arsen ulegać może utlenianiu, redukcji, metylowaniu i demetylacji (Rys. 9) [120].



Rysunek 9. Przekształcenia arsenu w glebach

Mikroorganizmy biorą udział w przekształceniach związków arsenu z dwóch podstawowych powodów. Po pierwsze, procesy redoks, którym towarzyszy przekazywanie elektronów stanowią dla mikroorganizmów źródło energii, po drugie, metylowanie nieorganicznych związków arsenu służy detoksykacji arsenu (przekształceniu nieorganicznych związków arsenu o wysokiej toksyczności w znacznie mniej szkodliwe pochodne metylowe) [121]. Arsen(V) nie ulega bezpośrednio procesom metylowania. Jest on redukowany przez mikroorganizmy do arsenu(III) a dopiero następnie podlega jednoczesnemu utlenianiu i metylowaniu do pochodnych kwasu arsenowego [122, 123]. W warunkach utleniających powstają głównie metylowe pochodne kwasu arsenowego(V): kwas monometyloarsenowy, dimetyloarsenowy

oraz tlenek trimetyloarsyny. W warunkach redukujących związki te mogą podlegać, przy współdziałaniu mikroorganizmów, redukcji do lotnych i silnie toksycznych arsyn: monometyloarsyny, dimetyloarsyny i trimetyloarsyny [122]. Trimetyloarsyna powstaje przy tym w największych ilościach [7]. W warunkach silnie redukujących możliwa jest też redukcja As(III) do lotnego i niezwykle toksycznego arsenowodoru [8].

Podstawową drogą wyprowadzania arsenu z gleby jest przechodzenie do powietrza w postaci lotnych arsyn, głównie TMA. Szacuje się, że ok. 20 tys. ton arsenu rocznie przedostaje się w ten sposób do atmosfery [8]. Mniejszy udział ma przedostawanie się arsenu do wód gruntowych w wyniku erozji i degradacji gleby [116]. Metyloarsyny ulegają w atmosferze utlenieniu do nielotnych pochodnych metylowych (np. MMAA, DMAA i TMAO) i powracają do gleby lub wód powierzchniowych wraz z opadami. Zdaniem niektórych autorów jedynie niewielka część obecnego w glebie arsenu ulega przekształceniu w lotne pochodne organiczne [122].

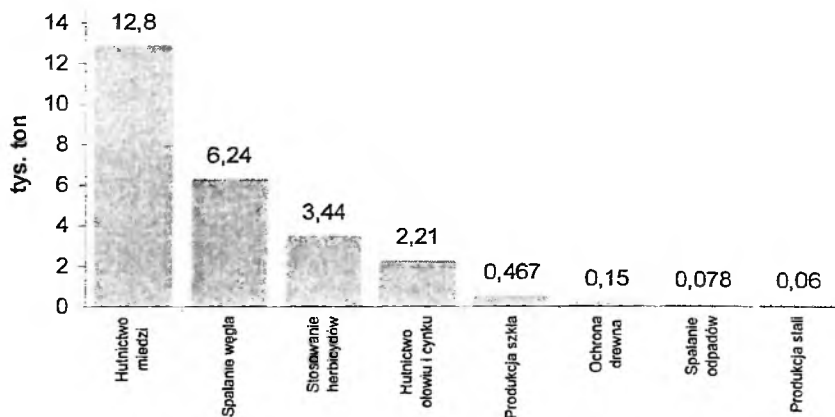
### 3.3. ATMOSFERA

Średnie stężenie arsenu w powietrzu jest zazwyczaj niskie i nie przekracza kilku  $\text{ng/m}^3$  [10, 12]. Wyższe stężenia występują na obszarach zurbanizowanych i przemysłowych. Średnie zakresy stężeń ( $\text{ng As/Nm}^3$ ) są następujące:

- tereny niezamieszkałe: 0,007–1,9 [11], 1–3 [12],
- tereny wiejskie: 0,02–4 [12], 0,2–1,5 [5], 1–28 [11],
- obszary zurbanizowane: 0,5–3 [5], 3–200 [12],
- obszary przemysłowe: nawet powyżej 1000 [11, 12].

Ocenia się, że w atmosferze znajduje się około 1,7 tys. ton arsenu, z czego 85% nad półkulą północną, co związane jest z większą powierzchnią lądów i większym uprzemysłowieniem tej części globu. Arsen występuje w atmosferze głównie w formie  $\text{As}_2\text{O}_3$  oraz w mniejszym stopniu w formie arsenianów [5]. Większość związków arsenu zaadsorbowanych jest na cząstkach stałych o średnicach poniżej  $2 \mu\text{m}$  [12]. Czas przetrzymania arsenu w atmosferze wynosi około 7–10 dni [6, 123]. Arsen powraca do gleby i wód gruntowych wraz z opadami atmosferycznymi lub w wyniku suchej depozycji. Rocznie na powierzchni lądów i oceanów osiada odpowiednio 24 tys. i 9 tys. ton arsenu [12].

Podstawowym źródłem arsenu w atmosferze są naturalne i przemysłowe procesy wysokotemperaturowe: emisje wulkaniczne, pożary lasów, hutnictwo metali nieżelaznych oraz spalanie paliw kopalnych [7, 11, 16]. W ich wyniku powstaje tlenek arsenu(III) – arsenik, przedostający się do atmosfery. Największy udział w emisji arsenu do atmosfery mają procesy hutnicze, przede wszystkim związane z przerobem rud miedzi oraz spalanie węgla kamiennego (Rys. 10). Wielkości emisji związków arsenu do atmosfery podawane przez poszczególne źródła są bardzo zróżnicowane i wynoszą od 12 do ponad 30 tys. ton As/rok [6, 11, 12].



Rysunek 10. Światowe emisje arsenu do atmosfery z poszczególnych źródeł [6]

#### 4. TOKSYCZNOŚĆ I METABOLIZM ZWIĄZKÓW ARSENU

Toksyczność arsenu jest silnie uzależniona od jego formy chemicznej i stopnia utlenienia. Istotna jest również rozpuszczalność w mediach biologicznych [84]. W Tabeli 6 przedstawione są dawki śmiertelne wybranych związków arsenu. Najbardziej szkodliwe są związki nieorganiczne, szczególnie arsenowodor  $\text{AsH}_3$ , będący gazem, którego dawka śmiertelna dla człowieka wynosi około 100–150 mg [124]. Ze względu na specyficzne właściwości arsenu(III), jego związki są około dziesięciokrotnie bardziej toksyczne niż związki  $\text{As(V)}$  [125]. Najmniejszą toksycznością charakteryzują się organiczne związki arsenu. Szereg toksykologiczny jest następujący [84]:

$\text{AsH}_3$  > nieorg.  $\text{As}^{+3}$  > org.  $\text{As}^{+3}$  > nieorg.  $\text{As}^{+5}$  > org.  $\text{As}^{+5}$  > związki arsoniowe i arsen elementarny

$\text{As(III)}$  wykazuje silne powinowactwo do grup sulfhydrylowych białek, przez co dezaktywuje ponad 200 enzymów zakłócając procesy metaboliczne komórek. Prowadzi to do blokowania oddychania wewnątrzkomórkowego, zaburzeń przemiany węglowodanów i lipidów a następnie zmian zwyrodnieniowych narządów wewnętrznych [124, 126]. Arsen(V) z racji podobieństwa do fosforu(V) konkuruje z tym pierwiastkiem zastępując go w całym szeregu przemian biochemicznych przerywając w konsekwencji ich przebieg [127, 128].

Podstawową drogą wprowadzania arsenu do organizmu człowieka jest przyjmowanie go wraz z pożywieniem. Oblicza się, że przeciętna dzienna dawka przyjmowanego przez człowieka arsenu wynosi 40  $\mu\text{g}$ . Największą zawartością tego pierwiastka charakteryzują się owoce morza oraz w mniejszym stopniu grzyby i drób [125]. W owocach morza występuje przede wszystkim arsen organiczny, najczęściej

w postaci arsenobetainy i arsenocholiny określanych mianem „rybnego arsenu”, którego toksyczność jest stosunkowo niewielka [11]. Przyjmuje się, że dzienne wprowadzenie nieorganicznych związków arsenu do organizmu człowieka mieści się w zakresie od 1 do 20  $\mu\text{g}$ . W specyficznych warunkach ilość ta może być jednak znacznie większa. Żywność pochodząca z okolic hut miedzi może zawierać od 100 do 2500 mg As/kg; stosowanie znaczących ilości herbicydów i defoliantów może zwiększyć stężenie tego pierwiastka w żywności do 700 mg As/kg [129].

