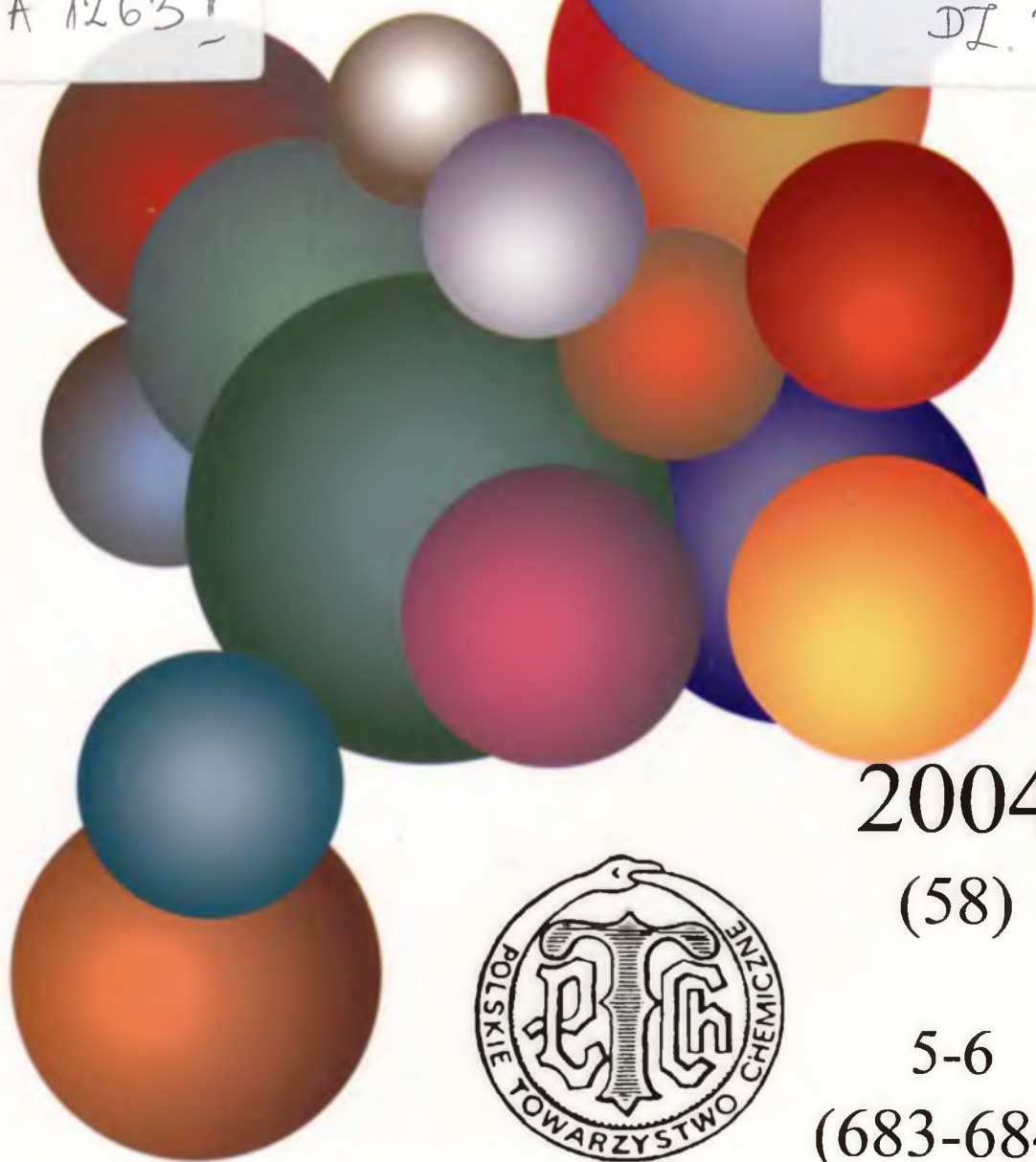


WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 I

DL. 3



2004

(58)

5-6

(683-684)

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

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIERSKI, 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>

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2004

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w maju 2004

Ygotowanie do druku i druk: Firma Wydawnicza K-2, ul. Konopnickiej 6, 00-491 Warszawa, tel./fax: (22) 628-97-66



ALEKSANDER BOGACZ
(1933–1994)
ŻYCIE I DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA

ALEKSANDER BOGACZ
(1933–1994)
LIFE AND SCIENTIFIC ACTIVITY

Bożena Ziólek

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Profesor Aleksander Bogacz urodził się 28 września 1933 roku w Kętach w rodzinie inteligentnej. Wczesne dzieciństwo, do wybuchu wojny, spędził w Krakowie i we Lwowie, gdzie pracował Jego ojciec, urzędnik Dyrekcji Polskich Kolei Państwowych. Przeprowadzenie przez ostrzeliwany San we wrześniu 1939 roku umożliwiło dostanie się do rodzinnych Kęt. Tu, w bliskim sąsiedztwie Oświęcimia, przeżywał wojnę i hitlerowską okupację. Pierwsze nauki pobierał w domu. Uczył Go ojciec, wzbudzając wielostronne zainteresowania. Po wojnie zaczął uczęszczać do Publicznej Szkoły Powszechnej im. Św. Jana Kantego w Kętach, następnie do Gimnazjum i Liceum im. Marii Konopnickiej również w Kętach. W latach 1949–1952 był uczniem Państwowego Technikum Chemicznego w Oświęcimiu, które ukończył egzaminem dojrzałości i otrzymał dyplom technika chemika. Od wczesnych lat pasjonował się nauką, dużo czytał i bardzo chętnie obcował z naturą. Z zamiłowaniem wędrował po górskich szlakach. Studia wyższe odbył w latach 1952–1957 na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej i uzyskał stopień magistra inżyniera chemii specjalności „fizykochemia techniczna”. Pracę naukowo-dydaktyczną rozpoczął przed ukończeniem studiów w roku 1955 jako asystent Katedry Chemii Nieorganicznej Wyższej Szkoły Ekonomicznej we Wrocławiu, a od 1957 roku pracował na takim samym stanowisku w Katedrze Chemii Nieorganicznej I na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Trzy lata później został starszym asystentem. W roku 1956 ożenił się z Ireną Czekańską, absolwentką filologii polskiej Uniwersytetu Wrocławskiego.



Prof Aleksander Bogacz

Na podstawie rozprawy doktorskiej pt. „Badania krioskopowe roztworów chloru i fluorku uranu(IV) w stopionych chlorkach alkalicznych”, której promotorem był profesor Włodzimierz Trzebiatowski, uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych. W październiku 1964 roku awansował na stanowisko adiunkta, a w listopadzie 1968 roku został mianowany docentem w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Tytuł naukowy profesora nadano Mu 1 marca 1989 roku. W dniu 1 października 1993 roku otrzymał nominację na profesora zwyczajnego.

Zmarł nagle na lotnisku w Paryżu podczas trzydniowej podróży służbowej 15 lutego 1994 roku, pozostawiając żonę Irenę oraz synów Sławomira, Adama i Rafała, którzy obecnie również pracują naukowo.

Profesor Bogacz był promotorem 6 zakończonych przewodów doktorskich i autorem kilku ocen dorobku naukowego osób ubiegających się o stanowisko lub tytuł profesora. Recenzował 30 prac doktorskich i 3 prace habilitacyjne. Pełnił liczne funkcje w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich oraz na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, m.in.: dyrektora instytutu (1987–1991), zastępcy dyrektora instytutu ds. dydaktyki (1972–1978), zastępcy dyrektora instytutu ds. badań naukowych i współpracy z przemysłem (1983–1987), kierownika Zakładu Wysokotemperaturowych Procesów Chemicznych w latach 1968–1987 oraz ponownie od 1 września 1991, kierownika studium doktoranckiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (1970–1972), a także prodziekana ds. dydaktyki (1978–1981). Był członkiem komisji egzaminów dyplomowych (1969–1978 oraz 1985–1987) i jej przewodniczącym w latach 1979–1981.

Od 1960 roku Profesor należał do Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a od października 1992 roku pełnił funkcję Przewodniczącego Sekcji Termodynamiki tegoż Towarzystwa. O Jego aktywności naukowej świadczy członkostwo w licznych instytucjach i stowarzyszeniach, jak: Rada Naukowa Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej (od 1969 roku), Komitet Naukowy d/s Hutnictwa Miedzi Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach i Kombinatu Górniczo-Hutniczego w Lubinie (od 1985 roku), Rada Koordynacyjna Centralnego Programu Badań Podstawowych CPBP 03.08 (1988–1990). Ponadto w latach 1983–1986 był członkiem (z wyboru) stowarzyszenia International Working Association for Molten Salt Reactor Development – z siedzibą w Japonii. Profesor Bogacz współorganizował V Sympozjum „Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna” – Trzebieszowice 1978 oraz międzynarodową konferencję „III-rd Conference of the Socialist Countries on Molten Salt Chemistry”, Wrocław–Karpacz 1979.

Za działalność naukową, dydaktyczną i organizacyjną został uhonorowany licznymi odznaczeniami i nagrodami. Wśród nich wymienić należy Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski, Medal Komisji Edukacji Narodowej, Złoty Krzyż Zasługi i Złotą Odznakę Politechniki Wrocławskiej, Nagrodę Zespołową (trzeciego

stopnia) Państwowej Rady ds. Pokojowego Wykorzystania Energii Jądrowej oraz nagrody: Ministra Szkolnictwa Wyższego, Senatu Politechniki Wrocławskiej i Rektora Politechniki Wrocławskiej.

Wielką pasją Profesora była dydaktyka. Na jej organizację i realizację poświęcał wiele czasu. Był doskonałym wykładowcą i nauczycielem, o czym świadczyły rzesze studentów chętnych do udziału w prowadzonych przez Niego zajęciach audytoryjnych, wykładach czy seminariach, a także licznie uczestniczący w Jego konsultacjach. Niezwykle sumienny, zawsze starannie przygotowany do swoich zajęć, imponujący ogromną wiedzą, potrafił jednocześnie w prosty sposób objaśniać skomplikowane zagadnienia naukowe. Młodzież to doceniała, a wychowankowie i współpracownicy mieli okazję wiele się od Niego nauczyć. Opracował i prowadził wykłady z zakresu chemii nieorganicznej, chemii ogólnej, równowag fazowych, termodynamiki procesów metalurgicznych i pirometalurgii. Był współautorem 4 skryptów z chemii nieorganicznej i ogólnej oraz metalurgii chemicznej, a także opiekunem ponad dwudziestu magisterskich prac dyplomowych.

Zainteresowania naukowe Profesora od początku zawodowej drogi były związane z tematyką stopionych soli i wysokich temperatur. Pierwsze prace dotyczyły redukcji fluorku uranu(IV) ciekłym glinem w roztworach stopionych soli oraz konstrukcji laboratoryjnego pieca radiacyjnego. Badania właściwości fizykochemicznych roztworów związków uranu(IV) w stopionych solach, głównie w halogenkach, rozpoczęły znaczący etap w Jego naukowej drodze. Jeszcze pod kierunkiem profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego, stosując metodę krioskopową, wyznaczył wykresy równowag fazowych (krzywe *liquidus*) układów: chlorki litowców-chlorek uranu(IV): LiCl-UCl_4 , NaCl-UCl_4 , KCl-UCl_4 , RbCl-UCl_4 , CsCl-UCl_4 . Badania te potwierdziły istnienie w każdym z tych układów związków typu M_3UCl_6 , topiących się kongruentnie i wykazały występowanie kilku nieznanych dotąd związków topiących się niekongruentnie jak: KU_2Cl_9 , $\text{Rb}_3\text{U}_2\text{Cl}_{11}$, RbUCl_5 , $\text{RbU}_3\text{Cl}_{13}$, Cs_3UCl_7 i $\text{Cs}_3\text{U}_2\text{Cl}_{11}$. Na podstawie badań krioskopowych, wyżej wymienionych stopionych mieszanin, wyznaczono przebieg funkcji termodynamicznych i aktywność termodynamiczną rozpuszczalników, tzn. chlorku uranu(IV) i poszczególnych chlorków litowców w tych roztworach. Stwierdzono, że mieszaniny tych stopionych soli wykazują duże ujemne odstępstwa od właściwości roztworów idealnych i że odstępstwa cząstkowych molowych nadmiarowych entalpii swobodnych chlorku uranu(IV) oraz chlorków litowców od wartości przewidywanych dla roztworów idealnych zwiększają się ze wzrostem promienia kationu litowca.

Istotne dla pracy i osiągnięć naukowych Profesora były liczne kontakty z uczelniami zagranicznymi, współpraca ze znanymi naukowcami, udział w konferencjach międzynarodowych. Pierwszy wyjazd do Rumunii nastąpił po doktoracie. W Bukareszcie, pod kierunkiem prof. I. Murgulescu, a także w zespole prof. prof. S. Zuci i M. Marchidana zajmował się pomiarami przewodnictwa elektrycznego stopionych soli z układów NaI-KI oraz $\text{PbI}_2\text{-KI}$. Rozpoczęta współpraca była przez wiele lat kontynuowana.

Po powrocie do kraju, wraz ze współpracownikami, podjął badania przewodnictwa elektrycznego, napięcia powierzchniowego oraz współczynników dyfuzji jonów: Na^+ , Rb^+ , Cs^+ i Cl^- w stopionych mieszaninach chlorku uranu(IV) z chlorkami litowców. W wyniku tych prac wykazano szereg osobliwości badanych roztworów stopionych soli. Okazało się, że izoterm przewodnictwa elektrycznego właściwego, równoważnikowego i molowego w powyższych układach wykazują ujemne odchylenia od wartości addytywnych oraz od izoterm teoretycznych, określonych przez równania Markova, Kurody i Taniuchi. Jedynie w układzie $\text{LiCl}-\text{UCl}_4$, w zakresie dużych stężeń chlorku uranu(IV), obserwowano dodatnie odstępstwa przewodnictwa molowego od izoterm określonej równaniem Markova. Na izotermach przewodnictwa molowego powyższych układów zaznaczają się punkty charakterystyczne w zakresie stężeń, odpowiadających stechiometrii związków typu M_2UCl_6 . Również izoterm energii aktywacji przewodnictwa molowego wykazują ujemne odchylenia od wartości addytywnych z minimum przy składzie związków M_2UCl_6 . Powyższe fakty wskazują na występowanie w układach $\text{MCl}-\text{UCl}_4$ silnych oddziaływań międzyjonowych, warunkujących tworzenie się jonów kompleksowych UCl_6^{2-} . Trwałość tych jonów zwiększa się ze wzrostem promienia kationu litowca. Porównanie wartości doświadczalnych przewodnictwa z rezultatami obliczonymi na podstawie równania Nernsta-Einsteina (z uwzględnieniem wyznaczonych doświadczalnie wartości współczynników dyfuzji kationów) potwierdziło kationowy charakter przewodnictwa w obszarze dużych stężeń chlorków litowców. Wartości energii aktywacji dyfuzji kationów, podobnie jak wartości energii aktywacji przewodnictwa molowego, maleją wraz ze wzrostem temperatury, jednakże taka zależność energii aktywacji dyfuzji ma inny charakter niż energii aktywacji przewodnictwa. Ta różnica potwierdza odmienne mechanizmy obu procesów transportu. Izoterm objętości molowej w układach $\text{MCl}-\text{UCl}_4$, w przedziale temperatur 800–900 K, mimo ujemnych odstępstw tych roztworów od właściwości roztworów doskonałych, spełniają (z wyjątkiem układu $\text{CsCl}-\text{UCl}_4$) regułę addytywności.