Mimo, iż większość arsenu wprowadzana jest z żywnością, największy problem zdrowotny stanowi arsen w wodzie pitnej [130, 131]. Istnieją dwie główne przyczyny takiego stanu rzeczy. Jak wspomniano, arsen w żywności występuje głównie w mniej toksycznej, organicznej formie i przyjmowany jest najczęściej w ograniczonej ilości. W wodzie arsen występuje przede wszystkim w formie nieorganicznej, a często, zwłaszcza w wodzie z ujęć podziemnych, w postaci związków silnie toksycznego As(III). Dodatkowo, w wielu częściach świata, stężenie arsenu w ujęciach wody przekracza nawet kilkudziesięciokrotnie wartości dopuszczalne. Często nie ma też alternatywy dla skażonych ujęć wody, jak ma to miejsce w Bangladeszu czy Indiach, czego efektem są dziesiątki milionów ludzi narażonych na codzienne przyjmowanie znacznej ilości nieorganicznych związków arsenu.

Skala problemu związanego z przyjmowaniem nadmiernych dawek arsenu wraz z wodą pitną spowodowała w ostatnich latach w wielu krajach zrewidowanie norm dotyczących dopuszczalnych stężeń tego pierwiastka w wodzie pitnej. Dotychczas sądzono, iż poziom maksymalnej dopuszczalnej zawartości arsenu w wodzie pitnej w wysokości 50  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , zaproponowany w 1942 roku w Stanach Zjednoczonych [132], jest wystarczający dla uniknięcia negatywnych konsekwencji zdrowotnych wywoływanych przez ten pierwiastek. Na początku lat 90. nastąpił znaczny wzrost zainteresowania wpływem długotrwałego przyjmowania niewielkich ilości arsenu na zdrowie, co zaowocowało w 1992 roku ustaleniem przez Światową Organizację Zdrowia zalecanej, bezpiecznej zawartości arsenu w wodzie pitnej na poziomie 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Do końca XX wieku poziom 50  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  obowiązywał jednak w większości rozwiniętych krajów świata i dopiero w ciągu ostatnich kilku lat w wielu państwach, w tym w Polsce [133], nastąpiło jego zmniejszenie zgodnie z zaleceniami WHO [134].

Mimo, iż są przesłanki do twierdzenia, że arsen jest niezbędnym do życia mikroelementem [125], nadmiar tego pierwiastka w organizmie powoduje cały szereg negatywnych konsekwencji zdrowotnych. Obejmują one zarówno nagłe, ostre zatrucia, jak również schorzenia będące konsekwencją chronicznej ekspozycji na arsen, z nowotworami włącznie [11, 127, 128].

Ostre zatrucia, czyli przyjęcie relatywnie dużej dawki arsenu w krótkim czasie, prowadzi najczęściej do ostrego podrażnienia żołądkowo-jelitowego, obniżenia ciśnienia tętniczego krwi i zaburzeń układu nerwowego [84, 135]. W konsekwencji może nastąpić śmierć na skutek ostrej zapaści. Pierwsze objawy zatrucia pojawiają się od 30 minut do kilku godzin od wprowadzenia arsenu do organizmu. Przeciętą

dawka śmiertelna nieorganicznych związków As(III) wynosi 0,1–0,5 g [124, 126, 135], chociaż osoby narażone na długotrwałe przyjmowanie niewielkich ilości arsenu są w stanie przyjąć jednorazowo większe dawki, nie wykazując przy tym objawów ostrego zatrucia [10].

Zatrucia przewlekłe, będące skutkiem przyjmowania niewielkich dawek arsenu przez długi okres czasu (kilka tygodni, miesięcy lub lat) [124, 125] mogą powodować nowotwory, a także problemy skórne, krążeniowe, hematologiczne, neurologiczne oraz schorzenia układu trawiennego, oddechowego a nawet cukrzycę i ubytek słuchu [128, 136–138]. Choroby nowotworowe wywoływane przez arsen obejmują najczęściej nowotwory skóry, płuc, nerek i wątroby, a niekiedy również pęcherza moczowego [136, 137, 139, 140]. Najpowszechniej jednak występującym efektem długotrwałego przyjmowania arsenu są choroby skóry – rogowacenie, przebarwienia i zmiany zapalne, mogące z czasem przekształcić się w nowotwory [124].

W organizmie arsen nieorganiczny ulega enzymatycznemu metylowaniu do znacznie mniej toksycznych DMAA i MMAA [141]. W związku z tym pewna część przyjmowanego przez organizm arsenu może być detoksykowana. Przyjmuje się, że dawka arsenu w granicach 200–500  $\mu\text{g}/\text{dzień}$  może być przez organizm „unieszkodliwiana” [125]. Wielkość tej dawki uzależniona jest przy tym od takich czynników jak: wiek, płeć, indywidualna wrażliwość na arsen, czynniki genetyczne i żywieniowe. Detoksykacja arsenu w organizmie dotyczy przy tym zatruc nagłych i przewlekłych, brak jest natomiast wystarczających danych umożliwiających ustalenie dawki, poniżej której nie występuje ryzyko zachorowania na nowotwory [128].

Niedawne badania wskazują jednak, że produkty przejściowe metylowania nieorganicznego arsenu w organizmie:  $\text{CH}_3\text{AsO}_2^-$  i  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}^-$ , wykazują podobną a nawet większą toksyczność niż nieorganiczne związki As(III). Metabolity te wykazują przy tym dość znaczną trwałość w organizmie [127, 128, 130, 140]. Ponadto proces metylowania nieorganicznego arsenu (V) przebiega poprzez etap jego redukcji do znacznie bardziej toksycznego As(III), co postrzegać można jako chwilową aktywację toksycznych właściwości arsenu [141].

Tabela 6. Dawki śmiertelne wybranych związków arsenu

Związek	Dawka śmiertelna LD <sub>50</sub> [mg/kg]	Lit.
Arsenowodór, AsH <sub>3</sub>	250 *	[135]
Arszenik, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34–34,5	[123], [10]
Arsenian(III) sodu,	4,5	[10]
Arsenian(V) sodu	14–18	[10]
Arsenian (V) ołowiu	30–100	[10]
Arsenian (V) wapnia	20–800	[123]
MMAA	700–1800	[123]
DMAA	1200–2600	[123]
Arsenocholina	6500	[123]
Arsenobetaina	> 10 000	[123]

\* dawka śmiertelna arsenowodoru wyrażana jest w ppm/m<sup>3</sup>/30 min.



## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] <http://bicn.com/acic>.
- [2] A. Karczewska, A. Bogda, A. Szulc, D. Czwarciel, S. Lizurek, *Geophysical Research Abstracts*, 2004, **6**.
- [3] T.A. Przylibski, *Environmental Radioactivity*, 2001, **57**, 87.
- [4] National Research Council, *Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. Arsenic*, National Academy of Sciences, Washington 1977.
- [5] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, *Talanta*, 2002, **58**, 201.
- [6] J. Matschullat, *The Sci. Total Environ.*, 2000, **249**, 297.
- [7] W.R. Cullen, K.J. Reimer, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 713.
- [8] W.T. Frankenberger, Jr., Ed., *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York 2002.
- [9] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed. 1978–1984.
- [10] M. Bissen, F.H. Frimmel, *Acta Hydroch. Hydrob.*, 2003, **31**, 9.
- [11] *Toxicological profile of arsenic*, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000.
- [12] J.C. Ng, Ed., *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and arsenic compounds*, World Health Organization, 2001.
- [13] J.R. Loebenstein, *The materials flow of arsenic in the United States*, Bureau of Mines Information Circular, IC 9382, 1994.
- [14] *Air quality guidelines for Europe*, 2 ed., World Health Organization, Regional Publications, European Series, No. 91.
- [15] A.E. Schulman, Ed., *Arsenic occurrence in public drinking water supplies*, Environmental Protection Agency (EPA), EPA-815-R-00-023, Washington 2000.
- [16] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, *Appl. Geochem.*, 2002, **17**, 517.
- [17] J. Pantano, *Arsenic concentrations in water at mining sites*, U.S. EPA workshop „Managing Arsenic Risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal”, May 2001.
- [18] A. Black, D. Craw, *International Journal of Coal Geology*, 2001, **45**, 181.
- [19] M. Chae Jung, I. Thornton, H.-T. Chon, *The Sci. Total Environ.*, 2002, **295**, 81.
- [20] A. Garcia-Sanchez, E. Alvarez-Ayuso, *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, **80**, 69.
- [21] F. Baroni, A. Boscagli, L.A. Di Lella, G. Protano, F. Riccobono, *Journal of Geochemical Exploration*, 2004, **81**, 1.
- [22] F. Frau, C. Arda, *Appl. Geochem.*, 2003, **18**, 1373.
- [23] E. Ferreira da Silva, Ch. Zhang, L. Serrano Pinto, C. Patinha, P. Reis, *Appl. Geochem.*, 2004, **19**, 887.
- [24] G. Riveros, T.A. Utigard, *J. Hazard. Mater.* 2000, **B77**, 241.
- [25] L. Charlet, A.A. Ansari, G. Lespagnol, M. Musso, *The Sci. Total Environ.*, 2001, **277**, 133.
- [26] H. Galbraith, K. LeJeune, J. Lipton, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1995, **14**, 1895.
- [27] I. Meyer, J. Heinrich, U. Lippold, *Environ. Res. Section A*, 1999, **81**, 32.
- [28] Ch.J. Shih, Ch.F. Lin, *Chemosphere*, 2003, **53**, 691.
- [29] *Power plants and arsenic*, Environmental Issues, Electric Power Research Institute (EPRI), USA 2003.
- [30] T. Zeng, A.F. Sarofim, *Combust. Flame*, 2001, **126**, 1714.
- [31] A. Shraim, X. Cui, S. Li, J.C. Ng, J. Wang, Y. Jin, Y. Liu, L. Guo, D. Li, S. Wang, R. Zhang, S. Hirano, *Toxicol. Lett.*, 2003, **137**, 35.
- [32] B. He, L. Liang, G. Jiang, *Sci. Total Environ.*, 2002, **296**, 19.