W drugiej połowie lat siedemdziesiątych Profesor Bogacz zainicjował badania przewodnictwa elektrycznego i termodynamiki przemian fazowych związków typu M_2UX_6 (M—litowiec, X—fluorowiec) w powiązaniu z ich strukturą. Dzięki prowadzonym eksperymentom ustalono temperatury topnienia związków: Li_2UBr_6 , Li_2UI_6 , Na_2UI_6 , K_2UI_6 , Rb_2UI_6 , Cs_2UI_6 . Określono również strukturę krystalograficzną związków Cs_2UI_6 , Rb_2UI_6 i K_2UI_6 , wyznaczono wartości entalpii i entropii topnienia sześciohalogenouranianów(IV) litowców oraz wartości entalpii i entropii przemian w fazie stałej tej grupy związków. Przemiany w fazie stałej zostały potwierdzone przez nagłe skokowe zmiany przewodnictwa elektrycznego badanych związków w temperaturach, odpowiadających temperaturom przemian fazowych. Potwierdzono również charakter kationowy przewodnictwa zarówno w fazie stałej jak i w stopionych związkach. Wyniki tych badań pozwoliły także sprecyzować tendencje wzrostu trwałości związków typu M_2UX_6 , a mianowicie, że ich trwałość rośnie ze wzrostem liczby atomowej fluorowca oraz ze wzrostem liczby atomowej litowca. Trwałość

sześćciohalogenouranianów(IV) cezu, rubidu i potasu jest znacznie wyższa niż trwałość sześćciohalogenouranianów(IV) sodu oraz litu. W wyniku tych badań odkryto w tej grupie związku wysokiego przewodnictwa elektrycznego w fazie stałej, np. Na_2UBr_6 .

Pomiary właściwości termodynamicznych i właściwości transportu były prowadzone we współpracy z zespołem prof. Marcelle Gaune-Escard, Institut Universitaire des Systemes Thermiques Industriels, Université de Provence w Marsylii. Prof. Bogacz aktywnie uczestniczył w badaniach przeprowadzanych w laboratorium prof. Gaune-Escard, wyposażonym w nowoczesną aparaturę. Wielokrotnie na krótko wyjeżdżał do Marsylii i tam na Uniwersytecie pracował jako wykładowca, eksperymentator, konsultant oraz opiekun prac dyplomowych. Efektem tej współpracy jest wiele wspólnych publikacji. Badania prowadzone z zespołem prof. M. Gaune-Escard dały impuls do powstania międzynarodowego programu badawczego: „Thermodynamic properties, structure and electrical conductivity of lanthanide (actinide) halides and lanthanide (actinide) halide-alkali metals halide systems” i są kontynuowane w ramach w/w międzynarodowego programu.

Kontakty naukowe z Francją datują się od lat siedemdziesiątych, kiedy to Profesor odbywał staż naukowy w Paryżu, na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Laboratorium Elektrochemii kierowanym przez prof. Mariusa Chemlę, gdzie zajmował się chronopotencjometrią w roztworach stopionych soli. Wyjazdy naukowe do Paryża były wielokrotnie ponawiane. Jednocześnie z pracami paryskimi wywiązała się trwająca ponad 20 lat, omawiana wyżej, współpraca z prof. M. Gaune-Escard i prof. J.P. Brosem na Uniwersytecie w Marsylii. Profesor Bogacz bardzo cenił atmosferę tej uczelni, przyjaźń ludzi, u których zyskał uznanie, dlatego chętnie i często tam powracał. Również ożywiona była wymiana myśli naukowej z ośrodkami uniwersyteckimi Kijowa, Moskwy i Leningradu. Profesor odwiedzał uczelnie rosyjskie i ukraińskie, a na zaproszenie prof. E.G. Poliakowa odbył podróż do Instytutu Chemii Kolskiego Centrum Naukowego Rosyjskiej Akademii Nauk w Apatytach na Półwyspie Kola. Profesorowie A.G. Moraczewski, i A.G. Poliakov – podobnie jak wyżej wymienieni uczeni rumuńscy i francuscy – bywali gośćmi Politechniki Wrocławskiej.

Ważny obszar zainteresowań naukowych Profesora stanowiły właściwości fizykochemiczne halogenków lantanowców i mieszanin z układów podwójnych: $\text{LnX}_3\text{-MX}$; (Ln – oznacza metale z grupy lantanowców, M – metale z grupy litowców, a X – fluorowiec) oraz występujących w nich związków. W ramach badań, prowadzonych we współpracy z Uniwersytetem w Marsylii, wyznaczono entalpie mieszania w ciekłych układach: $\text{PrCl}_3\text{-MCl}$, $\text{NdCl}_3\text{-MCl}$ (gdzie M = Li, Na, K, Rb, Cs) oraz $\text{PrCl}_3\text{-CaCl}_2$, $\text{NdCl}_3\text{-CaCl}_2$, $\text{DyCl}_3\text{-PrCl}_3$. Przeprowadzono także pomiary kalorymetryczne w ciekłych mieszaninach bromkowych: $\text{NdBr}_3\text{-MBr}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) i jodkowych $\text{NdI}_3\text{-MI}$. Dzięki tym badaniom wyznaczono funkcje termodynamiczne zarówno czystych halogenków lantanowców, jak i kongruentnie topiących się związków, występujących w układach podwójnych z halogenkami

litowców (w fazie stałej i ciekłej). Określono również wpływ wielkości promieni jonowych: lantanowca, litowca i halogenu na właściwości termodynamiczne podwójnych układów $\text{LnX}_3\text{-MX}$. Na podstawie wyznaczonych wartości entalpii mieszania przedyskutowano możliwość tworzenia się jonów kompleksowych i ich formy w badanych ciekłych układach. Stwierdzono występowanie jonów kompleksowych LnX_6^{3-} , których trwałość zwiększa się ze wzrostem liczby atomowej, a zatem i ze wzrostem promienia litowca, natomiast wzrost promienia jonowego fluorowca powoduje zmniejszenie stabilności jonu kompleksowego LnX_6^{3-} . Badania te pozwoliły na sporządzenie szeregu wykresów równowag fazowych w podwójnych układach $\text{LnX}_3\text{-MX}$, często dotychczas nieznanymi – lub na weryfikację doświadczalną już wyznaczonych diagramów, co do których doniesienia literatury przedmiotu były sprzeczne, a diagramy niekompletne.

Kontynuowano też pomiary przewodnictwa elektrycznego i termodynamiki przemian fazowych związków typu M_3LnCl_6 oraz M_3LnBr_6 w fazie stałej i ciekłej. Uzyskane informacje pozwoliły na podział tych związków na 2 grupy. Część z nich tworzy się w podwyższonych temperaturach i posiada wyłącznie wysokotemperaturową odmianę o strukturze regularnej typu elpasolitu. Druga grupa to związki posiadające zarówno odmianę wysokotemperaturową, jak i niskotemperaturową o strukturze jednoskośnej typu Cs_3BiCl_6 .

Badania właściwości fizykochemicznych roztworów halogenków lantanowców w stopionych solach obejmowały również rozpoznanie podstawowych parametrów elektrolitycznego wydzielania metali (lantanowców) ze stopów solnych. Prace z zakresu lantanowców i ich związków doprowadziły do powstania technologii otrzymywania lantanowców lekkich w skali wielkolaboratoryjnej i ćwierćtechnicznej oraz stały się przedmiotem kilku patentów. Opracowano metody otrzymywania lekkich lantanowców i ich stopów przez elektrolizę stopionych soli (mieszanina chlorku lantanowca z chlorkiem potasu) oraz dzięki redukcji chlorków lantanowców za pomocą wapnia. Zastosowanie tych metod do otrzymywania czystych lantanowców bądź ich stopów w skali kilku kilogramów wymagało zbudowania odpowiedniej instalacji. Pod kierunkiem profesora Bogacza i z udziałem członków Jego zespołu przeprowadzono szereg prób w skali wielkolaboratoryjnej oraz półtechnicznej w urządzeniach zbudowanych i zainstalowanych w Zakładzie Doświadczalnym „Hydro-Mech” w Kowarach. Główne węzły technologiczne tej instalacji stanowiły: piec do chlorowania tlenków i wodorotlenków lantanowców, piec do przetapiania chlorków lantanowców w atmosferze chlorowodoru, reaktor do wapienotermicznej redukcji chlorków lantanowców oraz elektrolizery, umożliwiające otrzymywanie lantanowców lekkich bądź ich stopów (tzw. miszmetal) przez elektrolizę odpowiedniej mieszaniny stopionych soli. Dzięki doświadczeniom zdobytym podczas prób w skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej oraz przez wykorzystanie niektórych elementów poprzednio stosowanych urządzeń na dalszym etapie badań nad technologią otrzymywania metalicznych lantanowców opracowano między innymi: dwie metody otrzymywania neodymu i jego stopów z żelazem, oryginalną me-

tość odzyskiwania neodymu z odpadów, powstających przy produkcji magnesów (z układu: neodym–żelazo–bor), technologię uzysku lantanu i ceru metodą wapniotermiczną, metodę otrzymywania praeodymu a także metodę otrzymywania stopów lantanu i ceru z glinem lub cynkiem. Przy zastosowaniu opracowanych oryginalnych metod uzyskiwano poszczególne metale bądź ich stopy w ilościach kilogramowych, w zależności od potrzeb.

Zainteresowania naukowe Profesora rozszerzyły się o tematykę z zakresu właściwości fizykochemicznych ciekłych żużli syntetycznych i przemysłowych, pochodzących głównie z hutnictwa miedzi. Badania właściwości ciekłych żużli, zwłaszcza krzemianowych, miały aspekt podstawowy i stosowany. Ciekłe żużle stanowią inną klasę cieczy jonowych niż stopione sole. Jednostkami ich struktury są bowiem, oprócz małych ruchliwych kationów, duże spolimeryzowane aniony polikrzemianowe, co stanowi przyczynę ich odmiennych właściwości. Badania właściwości fizykochemicznych ciekłych krzemianów wymagały zatem stosowania innych materiałów i odmiennych technik pomiarowych niż w doświadczeniach ze stopionymi solami. W zespole, kierowanym przez Profesora, wyznaczono przewodnictwo elektryczne ciekłych żużli przemysłu miedziowego oraz żużli syntetycznych z układu $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Cu}_2\text{O}$, współczynniki dyfuzji jonów miedzi(I) oraz ołowiu(II) w ciekłym dwukrzemianie sodu a także niektóre właściwości termodynamiczne ciekłych żużli. Prace te były prowadzone z myślą o ewentualnej możliwości odzyskiwania miedzi i metali towarzyszących miedzi w tych żużlach oraz o zmniejszeniu strat miedzi przechodzącej do żużla. W tym celu wykonano szereg doświadczeń laboratoryjnych i prób w skali technicznej (w Hucie Miedzi w Legnicy) ekstrakcji miedzi oraz metali towarzyszących z żużli przemysłu miedziowego stopionymi solami, głównie mieszaniną stopionych chlorków: sodu i potasu lub chlorków: wapnia i sodu. Zastosowanie mieszanin chlorków: wapnia i sodu prowadziło do bardzo dobrego efektu zmniejszenia w żużlu stężenia miedzi, kobaltu i srebra, jednakże towarzyszyły temu duże straty metali z powodu przejścia ich chlorków do fazy gazowej. Opracowano sposób odzyskiwania wyekstrahowanych (do stopu solnego) metali przez elektrolizę stopionych soli. Próbom laboratoryjnym procesu ekstrakcji miedzi i innych metali stopionymi solami towarzyszyły badania podstawowe procesu wymiany jonów w ciekłym układzie żużel krzemianowy – sól. Przeprowadzono modelowe badania wymiany jonów kobaltu pomiędzy żużlem z układu $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ a stopionym chlorkiem sodu. Wyznaczono współczynnik podziału jonów kobaltu(II) między ciekły żużel i stopioną sól, obliczono (na podstawie pomiarów SEM odpowiednio skonstruowanych ogniów) współczynniki aktywności tlenku kobaltu(II) w żużlu oraz podstawowe parametry, decydujące o szybkości transportu jonów kobaltu(II) z fazy solnej do krzemianowej. Najwolniejszym etapem procesu przechodzenia jonów kobaltu(II) z fazy solnej do krzemianowej okazała się ich dyfuzja w żużlu. Na podstawie doświadczalnie wyznaczonych zależności SEM odpowiednich ogniów od czasu, przy jednoczesnym rozwiązaniu równania dyfuzji dla rozpatrywanego przypadku, obliczono współczynniki dyfuzji jonów kobaltu(II)

w badanych stopach krzemianowych. Przeprowadzono również szereg prób odmiedziowania żużli szybowych i konwertorowych. W celu zmniejszenia zawartości miedzi, kobaltu, srebra w żużlu stosowano piryt, odpady węglowe, zawierające piryt, ciekłą surówkę i gazy redukujące. W wyniku działania czynników nasierczających (piryt, odpady węglowe zawierające siarkę lub piryt) otrzymywano ubogi kamień miedzioy. Próby laboratoryjne odmiedziowania żużli tlenkowych (z procesu zawieszinowego otrzymywania miedzi) z zastosowaniem ciekłej surówki wykazały możliwość obniżenia zawartości miedzi w tych żużlach do około 0,5% wag., przy udziale surówki w ilości 15% wag. w stosunku do masy żużla. Nawęglanie ciekłej surówki gazami redukującymi (mieszaniną propan-butan lub metanem) umożliwiało prowadzenie procesu odmiedziowania w sposób ciągły. Stosowane czynniki redukujące dawały dobre efekty odmiedziowania żużli tak z tradycyjnego procesu szybowego, jak i z procesu zawieszinowego otrzymywania miedzi. Inny aspekt tych badań był związany z poprawianiem czystości miedzi otrzymywanej w procesie hutniczym, zwłaszcza ze zmniejszeniem zawartości ołowiu w miedzi dzięki zastosowaniu metody rafinacji żużlowej ciekłej miedzi. Wyznaczono wpływ składu żużli syntetycznych na efekt rafinacji. Opracowano metodę rafinacji miedzi otrzymywanej w procesie hutniczym. Na podstawie prób w skali laboratoryjnej dobrano odpowiedni skład mieszaniny tlenków, stanowiących po stopieniu żużel syntetyczny. Badaniom w skali laboratoryjnej towarzyszyła teoretyczna analiza możliwości przeprowadzenia ołowiu z fazy metalicznej miedzi do fazy ciekłego żużla. Przedstawiono termodynamiczny i elektrochemiczny opis procesu ogniowej rafinacji miedzi z zastosowaniem ciekłych żużli syntetycznych. Oba modele potwierdzały możliwość przeprowadzenia z dobrym skutkiem procesu rafinacji. Jednakże wyniki tych obliczeń oraz badań laboratoryjnych wzbudzały wiele kontrowersji wśród metalurgów, którym efekty tej pracy zostały przedstawione na konferencji „Rozwój Nowoczesnych Technologii w Przemśle Metali Nieżelaznych” w roku 1977 w Gliwicach. Dopiero przeprowadzone doświadczenia rafinacji miedzi w skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej w Hucie Miedzi Legnica ostatecznie potwierdziły zgodność praktyki z teorią. Wykonano także próby rafinacji miedzi w warunkach przemysłowych, gdy wsad do pieca hutniczego składał się z 65 ton miedzi stałej i 55 ton miedzi konwertorowej. Proces rafinacji żużlowej miedzi pozwalał zmniejszyć zawartość ołowiu w metalicznej miedzi do poziomu poniżej 0,5% Pb, czyli poniżej stężenia dopuszczalnego przez ówczesne normy. Proces rafinacji żużlowej ciekłej miedzi z ołowiu był stosowany w skali przemysłowej w Hucie Miedzi Głogów II w roku 1980.