- [33] Z. Ding, B. Zheng, J. Long, H.E. Belkin, R.B. Finkelman, Ch. Chen, D. Zhou, Y. Zhou, *Appl. Geochem.*, 2001, 16, 1353.
- [34] D. An., Y.G. He, Q.X. Hu, *Fluoride*, 1997, 30, 29, streszczenie [w:] *Fuel and Energy Abstracts*, July 1997, 267.
- [35] A.I. Karayigit, D.A. Spears, C.A. Booth. *Int. J. Coal Geol.*, 2000, 44, 1, streszczenie [w:] *Fuel and Energy Abstracts*, January 2002, 2.
- [36] E. Mihalikova, E. Fabianova. *Arch. Ochr. Środowiska*, 1996, (3-4), 175.
- [37] W.E. Brooks, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2002.
- [38] W.E. Brooks, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2004.
- [39] D.A. Buckingham, W.E. Brooks, *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States – Arsenic*, U.S. Geological Survey, report 01-006, 2002.
- [40] D.L. Edelstein, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1997.
- [41] R.G. Reese, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1998.
- [42] R.G. Reese, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1999.
- [43] R.G. Reese, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2000.
- [44] R.G. Reese, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2001.
- [45] R.G. Reese, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2002.
- [46] W.E. Brooks, *Mineral Commodity Summaries – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2003.
- [47] S. Waxman, K.C. Anderson, *The Oncologist*, 2001, 6(s2), 3.
- [48] Karen H. Antman, *The Oncologist*, 2001, 6(s2), 1.
- [49] R. Korzybski, T. Formański, *Chemia farmaceutyczna*, PZWL, Warszawa 1985.
- [50] Z.-G. Wang, R. Rivi, L. Delva, A. Konig, D.A. Scheinberg, C. Gambacorti-Passerini, J.L. Gabrilove, R.P. Warrell, P.P. Pandolfi, *Blood*, 1998, 92, 1497.
- [51] J. Supniewski, *Farmakologia*, PZWL, Warszawa 1959.
- [52] J. Keiser, *Pharmacological investigations on current and new drugs for treatment of human African trypanosomiasis*, praca doktorska, Uniwersytet w Bazylei, Bazylea 1999.
- [53] J. Dadlez, P. Kubikowski, *Farmakologia i toksykologia leków*, PZWL, Warszawa 1958.
- [54] D. Legros, G. Olivier, *Treatment of human African Trypanosomiasis: Current Situation and R&D needs*, Materiały konferencyjne „The crisis of neglected diseases: Developing treatments and ensuring access”, marzec 2002, Nowy Jork.
- [55] T. Tkaczyński, D. Tkaczyńska, *Synteza i technologia chemiczna leków*, PZWL, Warszawa 1984.
- [56] K. Senior, *Drug Discovery Today*, 2002, 7, 156.
- [57] W.H. Müller, Jr, *The Oncologist*, 2002, 7(s1), 14.
- [58] D.M. Rust, S.L. Soignet, *The Oncologist*, 2000, 6(s2), 29.
- [59] K.P.Y. Siu, J.Y.W. Chan, K.P. Fung, *Life Sciences*, 2002, 71, 275.
- [60] Z.Y. Wang, Z. Chen, *The Lancet Oncology*, 2000, 1, 101.
- [61] A. Bode, Z. Dong, *Drug Resistance Updates*, 2000, 3, 21.
- [62] A. Stachlewska-Wróbłowa, *Analiza skażeń chemicznych*, Ministerstwo-Obrony Narodowej, Inspektorat Obrony Cywilnej Kraju, Warszawa 1985.
- [63] F.-A. Pitten, G. Mueller, P. Konig, D. Schmidt, K. Thurow, A. Kramer, *Sci. Total Environ.*, 1999, 226, 237.
- [64] *Encyklopedia Techniki CHEMIA*, WNT, Warszawa 1993.
- [65] Jerzy Chodkowski, Red., *Słownik chemii praktycznej*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1992.
- [66] R. Haas, A. Krippendorf, *ESPR – Environ Sci & Pollut Res*, 1997, 3, 123.
- [67] D.L. Corwin, A. David, S. Goldberg, *J. Contam. Hydrol.*, 1999, 39, 35.
- [68] M. Kohler, K. Hofmann, F. Volsgen, K. Thurow, A. Koch, *Chemosphere*, 2001, 42, 425.
- [69] Ronald S. Oremland, John F. Stolz, *Science*, 2003, 300, 939.
- [70] D.L. Edelstein, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1994.

- [71] D.L. Edelstein, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1995.
- [72] D.L. Edelstein, *Minerals Yearbook – Arsenic*. U.S. Geological Survey, 1996.
- [73] R.G. Reese, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1997.
- [74] R.G. Reese, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1998.
- [75] R.G. Reese, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 1999.
- [76] R.G. Reese, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2000.
- [77] R.G. Reese, *Minerals Yearbook – Arsenic*, U.S. Geological Survey, 2001.
- [78] J.A. Hingston, C.D. Collins, R.J. Murphy, J.N. Lester, *Environ. Pollut.*, 2001, **111**, 53.
- [79] C.F. Balasoiu, G.J. Zagury, L. Deschenes, *The Sci. Total Environ.*, 2001, **280**, 239.
- [80] C. Cox, *Journal of Pesticide Reform*, 1991, **11**, 2.
- [81] *Chem. Eng. News*, 2002, **80**, 26.
- [82] Jerzy Chodkowski, Red., *Słownik chemiczny*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1995.
- [83] J.F. Ferguson, J. Gavis, *Water Res.*, 1972, **6**, 1259.
- [84] T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, J.A. Aruldoss, *Water Sci. Technol.*, 1999, **40**, 69.
- [85] L. Romero, H. Alonso, P. Campano, L. Fanfani, R. Cidu, C. Dadea, T. Keegan, I. Thornton, M. Farago, *Appl. Geochem.*, 2003, **18**, 1399.
- [86] S.J. McLaren, N.D. Kim, *Environ. Pollut.*, 1995, **90**, 67.
- [87] G.E. Millward, H.J. Kitts, S.D.W. Comber, L. Ebdon, A.G. Howard, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1996, **43**, 1.
- [88] A.G. Howard, S.D.W. Comber, D. Kifle, E.E. Antai, D.A. Purdie, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1995, **40**, 435.
- [89] J. Bundschuh, B. Farias, R. Martin, A. Storniolo, P. Bhattacharya, J. Cortes, G. Bonorino, R. Albouy, *Applied Geochemistry*, 2004, **19**, 231.
- [90] S.S. Farias, V.A. Casa, C. Vazquez, L. Ferpozzi, G.N. Pucci, I.M. Cohen, *The Sci. Total Environ.*, 2003, **309**, 187.
- [91] R. Rodriguez, J.A. Ramos, A. Armienta, *Appl. Geochem.*, 2004, **19**, 245.
- [92] A. Aiuppa, W.D' Alessandro, C. Federico, B. Palumbo, M. Valenza, *Appl. Geochem.*, 2003, **18**, 1283.
- [93] H.M. Anawar, J. Akai, K.M.G. Mostofa, S. Safiullah, S.M. Tareq, *Environment International*, 2002, **27**, 597.
- [94] K.M. Ahmed, P. Bhattacharya, M.A. Hasan, S.H. Akhter, S.M.M. Alam, M.A.H. Bhuyian, M.B. Imam, A.A. Khan, O. Sracek, *Appl. Geochem.*, 2004, **19**, 181.
- [95] R.T. Nickson, J.M. McArthur, P. Ravenscroft, W.G. Burgessa, K.M. Ahmed, *Appl. Geochem.*, 2000, **15**, 403.
- [96] D. Stuben, Z. Berner, D. Chandrasekharam, J. Karmakar, *Appl. Geochem.*, 2003, **18**, 1417.
- [97] H.C. Flynn, V. Mc Mahon, G. Chong Diaz, C.S. Demergasso, P. Corbisier, A.A. Meharg, G.I. Paton, *The Sci. Total Environ.*, 2002, **286**, 51.
- [98] R.D. Foust Jr., P. Mohapatra, A.-M. Compton-O'Brien, J. Reifel, *Appl. Geochem.*, 2004, **19**, 251.
- [99] S.C. Peters, J.D. Blum, *Appl. Geochem.*, 2003, **18**, 1773.
- [100] F. McLellan, *The Lancet*, 2002, **359**, 1127.
- [101] M. Rahman, *J. Health Popul. Nutr.*, 2002, **20**, 193.
- [102] Z. Adeel, *Global Environmental Change*, 2002, **12**, 69.
- [103] B.K. Caldwell, J.C. Caldwell, S.N. Mitra, *Social Science & Medicine*, 2003, **56**, 2089.
- [104] F. Pearce, *New Scientist*, 2003, **179**, 4.
- [105] J.T. O'Connor, *Water Engineering & Management*, 2002, **149**, 35.
- [106] H. Yokota, K. Tanebe, M. Sezaki, Y. Akiyoshi, T. Miyata, K. Kawahara, S. Tsushima, H. Hironaka, H. Takafuji, M. Rahman, Sk.A. Ahmad, M.H.S.U. Sayed, *Engineering Geology*, 2001, **60**, 323.
- [107] T. Roychowdhury, T. Uchino, H. Tokunaga, M. Ando, *Chemosphere*, 2002, **49**, 605.