Zbadano również przebieg korozji elementów kotła odzysknicowego w Hucie Miedzi Głogów i określono jej przyczyny. Wyniki tych badań były zaskakujące, gdyż okazało się, że za korozję elementów orurowania kotła odzysknicowego odpowiedzialne są niskotopiące sole: KHSO_4 i $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, które powstają wskutek reakcji między pyłami i osadami, znajdującymi się na orurowaniu kotła w atmosferze pary wodnej, trójtlenku siarki i par kwasu siarkowego.

Podjęto próby opracowania metody umożliwiającej w sposób ciągły oznaczanie zawartości miedzi w półproduktach hutniczych. Towarzyszące tym działaniom badania podstawowe doprowadziły do konstrukcji ogniwa, pozwalającego na określenie aktywności tlenku miedzi(I) w żużlach. Dodatkowo wykonano badania rozpuszczalności srebra w ciekłych syntetycznych żużlach krzemianowych. Okazało się, że rozpuszczalność srebra w żużlach krzemianowych rośnie z ciśnieniem cząstkowym tlenu oraz ze zwiększeniem stężenia tlenku miedzi(I) w tych żużlach. Obserwowano też nieznaczny wzrost stężenia srebra w żużlu przy wzroście zawartości tlenku chromu(III) w stopie krzemianowym.

Profesor Bogacz wraz z zespołem prowadził badania nad wytwarzaniem powłok tantalowych na podłożach metalicznych przez elektrolizę stopionych soli. Próbom otrzymywania tych powłok towarzyszyły odpowiednie badania elektrochemiczne.

Opracował również sposób odzysku kobaltu z polimetalicznego surowca odpadowego. W celu przetworzenia surowca pochodzącego z Huty Baildon, zastosowano metodę polegającą na spiekaniu chlorującym, ługowaniu spieku, następnie oczyszczano otrzymane roztwory chlorku kobaltu(II) i strącano chlorkowy pentaaminkompleks kobaltu(III), a następnie przeprowadzano go w uwodniony tlenek kobaltu(III), nadający się do bezpośredniej redukcji wodorem w warunkach Huty Baildon. Wyznaczono optymalne parametry w/w procesów i określono uzysk kobaltu na każdym etapie. Otrzymane wyniki wskazywały na możliwość odzysku kobaltu z koncentratu odpadowego przez spiekanie chlorujące z chlorkiem amonu. Na podstawie badań laboratoryjnych zaproponowano schemat technologiczny przeróbki surowca odpadowego w celu uzyskania sproszkowanego kobaltu o wymaganej czystości. Proszek metalicznego kobaltu mógł być wykorzystywany do produkcji węglików spiekanych lub trwałych magnesów. Zgodnie z zaproponowanym schematem technologicznym przeprowadzono wstępne próby w skali wielkolaboratoryjnej, potwierdzające parametry optymalne prowadzenia procesu wyznaczone podczas eksperymentów.

Wyniki badań prowadzonych przez Profesora i jego współpracowników zostały przedstawione w 87 publikacjach i na kilkudziesięciu konferencjach w kraju i za granicą, a osiągnięcia technologiczne są przedmiotem 14 patentów oraz 1 monografii. Ponadto wyniki prac, w szczególności wykonywanych na zlecenie przemysłu, zawarto w kilkudziesięciu niepublikowanych raportach.

Profesor Bogacz posiadał wyjątkową umiejętność kojarzenia wiedzy podstawowej z potrzebami technologii i praktyki przemysłowej. Jego prace są wysoko cenione zarówno przez chemików, jak i metalurgów, czego dowodzą liczne ich cytowania w literaturze chemicznej i metalurgicznej. Podejmował się realizacji niezwykle trudnych tematów, zwłaszcza skomplikowanych doświadczalnie; sam też pracował eksperymentalnie, wykazując przy tym nieprzeciętne zdolności manualne. Był człowiekiem niezwykle skromnym, życzliwym i uczynnym. Starał się przekazać swą ogromną wiedzę i doświadczenie Uczniom i Wychowankom. Miał wiele

planów naukowych i badawczych. Niestety, część z nich pozostanie niezrealizowana. W pamięci swoich uczniów i współpracowników, do których Autorka ma zaszczyt się zaliczać, pozostanie wzorem wiedzy i pracowitości.

Autorka serdecznie dziękuje pani dr Irenie Bogaczowej za udostępnienie materiałów z rodzinnego archiwum i pomoc okazaną przy redagowaniu niniejszego opracowania.

SPIS PUBLIKACJI NAUKOWYCH ALEKSANDRA BOGACZA

A. Prace, artykuły i komunikaty naukowe (publikowane w całości)

- [1] W. Trzebiatowski, A. Bogacz, I. Barycka, *Badania nad redukcją fluorku uranu(IV) ciekłym glinem w stopach solnych*, Nukleonika, 1959, 4, 591-598.
- [2] J. Niemiec, A. Bogacz, *Laboratoryjny piec radiacyjny*, Chem. Stos., 1962, 6, 147.
- [3] A. Kiszka, A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Formation of ion complexes of uranium(IV) chloride in molten LiCl-KCl eutectic mixture*, Symposium „Theory and Structure of Complex Compounds”, Wrocław 1962, PWT-Pergamon Press, Warszawa 1964, p. 661-664.
- [4] A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Cryoscopic investigations of uranium(IV) chloride and fluoride in the fused LiCl-KCl eutectic*, Roczn. Chem., 1964, 38, 723-728.
- [5] A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Thermodynamic characteristics of uranium(IV) chloride in melts with alkali chlorides based on phase diagrams*, Roczn. Chem., 1964, 38, 729-744.
- [6] A. Kiszka, A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Własności termodynamiczne UCl_3 i UCl_4 w roztworach stopionych chlorków alkalicznych z pomiarów SEM ogniów oraz z pomiarów krioskopowych*, Nukleonika, 1965, 10, (Suplement), 229-237.
- [7] A. Bogacz, S. Zuca, *Conductibilité électrique des systemes KI-NaI et KI-PbI₂ a l'état fondu*, Rev. Roum. Chim., 1966, 11, 183-189.
- [8] A. Bogacz, B. Ziółek, *Electrical conductivities and densities of molten salts in the systems $MCl-UCl_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$)*, Roczn. Chem., 1970, 44, 665-680.
- [9] A. Bogacz, B. Ziółek, *Electrical conductivities, densities and surface tensions of molten salts in the system $LiCl-UCl_4$* , Roczn. Chem., 1970, 44, 857-870.
- [10] A. Bogacz, B. Ziółek, J. Gospoś, *Badania nad odzyskiwaniem miedzi i kobaltu z ciekłego żużla szybowego przez ekstrakcję stopionymi solami*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., Studia i materiały, 1971, Nr 4, 3-8.
- [11] A. Bogacz, B. Ziółek, J. Gospoś, *Badania krioskopowe rozcieńczonych roztworów V_2O_5 w stopionych chlorkach alkalicznych*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., Studia i materiały, 1971, Nr 4, 9-17.
- [12] J. Terpilowski, W. Gaweł, A. Bogacz, *Badania kriometryczne układu $AgCl-UCl_4$* , Roczn. Chem., 1972, 46, 3-8.
- [13] J. Gospoś, B. Ziółek, A. Bogacz, *Badania nad odzyskiem miedzi i innych metali z ciekłych żużli szybowych i konwertorowych*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1973, Nr 17, Konferencje Nr 2, 409-416.
- [14] B. Ziółek, A. Bogacz, *Cryometric studies on dilute oxygen vanadium(V) compounds solutions in fused alkali chlorides*, Roczn. Chem., 1974, 48, 1671-1682.
- [15] A. Bogacz, *Właściwości fizykochemiczne i struktura ciekłych żużli*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1975, Nr 27, Studia i materiały Nr 14, 3-30.

- [16] A. Bogacz, J. Gospoś, J. Kalinowska, Cz. Mazanek, *Właściwości fizykochemiczne żużli syntetycznych z układu $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* , Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1975, Nr 27, Studia i materiały Nr 14, 31-42.
- [17] A. Bogacz, J. Gospoś, B. Ziótek, *Konduktywność ciekłych żużli szybowych przemysłu miedziowego oraz żużli syntetycznych z układu $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* , Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1975, Nr 27, Studia i materiały Nr 14, 43-56.
- [18] A. Bogacz, J. Gospoś, W. Szklarski, B. Ziótek, *Ekstrakcja miedzi i metali towarzyszących z ciekłych żużli stopionymi solami i elektrolityczne wydzielanie metali ze stopów solnych*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1975, Nr 27, Studia i materiały Nr 14, 57-75.
- [19] A. Bogacz, T. Niewodniczański, *Wyznaczanie współczynników samodyfuzji jonów w solach stopionych*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1976, Nr 31, Konferencje nr 8, 153-161.
- [20] A. Bogacz, L. Byszyński, R. Chamer, J. Gospoś, B. Ziótek, *Ekstrakcja związków miedzi, kobaltu, srebra z ciekłych żużli stopionym chlorkiem sodu*, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr., Nr 31, 1976, Konferencje Nr 8, 167-174.
- [21] Cz. Mazanek, A. Bogacz, W. Szklarski, B. Ziótek, Z. Ciurla, *Badania nad możliwością wykorzystania pirytów węglowych dla odzyskiwania miedzi z żużli przemysłu miedziowego. cz. II. Badania nad odmiedziowaniem żużli szybowych i konwertorowych przy użyciu odpadów węglowych zawierających piryt*, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalni, 1976, Nr 10, 23-28.
- [22] A. Bogacz, J. Gospoś, Cz. Mazanek, W. Szklarski, B. Ziótek, L. Byszyński, R. Chamer, S. Sobierajski, Z. Śmieszek, *Zagadnienia ogniowej rafinacji miedzi od zanieczyszczeń metalicznych*, Sesja Naukowa „Rozwój Nowoczesnych Technologii w Przemysle Metali Nieżelaznych”, Gliwice, listopad 1977, tom III, *Metalurgia część I*, str 67-84.
- [23] B. Ziótek, A. Bogacz, *Electric conductivities and molar volumes of salts in the NaCl-NaVO_3 system*, Roczn. Chem., 1977, 51, 1943-1954.
- [24] Y. Fouque, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Synthese, mesures des conductibilites electriques et des entropies de changements d'etat pour le compose Na_2UBr_6* , J. Chim. Physiq., 1978, 75, 360-366.
- [25] W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Novel alkali metal heksabromo- and heksaidouranates(IV)*, Materials Science, 1978, IV/3, 117-121.
- [26] M. Strzyżewska, W. Szklarski, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Otrzymywanie bezwodnych chlorków lantanowców i itru*, Rudy Metale, 1978, 23, 444-448.
- [27] W. Szklarski, A. Bogacz, M. Strzyżewska, *Elektrolityczne otrzymywanie lekkich lantanowców z ciekłych stopów chlorkowych w skali wielkolaboratoryjnej*, Rudy Metale, 1979, 24, 163-167.
- [28] W. Szczepaniak, M. Wiśniowski, A. Bogacz, *Electrical conductivity of liquid alkali metal heksahalouranates(IV)*, „III International Conference on Molten Salts Chemistry”, Wrocław-Karpacz, May 28–June 1, 1979, *Proceedings*, 312-317.
- [29] A. Bogacz, M. Strzyżewska, W. Szklarski, *Electrowinning of light lanthanides from fused chlorides and fluorides*, „III International Conference on Molten Salts Chemistry”, Wrocław-Karpacz, May 28–June 1, 1979, *Proceedings*, 14-18.
- [30] J. Gospoś, A. Bogacz, *Exchange of ions in the liquid heterogenous system: sodium chloride – synthetic slag*, „III International Conference on Molten Salt Chemistry”, Wrocław-Karpacz, May 28–June 1, 1979, *Proceedings*, 67-72.
- [31] B. Ziótek, A. Bogacz, *Electrical conductivities of molten slags from the copper industry*, „III International Conference on Molten Salts Chemistry”, Wrocław-Karpacz, May 28–June 1, 1979, *Proceedings*, 357-363.
- [32] B. Ziótek, A. Bogacz, T. Niewodniczański, *Transport properties in liquid systems: MCl-UCl , ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)*, Chem. Zvesti, 1979, 33, 467-478.

- [33] A. Bogacz, B. Ziółek, *Przewodnictwo elektryczne ciekłych żużli*, Prace naukowe Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach, 1979, VIII/3, 109-115.
- [34] A. Bogacz, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, A.W. Hewat, J.C. Taylor, *Construcion new fast ion conductors from uranium halides – the UCl_6/Na_2UBr_6 structures*, J.Phys.C, Solid State, 1980, 13, 5273-5278.
- [35] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *UBr₆ compound: determination of high temperature phase transitions from electrical conductivity and calorimetric measurements in the temperature range 715–930 K*, J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42, 257-260.
- [36] J. Gospoś, J. Szust, A. Bogacz, *Kinetics of the Co(II) ions exchange in the liquid systems $Na_2O-SiO_2-Fe_2O_3/NaCl$ in the temperature range 1200–1400 K*, Metall. Trans., 1981, 12 B, 95-101.
- [37] Z. Bagdach, R. Błaszczuk, A. Bogacz, M. Strzyżewska, W. Szklarski, *Otrzymywanie miszmetalów i lekkich lantanowców w skali wielkolaboratoryjnej i półtechnicznej*, Konferencja Naukowo-Techniczna „Materiały dla Przemysłu Elektronicznego” Jelenia Góra–Cieplice, 29–30 maj 1980, str. 211–217.
- [38] A. Bogacz, K. Lemański, Cz. Mazanek, B. Ziółek, *Issledowanija po obezmiezivaniuju metallurgiceskich slakov z vysokoprocentnim sodержaniem miedi*, „12th October Meeting of Miners and Metallurgists”, Univerzitet u Beogradu, Technicki Fakultet u Boru (Jugosławia), 1–3 October 1980, Bor, tom II, str. 311-348.
- [39] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Recherche des transitions de phase des composes M_2UBr_6 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)*, Journées de Calorimetrie et d'Analyse Thermique 1982, Geneve, 28–30 Mars 1982, opubl. Calorim. Anal. Therm., 1982, 13, 1.4.19–1.4.26.
- [40] B. Ziółek, J. Gospoś, A. Bogacz, *Badania nad odmiedziowaniem żużli przemysłu miedziowego. Cz. I. Badania laboratoryjne nad odzyskiwaniem miedzi i metali towarzyszących z ciekłych żużli szybowych i konwertyrowych*, Rudy Metale, 1982, R 27, 168-171.
- [41] B. Ziółek, J. Gospoś, A. Bogacz, *Badania nad odmiedziowaniem żużli przemysłu miedziowego. Cz. II. Badania na odzyskiem miedzi i metali towarzyszących z żużli o wysokiej zawartości miedzi*, Rudy Metale, 1982, R 27, 311-314.
- [42] J.P. Bros, Y. Fouque, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *UI₆ compound: determination of high temperature phase transitions from electrical conductivity and calorimetric measurements*, J. Chim. Physiq., 1982, 79, 715-718.
- [43] A. Bogacz, P. Łoś, W. Szklarski, J. Josiak, *Elektrolityczne otrzymywanie TiB_2 i LaB_6* , Rudy Metale, 1983, R 28, 134-130.
- [44] A. Bogacz, M. Wiśniewski, Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, *Comparison et critique des enthalpies de fusion des composes M_2UCl_6 ($M = Li, Na, Cs$) obtenues par cryometrie et calorimetrie*, Journées de Calorimetrie et Analyse Thermique, la Gaillarde, 16–17 Mai 1983, publ. Calorim. Anal. Therm., 1983, 14, 339-342.
- [45] M. Wiśniewski, A. Bogacz, *Phase transitions of hexafluorouranates(IV) lithium group*, Materials Science, 1983, IX, 91-99.
- [46] A. Bogacz, W. Szczepaniak, J.P. Bros, Y. Fouque, M. Gaune-Escard, *Electrical conductivity and enthalpies of transformation in Li_2UBr_6 between 500K and 800 K. Comparison with Na_2UBr_6* , J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1984, 80, 2935-2941.
- [47] A.W. Hewat, J.C. Taylor, M. Gaune-Escard, J.P. Bros, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Structural transitions and ionic conduction in Na_2UBr_6* , J. Physics C, Solid State Phys., 1984, 17, 4587-4600.
- [48] P. Łoś, J. Josiak, A. Bogacz, W. Szklarski, *Tantalum castings deposition from molten fluoride electrolytes*, Arch. Hutn., 1984, 29, 515-527.