- [108] T. Roychowdhury, H. Tokunaga, M. Ando, *The Sci. Total Environ.*, 2003, 308, 15.
- [109] P.K. Pandey, S. Yadav, S. Nair, A. Bhui, *Environment International*, 2002, 28, 235.
- [110] R.T. Nickson, J.M. McArthur, P. Ravenscroft, W.G. Burgess, K.M. Ahmed, *Appl. Geochem.*, 2000, 15, 403.
- [111] J. Akai, K. Izumi, H. Fukuhara, H. Masuda, S. Nakano, T. Yoshimura, H. Ohfuji, H.Md. Anawar, K. Akai, *Appl. Geochem.*, 2004, 19, 215.
- [112] K.M. Ahmed, P. Bhattacharya, M.A. Hasan, S.H. Akhter, S.M.M. Alam, M.A.H. Bhuyian, M.B. Imam, A.A. Khan, O. Sracek, *Appl. Geochem.*, 2004, 19, 181.
- [113] H.M. Anawar, J. Akai, K. Komaki, H. Terao, T. Yoshioka, T. Ishizuka, S. Safiullah, K. Kato, *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 77, 109.
- [114] T. Roychowdhury, H. Tokunaga, M. Ando, *The Sci. Total Environ.*, 2003, 308, 15.
- [115] D. Chakraborti, S.C. Mukherjee, S. Pati, M.K. Sengupta, M.M. Rahman, U.K. Chowdhury, D. Lodh, Ch.R. Chanda, A.K. Chakraborti, G.K. Basu, *Environ. Health Perspect.*, 2003, 111, 1194.
- [116] C.J. Langdon, T.G. Pearce, A.A. Meharg, K. Semple, *Environ. Pollut.*, 2003, 124, 361.
- [117] D.J. Hewitt, G.C. Millner, A.C. Nye, H.F. Simmons, *Environ. Res.*, 1995, 68, 73.
- [118] A. Chatterjee, A. Mukherjee, *The Sci. Total Environ.*, 1999, 225, 249.
- [119] V. Cappuyns, S. Van Herreweghe, R. Swennen, R. Ottenburgs, J. Deckers, *The Sci. Total Environ.*, 2002, 295, 217.
- [120] R. Turpeinen, M. Panssar-Kallio, M. Haggblom, T. Kairesalo, *The Sci. Total Environ.*, 1999, 236, 173.
- [121] D. Ahmann, *Impact of microorganisms on arsenic geochemistry*, U.S. EPA workshop „Managing Arsenic Risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal”, May 2001.
- [122] R. Turpeinen, M. Panssar-Kallio, T. Kairesalo, *The Sci. Total Environ.*, 2002, 285, 133.
- [123] F. Oberacker, D. Maier, M. Maier, *Vom Wasser*, 2003, 99, 79.
- [124] J. Brandys, Red., *Toksykologia. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1999.
- [125] F.W. Pontius, K.G. Brown, Ch.-J. Chen, *J. AWWA*, 1994, 86, 52.
- [126] T. Bogdanik, Red., *Toksykologia kliniczna*, PZWL, Warszawa 1988.
- [127] H. Shi, X. Shi, K. Jian Liu, *Mol. Cell. Biochem.*, 2004, 255, 67.
- [128] P.B. Tchounwou, J.A. Centeno, A.K. Patlolla, *Mol. Cell. Biochem.*, 2004, 255, 47.
- [129] W. Seńczuk, *Toksykologia*, wyd. 4, PZWL, Warszawa, 2002.
- [130] Ch.O. Abernathy, D.J. Thomas, R.L. Calderon, *Journal of Nutrition*, 2003, 133(5S), 1536S.
- [131] Ch.O. Abernathy, Y.-P. Liu, D. Longfellow, H.V. Aposhian, B. Beck, B. Fowler, R. Goyer, R. Menzer, T. Rossman, C. Thompson, M. Waalkes, *Environ. Health Perspect.*, 1999, 107, 593.
- [132] A.H. Smith, M.M.H. Smith, *Toxicol.*, 2004, 198, 39.
- [133] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r., Dz. U. Nr 82, poz. 937.
- [134] J.T. O'Connor, *Water Engineering & Management*, 2002, 149, 18.
- [135] *Wielki Słownik Medyczny*, PZWL, Warszawa 1996.
- [136] J.C. Ng, J. Wang, A. Shraim, *Chemosphere*, 2003, 52, 1353.
- [137] K.G. Brown, G.L. Ross, *Regul. Toxicol. Pharm.*, 2002, 36, 162.
- [138] K.A. Graeme, Ch.V. Pollack, *The Journal of Emergency Medicine*, 1998, 16, 45.
- [139] A.H. Holl, *Toxicol. Lett.*, 2002, 128, 69.
- [140] P. Kurttio, E. Pukkala, H. Kahelin, A. Auvinen, J. Pekkanen, *Environ. Health Perspect.*, 1999, 107, 705.
- [141] M. Vahter, *Toxicol.*, 2002, 181–182, 211.

## FELIETON NAUKOWY



### NOTATKI CHAOTYCZNE LV. DWIE DUSZE LUDWIKA BRUNERA

**Ignacy Z. Siemion**

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

„Myśl jest największym złem, ale jest też i największym dobrem”

Anatol France

---



**Ignacy Z. Siemion**, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 22 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 7 książek, 270 prac oryginalnych i ponad 100 artykułów przeglądowych oraz dotyczących

historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Literatem może zostać człowiek dowolnej profesji, nawet chemik. W naszej literaturze pięknej znaleźć można przynajmniej dwóch chemików, którzy stali się pisarzami. To Leon Kruczkowski i Władysław Zambrzycki. Trudniej znaleźć kogoś, kto udatnie połączył w sobie dwie profesje: chemika i literata. Takim właśnie człowiekiem był Ludwik Bruner (1871–1914). Poważny uczony, profesor UJ i twórca pierwszego w Polsce uniwersyteckiego zakładu chemii fizycznej i, równocześnie, jako Jan Sten, poeta, nowelista, krytyk literacki, a nade wszystko tłumacz dzieł Anatola France’a. Dzieł, które w jego przekładach wielokrotnie były wydawane aż po późne lata siedemdziesiąte ubiegłego wieku. Dziś już wprawdzie młodzież ich nie czyta, ale co teraz czyta nasza młodzież? Dorobek badawczy Brunera, aczkolwiek znaczny, uległ wcześniej zapomnieniu. Najtrwalszą okazała się jego twórczość przekładowa. Ta służyła kilku kolejnym pokoleniom Polaków.