- [49] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, M. Wiśniowski, A. Bogacz, *Etude structurale et thermodynamique du composé UCl_6* , *Materiały III Polskiej Konferencji Kalorymetrii i Analizy Termicznej*, Zakopane 16–22 września 1984, Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, Warszawa 1985, str. 52-59.
- [50] M. Gambino, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Doświadczalne wyznaczenie pojemności cieplnej Na_2UBr_6* , *Materiały III Polskiej Konferencji Kalorymetrii i Analizy Termicznej*, Zakopane 16–22 września 1984, Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, Warszawa 1985, str. 60-67.
- [51] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, M. Wiśniowski, A. Bogacz, *UCl_6 compound: determination of high temperature phase transitions from electrical conductivity and calorimetric measurements*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 777-779.
- [52] B. Strzelbicka, A. Bogacz, J. Kaźmierczak, *Chronopotentiometric study of $Cu(I)/Pt$ electrode processes in molten $Na_2Si_2O_5$* , *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 731-739.
- [53] A. Bogacz, E. Ingier-Stocka, L. Rycerz, W. Szymański, *Metoda odzysku kobaltu z polimetalicznego surowca odpadowego*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1985, **17**, 163-178.
- [54] B. Strzelbicka, A. Bogacz, *Chronopotentiometric of $Pb(II)/Pt$ electrode processes in molten $Na_2Si_2O_5$* , *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 865-870.
- [55] A. Bogacz, *Origines and developpement des recherches sur les sels fondus en Pologne*, *Molten Salts Bull.*, 1986, **30**, 2-7.
- [56] A. Kisza, A. Bogacz, *Inicjujący wpływ Profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego na badania stopionych soli, Włodzimierz Trzebiatowski (1906-1982), pół wieku działalności naukowej*, Wrocław, Zakład Narodowy im. Ossolińskich 1986, str. 99-102; *Wiad.Chem.*, 1986, **40**, 579-583.
- [57] J.P. Bros, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, A.W. Hewat, *Structural transitions in UCl_6 anticipating melting*, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1987, **43**, 113-116.
- [58] E. Ingier-Stocka, L. Rycerz, W. Szymański, A. Bogacz, *The recovery of cobalt from a polymetalic oxide being a byproduct in the process of tungsten recovery from hard alloy scrap*, XIX Octobar-sko Savjetovanije Rudara, Metalurgija i Technologija, Technicki Fakultet Bor, Institute za Bakar, Bor, Bor 1-2 Octobra 1987, *Soapstenija, Kniga 2, Metalurgija i Technologija*, Bor 1987, str. 148-153.
- [59] B. Ziółek, A. Bogacz, *Electrical conductivity of liquid slags from the flash smelting of copper concentrates*, *Arch. Metall.*, 1987, **32**, 631-643.
- [60] A. Bogacz, E. Jurzyk, R. Chamer, *Podział srebra między ciekłą miedź i ciekły żużel*, *Metalurgia Miedzi '88, III Konferencja Międzynarodowa*, Kombinat Górniczo-Hutniczy Lubin, Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice, 1988, str. 245-256.
- [61] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, M. Wiśniowski, A. Bogacz, *Electrical conductivities and enthalpies of transformations in Li_2UCl_6 , Na_2UCl_6 and Cs_2UCl_6* , *Sixth Conference of Socialist Countries on Molten Salt Chemistry*, Czechoslovak Scientific-Technical Society, Smolenice, 6-9 June 1988, str. 32-35.
- [62] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, M. Wiśniowski, A. Bogacz, *Li_2UCl_6 , Na_2UCl_6 and Cs_2UCl_6 compounds: enthalpies of phase transitions and electrical conductivity in the solid and liquid states*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 128-135.
- [63] W. Szklarski, P. Łoś, A. Bogacz, J. Josiak, *Wytwarzanie powłok tantalowych na przedmiotach stalowych przez elektrolizę stopionych fluorków*, Sesja Naukowa CPBP 01.15, Cedzyna 28-30 Maj 1987, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 1989, str. 317-322.
- [64] E. Ingier-Stocka, A. Bogacz, *Thermal decomposition of $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, Part I. Non-isothermal, quasi-isothermal and scanning electronmicroscopy studies*, *J. Therm. Anal.*, 1989, **35**, 1371-1384.
- [65] A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szymański, *Metallurgy of Nd and its alloys*, „III Konferencja o prvocnych zemin”, Zemlinska Sirava 25-28 IX. 1989, *Proceedings*, str. 62-64.

- [66] A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szymański, S. Rumianowski, *Metallurgy of neodymium and its alloys for permanent magnets production*, „1-st International Symposium „Interprogres – Metallurgy”, Kosice-Bratislava, 26–29 June 1990, *Proceedings*, str. 1-4.
- [67] E. Ingier-Stocka, L. Rycerz, W. Szymański, A. Bogacz, *Wycorzystanie tlenkowego koncentratu kobaltowego stanowiącego odpad z przeróbki złomu spieków twardych w Hucie Baildon do odzyskiwania kobaltu*, *Prace Nauk. Politechn. Szczec.* nr 366, *Inst..Technol.Chem.*, 1990, nr 11, 199-231.
- [68] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Neodymium chloride and alkali chloride mixtures. Calorimetric investigations and modeling*, *Mater.Sci.Forum*, 1991, **73-75**, 61-70.
- [69] B. Ziółek, W. Szklarski, A. Bogacz, *The solubility of silver in the liquid mixtures of oxides $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ system with addition of Cu_2O and Cr_2O_3* , *Arch. Metall.*, 1991, **36**, 43-56.
- [70] A. Bogacz, *40 lat pracy naukowej i dydaktycznej Profesora Adama Barteckiego*, *Wiad. Chem.*, 1991, **45**, 1-3.
- [71] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, *Rare-Earth Metallurgy and Molten Salts*, (Editorial), *Molten Salts Bull.*, 1992, No 48, 2-11.
- [72] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, A. Bogacz, W. Szczepaniak, *Entropies of phase transitions in the $M_3\text{LnCl}_6$ compounds ($M = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) and K_2LaCl_6* , *J. Alloys Compounds*, 1994, **204**, 189-192.
- [73] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Enthalpies of phase transition in lanthanide chlorides LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 , ErCl_3 and TmCl_3* , *J. Alloys Compounds*, 1994, **204**, 193-196.
- [74] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Calorimetric investigation of $\text{NdCl}_3\text{-MCl}$ liquid mixtures (where M is Na, K, Rb, Cs)*, *Thermochim. Acta*, 1994, **236**, 67-80.
- [75] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Enthalpies of mixing in $\text{PrCl}_3\text{-CaCl}_2$ and $\text{NdCl}_3\text{-CaCl}_2$ liquid systems*, *Thermochim. Acta*, 1994, **236**, 51-58.
- [76] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Calorimetric investigation of $\text{PrCl}_3\text{-NaCl}$ and $\text{PrCl}_3\text{-KCl}$ liquid mixtures*, *Thermochim. Acta*, 1994, **236**, 59-66.
- [77] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, A. Bogacz, *Enthalpies of mixing in the $\text{DyCl}_3\text{-NaCl}$, $\text{DyCl}_3\text{-KCl}$ and $\text{DyCl}_3\text{-PrCl}_3$ liquid systems*, *J. Alloys Compounds*, 1994, **204**, 185-188.
- [78] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Calorimetric investigation of the $\text{PrCl}_3\text{-MCl}$ melts and of the $M_3\text{PrCl}_6$ compounds ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)*, *Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts*, San Francisco 1994, *Proceedings Volume 94-13*, 91-98.
- [79] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Calorimetric investigations of the MBr-NdBr melts ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$)*, *J. Thermal Analysis*, 1995, **45**, 1117-1124.
- [80] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, A. Bogacz, *Physicochemical properties of the rare earth chlorides LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$)*, *Proceedings of the International Harald Oye Symposium*, Trondheim –Norway, February 1995, 2-3, p.29-41 .
- [81] P. Gaune, M. Gaune-Escard, L. Rycerz, A. Bogacz, *Electrical conductivity of molten LnCl_3 and $M_3\text{LnCl}_6$ compounds ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$; $M = \text{K, Rb, Cs}$)*, *J. Alloys Compounds*, 1996, **235**, 143-149.
- [82] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Heat capacity of LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3* , *J. Alloys Compounds*, 1996, **235**, 176-181.
- [83] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Formation enthalpies of the MBr-LaBr liquid mixtures ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)*, *Thermochim. Acta*, 1996, **279**, 1-10.
- [84] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Formation enthalpies of the MBr-NdBr liquid mixtures ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)*, *Thermochim. Acta*, 1996, **279**, 11-25.