Ludwik Bruner, 15 IV 1871–5 XII 1913

Istotny jednak ślad działalności pisarza – badacza utrwalił się też w wynikach jego pracy dydaktyczno-wychowawczej. Wojciech Świątosławski nazwał kiedyś pracownię Brunera „szkołą profesorów chemii”. Całe bowiem grono profesorów naszych uczelni w okresie międzywojennym zdobywało szlify badawcze u Brunera. Byli to tacy uczeni jak Edward Bekier, Marian Hłasko, Antoni Gałeczki, Stanisław Glixelli, Jan Kozak, Jerzy Stalony-Dobrzański i Józef Zawadzki. W ich działaniach trwał nadal duch krakowskiego laboratorium.

Działalność literacka Brunera jest chemikom współczesnych pokoleń raczej nieznaną. Tymczasem warto się przecież zastanowić nad pytaniem, jak w postaci naszego uczonego współegzystowały dwie tak różne strony jego osobowości? Czy wspierały się wzajemnie? Czy też raczej były rozdzielone ostrą „granicą faz”? Moja

notatka jest próbą odpowiedzi na te pytania. Nie będzie to więc jeszcze jeden biograficzny artykuł o Brunerze. Tych napisano sporo [1–4]. Wyniki prac badawczych Brunera najszerzej omówił Stroński [5]. Jego prace z fotochemii z właściwym sobie znanstwem scharakteryzował Z. Ruziewicz [6].

Ludwik Bruner urodził się w warszawskiej rodzinie lekarskiej. W Warszawie ukończył III Gimnazjum Klasyczne. Warto tu dodać, że kilka lat później to samo gimnazjum ukończył inny wybitny chemik-organik, Juliusz Braun. Od łaciny i greki rozpoczynali więc swoje nauki dwaj poważni nasi chemicy. Studia wyższe rozpoczął Bruner na Uniwersytecie Warszawskim, ale ukończył je (ze stopniem kandydata chemii) w Dorpacie (1893). W ciągu roku akademickiego 1894/95 był Bruner asystentem prof. Pawlewskiego na Politechnice Lwowskiej. Rozpoczęte tam badania naukowe Brunera dotyczyły wyznaczania ciepła topnienia związków organicznych. Wcześniej już jednak wystartował on jako autor dziesiątków artykułów i notatek z chemii, publikowanych w warszawskim „Wszechświecie”, a trochę później i lwowskim „Kosmosie”. Dotyczyły one nowych odkryć i prądów naukowych w fizyce i chemii. W twórczości tej ujawnił się niemały temperament popularyzatorski Brunera. Stypendium, jakie uzyskał z Kasy im. Mianowskiego, pozwoliło mu wyjechać w roku 1894 do laboratorium Berthelota w Paryżu. Pracował tam nad zjawiskami przechłodzenia i przesylenia. Po powrocie do kraju osiedlił się na trwałe w Krakowie i podjął prace na UJ, jako asystent prof. Schramma. Kraków był podówczas literacką stolicą Młodej Polski. Musiało to sprzyjać ujawnieniu drugiej „duszy” młodego chemika, duszy literackiej. W roku 1899 opublikował on we Lwowie tomik swoich młodzieńczych wierszy [7]. Wiersze ukazały się poza zasięgiem carskiej cenzury, mógł więc Bruner wyrazić w nich swoje prawdziwe uczucia i przekonania. Jeden z tych wierszy można odczytywać jako rodzaj mementa wyrastającego w Warszawie młodego pokolenia, zdławionego przez carat, świadomego beznadziejskości swego losu. Pisał więc:

Kiedyśmy się rodzili,  
Nie zbladły jeszcze łuny  
Spalonych chat,  
I krew nie ściekła świeża  
Z broczących ran;  
Spowito nas w całuny.  
Kiedyśmy dziećmi byli,  
Bezwstydne starców usta  
Kopiejce cześć!  
Wołały, a brat uczył,  
Że jednym jest  
Kobieta i rozpusta.  
I dziś poszliśmy w życie.  
Nie świeci nam jaskrawo



Promienny cel  
 I myśl znużona drzemie.  
 Po suchy chleb  
 Idziemy drogą łzawą.

Ten specyficzny ton, ton straconych złudzeń i straconych nadziei, przenika przecież poezję Młodej Polski. Nie da się go zrozumieć bez odniesienia do klęski rozgromionego Powstania. Ale w przypadku Brunera nakłada się nań jeszcze i jakieś dramatyczne przeżycie osobiste, o którym nic właściwie nie wiemy. Rok bowiem później wydał on tom nowel. [8] Napisanych zgrabnie i nie udziwnianym językiem. Tyle, że autora fascynuje tu psychika chora, o samobójczych skłonnościach. Występujący w kilku utworach poeta, Jan Karski, to zapewne *alter ego* autora. Nowele Stena przepełniają duchowe cierpienia Karskiego, wynikłe z zawiedzionego uczucia miłosnego. Może właśnie na tym polu przeżył Bruner jakowyś dramat życiowy? O tym zaś, że przeżył, wiemy z jego własnej wypowiedzi zawartej w przedmowie do pierwszego tomu tłumaczonych przezeń dzieł Anatola France'a. „Przekładem tym – pisał tam Bruner-Sten – pragnę spłacić pewien dług dawny. Cierpiałem był okrutnie, źle – bardzo. Wtedy tylko poznałem, że książka może być druhem bliskim. Dla mnie była nim książka France'a. Znajdowałem ukojenie w jej filozofii wzniosłej a liतोściwej, w jej pięknie wytwornym, harmonijnym, nieskałanym...” [9]

*Wybór pism* France'a wydawało w latach 1904–1910 we Lwowie Polskie Towarzystwo Nakładowe. Była to instytucja silnie związana z ówczesnymi kołami lewicowymi o wyraźnie zaznaczonej tendencji anarchistycznej. By się o tym przekonać, wystarczy spojrzeć na listę wydawanych tam autorów. Figurują tam E. Bernstein, J. Marchlewski, E. Renan, M. Bakunin, P. Kropotkin, E. Dawid, L. Kulczycki (*Anarchizm współczesny*), B. Limanowski, I. Radliński, E. Vandervelde, A. Niemojewski. Jest to dla nas o tyle ważne, że pozwala umiejscowić Brunera też na lewej stronie sceny politycznej.

Z pierwszymi latami pobytu Brunera w Krakowie wiąże się jeszcze jedno jego ważne poczynanie. Odegrał on istotną rolę w powołaniu do życia czasopisma literacko społecznego pt. „Krytyka”. Przez pierwsze dwa lata istnienia czasopisma (1898–1900) był nawet Bruner jego kierownikiem literackim.. Potem redakcję przejął Wilhelm Feldman i prowadził ją aż do roku 1914, kiedy ono przestało istnieć. Aż do roku 1905 był Bruner bardzo aktywnym autorem publikowanych tam materiałów. Według bibliografii Suchodolskiego [10] opublikował w tym czasopiśmie dwa fragmenty prozy, 18 artykułów krytycznych o współczesnych pisarzach polskich, 21 recenzji z wydawnictw i 15 sprawozdań teatralnych. Po roku 1906 udział Brunera w pracach „Krytyki” zanika. Najwidoczniej właśnie wtedy dusza uczonego przemogła duszę literata.

W tym samym roku, w którym zaczęła wychodzić „Krytyka”, doktoryzował się Bruner w Krakowie ze swoich badań nad rozpuszczalnością jodu w rozpuszczalnikach organicznych. Wyjechał też wtedy na staż badawczy do laboratorium Ostwalda w Lipsku. Po powrocie do Krakowa rozpoczął razem z przyjacielem jeszcze ze stu-

diów w Warszawie, Stanisławem Tołłoczka, wspólne badania nad kinetyką reakcji syntezy estrów z chlorku benzoilu i alkoholi alifatycznych, a następnie kinetyką rozpuszczania trudno rozpuszczalnych ciał (jak różne gipsy, arsenik itp.) w wodzie. Na podstawie uzyskanych wyników habilitował się w 1901 roku na Politechnice Lwowskiej. Rok 1903 znamionowała nowa podróż do zachodnich ośrodków naukowych. Bruner przebywał wtedy u Nernsta w Getyndze i Habera w Karlsruhe. Wspólnie z Haberem ogłosił pracę o ogniwie paliwowym Jacquesa [ $\text{Fe}(\text{NaOH}_{\text{stopiony}})\text{C}$ ]. Badacze stwierdzili, że SEM tego ogniwa odpowiada ogniwu tlenowodorowemu. J. Zawadzki zaliczał tę publikację do najbardziej znanych w świecie naukowym prac Brunera.



W roku 1904 wydał Bruner w Warszawie obszerne dzieło pt. *Pojęcia i teorie chemii*. To bardzo ciekawa i dojrzała książka. [11] Bruner ujawnia się tam jako autor bardzo dobrze rozumiejący istotę pracy badawczej i procesu badawczego, a także badacz dokładnie obeznany z historią rozwoju nauk chemicznych. Książka ta to w gruncie rzeczy zarys filozofii chemii przełomu wieków. Przedstawione tam przez Brunera poglądy lokują się nadzwyczaj blisko poglądów współczesnego nam filozofa nauki, Poppera. „Nie mamy (....) żadnej możliwości – pisze Bruner – by prawdziwość jakiejś teorii orzec, skoro nie mamy nigdy możliwości całkowity zakres doświadczenia wyczerpać. Zasób doświadczeń rośnie – i w miarę tego upadają jedna teoria za drugimi i nigdy nie jesteśmy w stanie powiedzieć, czy teoria w danej chwili

li panująca i za prawdę uznana przez nowe doświadczenia nie będzie obalona; przypuszczalny stosunek znanych faktów do faktów może kiedyś dostępnym poznaniu daje tylko pewne, mniej lub więcej dokładne prawdopodobieństwo trwałości danej teorii – nic więcej...” I nieco dalej: „Teoria jest zawsze uogólnieniem i schematyzacją zbadanych faktów; teorię taką przyjęło się zwać hipotezą, choć oczywiście żadnej różnicy między teorią naukową a hipotezą nie ma.”

Po tym dobitnym zastrzeżeniu przechodzi Bruner do opisu drogi kształtowania się teorii strukturalnej w chemii organicznej i pokazuje, że jest ona wynikiem śmiałego zastosowania w chemii hipotezy atomistycznej. Nic lepiej niż właśnie ona nie dowodzi, zdaniem Brunera, słuszności poglądów atomistycznych. Tym stwierdzeniem włącza się Bruner w dyskusję z krytykami „atomizmu”. Ostwaldem, Machem i Waldem. „Chemik – stwierdza Bruner – poruszający się w dziedzinie swych zjawisk nie napotyka nigdzie na zjawiska, które by mu wskazywać mogły, że atomy jego pierwiastków nie są dlań ostatecznymi elementami, do których sprowadzać i z których budować powinien...” Historia chemii jest dla Brunera procesem dowodzenia zasadności hipotezy atomistycznej. Dalsza część książki dotyczy teorii reakcji chemicznych. W całym omawianym dziele jest to część najgłębiej chyba prześlana. Znalazła tu głębokie odbicie nauka o równowagach chemicznych, przedstawiona poglądowo, ale i ściśle. Autor unika przy tym kreowania obrazu teorii skończonych; wielokrotnie wskazuje na te obszary nauki, gdzie tworzenie teorii dopiero się zaczęło, jak np. wtedy w kinetyce chemicznej i nauce o katalizie. Dzieło zamyka rozważanie o hipotezie jedności materii. Znajdujemy tu ciekawe uwagi o układzie Mendelejewa. Zdaniem Brunera wymaga on jeszcze hipotezy uzasadniającej. Nie mogło być inaczej w czasie wydania książki (1904). Propozycje natomiast Crooksa na temat „ewolucji pierwiastków” uważał Bruner za fantazje i widział w nich „odzwierciedlenie idei narzuconych przez Darwina na cały obszar ludzkiego myślenia” .

W czasie, kiedy Bruner pisał omawiane dzieło, nie zaniedbywał przecież prac czysto literackich. Swoje krytyczne szkice o współczesnych pisarzach zebrał w wydanej w roku 1902 we Lwowie książce pt. *Dusze współczesne. Wrażenia literackie*. W ten sposób powstała niemal kompletna panorama pisarskiej Młodej Polski. Zarysował ją Sten-Bruner życzliwie i ciepło, wyraźnie faworyzując dwie postacie: Żeromskiego i Wyspiańskiego. Nieco zmienioną wersję tej książki wydał rok później powtórnie w Warszawie, jako tomik pt. *Pisarze polscy. Wrażenia literackie*. Tym razem książkę opatrzone nadrukiem: *Dozwoleno cenzuroju* co wymagało usunięcia z niej akcentów patriotycznych, godzących w carskie rządy. Przepadł więc np. w tym wydaniu ustęp charakteryzujący krajobraz dojrzewania Żeromskiego: „W żelaznym rygorze młody chłopak styka się z najbrutalniejszymi objawami gwałtu, dni całe otacza go bezustannie beznadziejna brzydota i podłość (...) I oto pod szarym, rozciągniętym niebem zostaje chwilę sam na polach rozległych, pamiętnych. W tumanach kurzu znika mu tłum, który go zwykle otacza, nad nim niebo, zbeszczeszczone tysiącem śladów, pole szczerze i puste, w środku pamiętkowy po dawnej bitwie krzyż.” Ten krajobraz to przecież również krajobraz dojrzewania Brunera, też przecież Kon-

gresowiaka. Usunął też Bruner z warszawskiego wydania całą przeszłość syberyjską Sieroszewskiego.



W roku 1906 wydał Bruner we Lwowie rozszerzoną wersję swojej książki (*Szkice krytyczne*. Lwów 1906) Miała ona zresztą jeszcze jedno wydanie: *O Wyspiańskim i inne szkice krytyczne Jana Stena. Drugi tysiąc*. Lwów 1909. Swoimi rozważaniami objął teraz również pisarzy poprzedniego pokolenia: Asnyka, Prusa, Orzeszkową. Nie ma tam jednak omówienia twórczości Sienkiewicza. Bruner miał do niego wyraźnie krytyczny stosunek. „Prus – pisał – jest jednym z najmoralniejszych pisarzy, nie tylko naszych (...) w całej naszej beletrystyce tylko dzieła Prusa mają wartość umoralniającą. Sienkiewicz chciał być *par excellence* autorem moralnym i mimo wszystko nigdy się to mu nie udało.”

Do Orzeszkowej miał Bruner pretensję o obraz uczonego w powieści *Ad astra*. Był to, jego zdaniem, obraz sztuczny, prezentujący człowieka pysznego i małego. Wybitny ów uczonej latami zwodzi naiwną dziewczynę, nie chcąc się z nią wiązać, z racji rzekomych wymogów swego uczonego powołania. „Nie ma żadnej rozumnej przyczyny – czytamy u Brunera – by najuczeńszy nawet filozof nie miał założyć własnego, szczęśliwego „gniazda rodzinnego”, by nie miał doznać umiarkowanych zresztą i przyzwoitych wzruszeń erotycznych, by potrzebował aż łomów duchowych, chcąc dojść do wielkiej prawdy, że << w głębi złożonej wielce istoty człowieczej istnieje głęboki podkład sił (...) natury uczuciowej, które również prowadzą wzrok do tajników wiedzy.>>” Ale mniejsza o te szczegóły.. To co nas tu powinno interesować, to pytanie czy i w jakim stopniu przekonania Brunera-przyrodnika odbiły

się w jego krytykach literackich. Otóż, ciekawie odbiły się w tych literackich krytykach znane już nam poglądy Brunera na proces poznania. „Błędami oczami hipotez – pisze Sten-Bruner – myśl ludzka wpatruje się w mgły wieczyste”. To samo, choć w bez porównania mniej poetycki sposób, mówił we wstępie do książki o teoriach chemii. I otóż, trudności w interpretacji dzieła literackiego wynikają, jak wydaje się twierdzić Bruner, z wielości równorzędnych hipotez, jakie mogą być użyte dla znalezienia w analizowanym dziele interpretacyjnego porządku.

Albo taka uwaga, jaka mogła się zrodzić chyba tylko u przyrodnika analizującego dzieło literackie: „rzecz to ciekawa i doniosła, jakie minimum słowa, minimum rytmu, uczucia lub myśli niezbędna jest, by wywołać wzruszenie estetyczne?”

Sposób, w jaki Bruner patrzył na Przyrodę najpełniej się chyba odbił w jego rozważaniach o twórczości Wyspiańskiego. Przyroda – pisze – „w każdym szczególnie zda się przypadkiem, żywiołem, w całości swej jest koniecznością, świadomą myślą (...) przyczynowość jest więzadłem, którego potrzebuje nasza bezsiła, ale nie ma jej w zjawiskach. Przyczynowość jest wymówką, którą się usprawiedliwia byt kruchy. (...) Przyczynowości nie zna też przyroda, ona zna tylko swój styl, swój pewien mniej lub więcej jednostajny rodzaj bytowania: „prawa” przyrody są prawami zwyczajowymi, których sama nie zachowuje nawet ściśle. Zupełnie podobna jest twórczość Wyspiańskiego. (...) Chłodną bezmoralność twórczość Wyspiańskiego wspólną ma z przyrodą.”

Nie będę tu komentował poglądów Brunera. Referuję tylko, jakie one były. W ogóle zaś trzeba powiedzieć, że szkice literackie Brunera ujawniają wysoką kulturę literacką autora i głębokie rozumienie pisarskiego rzemiosła. Szkice literackie Stena są życzliwe ludziom. Niekiedy tylko bywały cierpkie, jak choćby w wypowiedzi o twórczości Ferdynanda Hoesika, wziętego podówczas pisarza i wydawcy, który nie bez urazu wspomina łaźnię, jaką mu sprawił Sten na łamach *Krytyki* [12].

Warto zatrzymać się jeszcze nad uwagami Stena, dotyczącymi psychologii pracy twórczej, a więc i pracy uczonego. Jak choćby tymi, jakie zawarł w noweli pt. *Hamlet*. Praca twórcza ma dla Stena wymiar cierpienia.. Podobnie, jak u France’a, w przytoczonym na wstępie tej notatki zdaniu. Bohater jego noweli, zasłużony przemyślowiec, który przecież życia nie zmarnował, tak rozmyśla o życiu swego kolegi, który został sławnym uczonym: „Całe życie spędzone w jednej myśli, poświęcone odnalezieniu jednego prawa, jednego objaśnienia, cała praca rozpalonego przypliwem krwi mózgu, oczu roziskrzonych nadzieją odkrycia – zaklęta w długich szeregach cyfr i wierszów, które przeczyta równy autorowi szalenięc po to, aby nazwać prawa pierwszego błędem, rachunki – fałszem, oczekiwania – uludą. A nad obydwoma za parę lat przejdzie potężnie tłoczący walec czasu; ktoś jeszcze może o nich wspomni, choć dla niego życia w pracach ich nie będzie. Minie jeszcze lat kilka i nazwiska ich porosną wiecznym zapomnieniem, jak zarasta wydeptana w trawie nogą wędrownika ścieżka, po której nikt nigdy nie przejdzie.”

Mimo takich fatalistycznych myśli, Bruner nie zaniedbywał badań. Zajął się studiowaniem kinetyki reakcji fotobromowania węglowodorów aromatyczno-alifa-

tycznych. Tematyką tą nawiązywał do pionierskich prac swojego krakowskiego szefa, Juliana Schramma, i jeszcze wcześniejszych – Bronisława Radziszewskiego. Wokół tych badań skupiło się spore grono gorliwych uczniów uczonego. Jak wspominał jeden z nich, A. Gałeczki, „Uczniowie chętnie garnęli się do prof. Brunera: zapal profesora szczerzy, działający sugestywnie swą bezpośredniością udzielał się uczniom, a umiejętnie przez profesora podsycany, skłaniał ich do żywego, głębszego udziału w pracach profesora... przyjacielski stosunek kierownika do uczniów, żywe zainteresowanie się ich losem oraz chętnie służenie im w razie potrzeby radą mądrą i życzliwą, wszystko to zbliżało uczniów do profesora i wytwarzało w pracowni L. Brunera dziwnie ujmującą atmosferę, która subtelnymi więzami łączyła ich w karną i zwartą z profesorem na czele organizację, pracującą wartecko, wytrwale i wydajnie.”

Wyniki kilkunastu lat pracy podsumował Bruner w roku 1910 na łamach „Kosmosu” [13]. Wspomnijmy tu tylko najważniejsze wyniki tych badań. Zbadał więc Bruner zjawisko, nazwane przezeń „fotochemicznym działaniem następczym”. Stwierdził bowiem, że reakcja zainicjowana na świetle, biegnie nadal i w ciemności. Przyczyną tego zjawiska okazała się obecność śladów tlenu w badanym układzie. Wiele pracy poświęcił wpływom rodzaju rozpuszczalnika na przebieg reakcji, stwierdzając, że podstawieniu w rdzeniu aromatycznym sprzyjają rozpuszczalniki polarne, a podstawieniu w reszcie alifatycznej – apolarne. Wysnuł stąd hipotezę, że jeśli reszty boczne atakuje brom cząsteczkowy, to rdzeń aromatyczny – jony bromu. Szczegółowo zbadał też wpływ różnorodnych katalizatorów na przebieg bromowania. Jak podaje Ruziewicz, jeden z najwybitniejszych kinetyków początków XX wieku, Max Bodenstein, kwalifikował wyniki Brunera jako *zweifello ausserordentlich interessant*. Toczył także Bruner uczony spór z I. Płotnikowem. Dotyczył on rozstrzygnięcia kwestii, czy szybkość reakcji fotobromowania zależy, czy też nie zależy od długości fali światła użytego do aktywacji procesu. Stanowisko Brunera w tej sprawie było, mówiąc ogólnie, problematyczne.

Innymi reakcjami fotochemicznymi, badanymi przez Brunera, były: reakcja fotoizomeryzacji kwasu maleinowego do fumarowego, reakcja fotolizy kwasu szczawowego w obecności soli uranilowych, i, wreszcie, stymulowana światłem addycja bromu do dichloroetylenu. Wyniki tej ostatniej serii badań, wykonanych razem z J. Kozakiem, ukazały się drukiem już po śmierci uczonego.

Z innych badań Brunera warto tu jeszcze wymienić jego prace nad siarkowodorem, selenowodorem i tellurowodorem. Dwa ostatnie związki okazały się, czego wcześniej nie wiedziano, silnymi kwasami.

Podczas semestru zimowego w roku akademickim 1907/1908 wyjechał Bruner do Anglii, gdzie odwiedził laboratoria E. Rutherforda, W. Ramsaya i F.G. Donnana. Do pracowni Rutherforda ciągnęła go niewątpliwie problematyka promieniotwórczych przemian pierwiastków chemicznych. Bruner zainteresował się nią już wcześniej. W 1904 roku wydał w Warszawie swoje tłumaczenie cyklu artykułów J. Staraka, poświęconych tej tematyce [14]. Pobyt w laboratorium Rutherforda zaowoco-

wał własną książką Brunera, pt. *Ewolucja materii* [15]. Książka powstała z wykładów, jakie wygłosił Bruner dla studentów UJ. Po raz chyba pierwszy w krajowej literaturze naukowej pojawiły się tu szeregi przekształceń promieniotwórczych pierwiastków chemicznych, ze szczególnie dokładnym omówieniem „szeregu genetycznego urano-radowego”. Spotykamy tu też twierdzenie, które dla ówczesnych czytelników Brunera musiało być rewelacją. „Jak potężne zasoby energii potencjalnej – pisał tam – nagromadzone są w atomach i jak niezmierny przewrót techniczny musiał by powstać, gdyby te zasoby mogły się nam stać dostępne”. I dalej: „W ciałach promieniotwórczych, a przede wszystkim w radzie, mamy bowiem nowe potężne źródło energii, które we wszystkich rozumowaniach kosmogenicznych uwzględnić musimy”. W swojej książce, a szczególnie w jej drugim wydaniu [16], rozważał Bruner m.in. hipotezę o pochodzeniu energii słońca z przemian promieniotwórczych. Nie były to jednak jego myśli oryginalne, bo rozwijał je wcześniej, w tłumaczonej na nasz język przez Brunera książce Svante Arrhenius [17].

W owych latach niektórzy badacze dokonywali wielu urojonych odkryć, dotyczących przemian promieniotwórczych. M.in., jak zaznacza Bruner, Ramsay stwierdził, że w roztworach soli miedzi, przechowywanych w obecności źródła radonu, powstaje jakoby lit. Nie kto inny, jak Maria Skłodowska-Curie, powtarzając to doświadczenie w naczyniach platynowych, a nie w szkle, wyniku tego nie potwierdziła.

Kilka lat wcześniej wydał Bruner zwięzły zarys historii fizyki [18]. Wyszedł ten zarys w wydrebnionej serii *Poradnika dla samouków*, poświęconej dziejom myśli ludzkiej. Charakter wydawnictwa sprawił, że w wielu miejscach tekst przerażał w popularny wykład praw fizycznych. W całości zaś stanowił jakby fotografię stanu fizyki u progu czekających ją głębokich rewolucji. Autor wyraźnie wyczuwał, że w fizyce nastąpią gruntowne zmiany, nie wiedział jednak jeszcze, jakie one będą.

Dla kompletności obrazu dokonań Brunera-Stena trzeba jeszcze powiedzieć o jego twórczości podręcznikowej. Jeszcze w 1903 roku napisał elementarny podręcznik chemii, pt. *Zasady chemii* [19]. Potem, wraz z S. Tołłoczka, rozwinął go w podręcznik akademicki chemii nieorganicznej [20]. W ciągu lat 1905–1926 miał on siedem kolejnych wydań. Razem z Tołłoczka napisał też Bruner podręcznik chemii organicznej [21]. Ten, w latach 1909–1922, wydawano czterokrotnie. Przeredagował także i uzupełnił czwarte wydanie jakościowej chemii analitycznej Schramma [22] oraz przygotował do druku polskie tłumaczenie ilościowej chemii analitycznej Treadwella [23]. Niemal więc cały zakres wykładów uniwersyteckich z chemii znalazł odbicie w pracach krakowskiego uczonego.

Na wstępie tej notatki postawiliśmy pytanie o wzajemne oddziaływanie na siebie dwóch tak odmiennych stron twórczości Ludwika Brunera. W naszym zwięzłym sprawozdaniu takiej organicznej więzi nie uświadczymy. Być może za próbę przetrzepania mostu między nimi można by uznać podjęcie przez Brunera tłumaczenia dziełka Helmholtza pt. *Fizyczne podstawy malarstwa. Fizjologiczne podstawy harmonii muzycznej* [24]. Ale w gruncie rzeczy można nabrać przekonania, że obie dziedziny swojej twórczości Bruner wyraźnie rozdzielał. Świadczy o tym chociaż-

by to, że swoje ekskursje literackie podpisywał pseudonimem, a nie własnym nazwiskiem. Ale mimo to nie da się takich wpływów, łączących obydwie obszary twórczości uczonego nie zauważyć. Zwłaszcza jeśli chodzi o poglądy filozoficzne Brunera i jego koncepcję poznania naukowego a także myśli dotyczące psychologii pracy badawczej. W swoich badaniach naukowych Bruner reprezentował podejście ilościowo-analityczne. Ono także zdominowało twórczość literacką uczonego. Po pierwszych poetyckich i nowelistycznych wzlotach skupiła się ona przecież na krytyce literackiej. Nie pokrywając się wzajemnie ze sobą, dwa obszary twórczości Ludwika Brunera wyraźnie się wspierały.

Zmarł Bruner nieoczekiwanie, w pełni sił, 5 grudnia 1913 roku.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Gątecki, *Ludwik Bruner jako uczonego i badacz. Wspomnienie pośmiertne*, Kosmos, 1914, 39, 362–398.
- [2] J. Zawadzki, *Ś.p. prof. Ludwik Bruner*, Chemik Polski, 1914, 14, 9–13.
- [3] T. Estreicher, *Bruner Ludwik*, Polski Słownik Biograficzny, 1937, 3, 21–22.
- [4] Wł. Orkan, *Jan Sten. Wspomnienie*, Krytyka, 1914, 41, 16–18.
- [5] I. Stroński, *Pierwszy zakład chemii fizycznej w Polsce*, Studia i materiały z dziejów nauki polskiej, Seria C, z. 5, 107–133.
- [6] Z. Ruziewicz, *Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Cz.II. Lata 1900–1918. Fotochemia w początkach XX stulecia*, [w:] *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*. Wrocław 1998, s. 279–317.
- [7] J. Sten. *Poezye. I. Warszawa. II. Młode lata. III. Krajobrazy*, Lwów 1899.
- [8] J. Sten, *Jeden miesiąc życia. Utwory prozą*, Kraków 1900.
- [9] A. France, *Wybór pism*, T. 1, Lwów 1904, s. VIII.
- [10] W. Suchodolski, *Krytyka 1899–1914. Bibliografia zawartości*. Oss. Wrocław 1953.
- [11] L. Bruner, *Pojęcia i teorie chemii*, Warszawa 1904.
- [12] F. Hoesick, *Powieść mojego życia*, T. 2, Oss. Wrocław-Kraków 1959, s. 344.
- [13] L. Bruner, *Badania dynamiczne nad reakcją bromowania*, Kosmos, 1910, 35, 250–261.
- [14] J. Stark, *Rozkład i zmienność atomów chemicznych*, przełożył z upoważnienia autora L. Bruner., Warszawa 1904.
- [15] L. Bruner, *Ewolucja materii. Zarys nauk o promieniotwórczości*, Kraków 1909.
- [16] L. Bruner, *O ciałach promieniotwórczych*, Warszawa 1914.
- [17] S. Arrhenius, *Obraz wszechświata w dziejach ludzkości*, Warszawa-Lwów 1912.
- [18] L. Bruner, *Rys rozwoju fizyki*, [w:] *Dzieje myśli. Zarys historii rozwoju nauk*, T1, Z1, Warszawa 1907, s. 171–296.
- [19] L. Bruner, *Zasady Chemii*, Kraków 1903.
- [20] L. Bruner, S. Tołłoczko, *Chemia nieorganiczna*, 1905.
- [21] L. Bruner, S. Tołłoczko, *Chemia organiczna*, Warszawa 1909.
- [22] J. Schramm, *Podręcznik analizy chemicznej jakościowej*, wyd. czwarte, Kraków 1912.
- [23] F.P. Treadwell, *Chemia analityczna ilościowa*, Kraków 1912.
- [24] H. Helmholtz, *Fizyczne podstawy malarstwa. Fizjologiczne podstawy harmonii muzycznej*, Warszawa 1902.



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

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

*Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990*, red. Z. Stasicka, cena 25 zł  
Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych. Poradnik dla nauczycieli*, cena 10 zł

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

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

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

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

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

*Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualów chemicznych. Zalecenia 1993*, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręć, M. Suszyńska, cena 25 zł

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

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: BPH SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597.

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.



## REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

Pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz obszernie streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Należy podać słowa kluczowe w jęz. angielskim i polskim.

Na osobnej kartce prosimy o krótką (maks. 150 słów) 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 przez Autorów powyższej informacji będziemy traktować jako zgodę na jej 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”. Redakcja prosi o dołączenie wersji elektronicznej tekstu pracy wraz z informacją o użytym edytorze.

**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. **Do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.**

**Tabele** należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

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

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

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

**DO CZYTELNIKÓW  
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2004 r. wynosi 96 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 48 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.  
Oddział we Wrocławiu  
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław  
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”  
NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2004 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 30 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 10 zł).

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

PTCh Warszawa, ul. Freta 16  
Millennium BIG BG SA, Nr 5711602202-0000000027202458

*Redakcja „Wiadomości Chemicznych”*

## SPIS TREŚCI

Piotr M. WOJCIECHOWSKI: Naturalne orbitale wiązań – metoda NBO . . . . .	193
Agnieszka OLEJNICZAK: Karborany i metalokarborany. Część II. Metalokarborany	213
Andrzej ORZESZKO: Estroimidowe materiały ciekłokrystaliczne . . . . .	231
Roman MAZURKIEWICZ, Beata FRYCZKOWSKA, Rafał GABAŃSKI: Sole winylofosfo- niowe w syntezie organicznej . . . . .	249
Henryk MYSZKA, Dorota BEDNARCZYK: Saponiny steroidowe . . . . .	275
Jerzy CHOMA, Mieczysław JARONIEC, Marcin KŁOSKE: Uporządkowane nanoporo- wate materiały węglowe . . . . .	305
Elżbieta KOCIOŁEK-BALAWĘJDER, Daniel OCIŃSKI: Arsen w technice i środowisku	353
<b>Felieton naukowy</b>	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LVI. Dwie dusze Ludwika Brunera	387

## W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Cezary PIETRASZUK: Dobrze zdefiniowane rutenowe katalizatory metatezy olefin	
Bronisław JAŃCZUK, Katarzyna SZYMCZYK, Wiesław WÓJCIK: Wpływ substancji powierzchniowo czynnych na zwilżalność niskoenergetycznych hydrofo- bowych ciał stałych	
Zbigniew Paweł ZAGÓRSKI: Chemia radiacyjna eksploracji Marsa	
Anna PAWEŁCZYK, Lucjan ZAPRUTKO: Otrzymywanie <i>cis</i> -jasmonu	
Michał BYSTRZEJEWSKI, Andrzej HUCZKO: Procesy oczyszczania nanorurek węgło- wych	
<b>Felieton naukowy</b>	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LVII. Profesor Mastalerz jako egzorcysta	