- [85] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Thermodynamic and transport properties of mixtures of neodymium chloride with alkali chlorides*, „1st Conference on Ionic liquids and solid electrolytes”, Szklarska Poręba, June 12–14, *Proceedings*, 1997, 64–75.
- [86] A. Bogacz, L. Rycerz, S. Rumianowski, W. Szklarski, W. Szymański, *Otrzymywanie lantanowców lekkich i ich stopów*, „II Kongres Technologii Chemicznej”, Wrocław 15–18 wrzesień 1997, *Materiały*, Wrocław 1998, t. III, 1243–1252.
- [87] A. Bogacz, L. Rycerz, S. Rumianowski, W. Szymański, W. Szklarski, *Technology of light lanthanide metals production*, *High Temp. Material Processes*, 1999, 3, 461–474.

B. Publikacje podręcznikowe

- [88] Praca zbiorowa, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej*, skrypt PWr., Wrocław 1970.
- [89] Praca zbiorowa, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii*, skrypt PWr., Wrocław 1974.
- [90] Praca zbiorowa, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii*, skrypt PWr., (wydanie drugie poprawione i uzupełnione), Wrocław 1976.
- [91] A. Bogacz, Cz. Mazanek, *Wybrane zagadnienia z teorii procesów metalurgicznych*, skrypt PWr., Wrocław 1979.
- [92] Praca zbiorowa, *Podstawy chemii – ćwiczenia laboratoryjne*, skrypt PWr., Wrocław 1982.
- [93] A. Bogacz, *Otrzymywanie metali ziem rzadkich i ich stopów [w:] Pierwiastki ziem rzadkich, surowce, technologie, zastosowania*, red. W. Charewicz, WNT, Warszawa 1990.

C. Komunikaty i referaty na konferencjach naukowych (publikowane w formie krótkich streszczeń)

- [94] W. Trzebiatowski, A. Bogacz, *Phase diagrams of the systems: UCl_4 – MCl ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) and its thermodynamic characteristics*, IUPAC Conference, London, June 1963. (poster)
- [95] A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Badania krioskopowe UCl_4 i UF_4 w stopionej mieszaninie eutektycznej $LiCl$ – KCl* , „I Krajowe Sympozjum Chemii Jądrowej”, Warszawa, 10–12 luty 1964. (komunikat)
- [96] W. Trzebiatowski, A. Bogacz, *Równowagi fazowe UCl_4 ze stopionymi chlorkami alkalicznymi i ich charakterystyka termodynamiczna*, Zjazd Naukowy PTCh, Łódź, marzec 1964. (komunikat)
- [97] A. Kiszka, A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Własności termodynamiczne UCl_3 i UCl_4 w roztworach stopionych chlorków alkalicznych z pomiarów SEM oraz z pomiarów krioskopowych*, I Krajowe Sympozjum Chemii Jądrowej, Warszawa, 10–12 luty 1964. (komunikat)
- [98] A. Bogacz, W. Trzebiatowski, *Przewodnictwo elektryczne i struktura stopów chlorku uranu(IV) z chlorkami alkalicznymi*, Sympozjum „Struktura związków chemicznych”, Wrocław, czerwiec 1967. (komunikat)
- [99] A. Bogacz, B. Ziótek, *La conductibilité électrique, le volume molaire et la tension superficielle des systèmes MCl – UCl_4 ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) à l'état fondu*, National Congress of Chemistry, Bucharest 1973. (komunikat)
- [100] B. Ziótek, A. Bogacz, *Przewodnictwo elektryczne właściwe, równoważnikowe i cząstkowe w ciekłych układach UCl_4 – MCl ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$)*, III Sympozjum „Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna”, Karpacz, czerwiec 1974. (komunikat)
- [101] J. Gospoś, A. Bogacz, *Równowagi jonowe w układzie ciekłych nie miesających się faz SiO_2 – Fe_2O_3 – $Na_2O/NaCl$ zawierających jony $Co(II)$ i $Cu(I)$* , III Sympozjum „Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna”, Karpacz, czerwiec 1974. (komunikat)

- [102] A. Bogacz, W. Szklarski, *Badania nad selektywnym elektrolitycznym wydzieleniem miedzi, kobaltu i żelaza z roztworów ich chlorków w stopionych chlorkach alkalicznych w skali wielkolaboratoryjnej*, III Sympozjum „Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna”, Karpacz, czerwiec 1974. (komunikat)
- [103] B. Ziółek, A. Bogacz, *Etudes cryometrique des solutions des composes du vanadium(V) dans les chlorures alcalins fondu*, Proprietes Thermodynamiques et Utilisation des Milieux Ioniques Fondus, Marseille 15–16 Mars 1974. (komunikat)
- [104] A. Bogacz, Cz. Mazanek, R. Chamer, L. Byszyński, S. Sobierajski, Z. Śmieszek, W. Szklarski, J. Gospoś, B. Ziółek, *O możliwości zastosowania rafinacji żuźlowej do przerobu złomu miedzianego*, Rola badań laboratoryjnych w nowoczesnej technologii, Wiśła 1975. (referat)
- [105] J. Gospoś, A. Bogacz, *Ionic equilibria in the system: molten salt-molten slag*, Molten Salt Discussion Group, Invergordon, 21–22 May 1975. (komunikat)
- [106] B. Ziółek, A. Bogacz, T. Niewodniczański, *Transport properties in the liquid systems $MCl-UCl_4$* , „II Conference of the Socialist Countries on Molten Salts”, Merseburg 1977. (komunikat)
- [107] J. Gospoś, A. Bogacz, *Equilibre ionique et l'echange des ions du cobalt(II) dans un systeme fondu: laities – sel*, Journees d'Etude sur les Sels Fondus, Liege, 6–8 Juin 1979. (komunikat)
- [108] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Composé UBr_3 : determination des transitions de phase a haute temperature a partir de mesures electriques et termiques*, Journees d'Etude sur les Sels Fondus, Liege, 6–8 Juin 1979. (komunikat)
- [109] A. Bogacz, W. Szczepaniak, *La conductibilite electrique et les transformations de phase des composes du type M_2UBr_6 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)*, Congres de Grenoble – Etude des Sels Fondus, La Motte d'Aveillans, 4–6 Juin 1980. (komunikat)
- [110] Z. Bagdach, R. Błaszczuk, A. Jasiński, A. Bogacz, M. Strzyżewska, W. Szklarski, *Metoda poluce-nia mismetalla*, „13 October Meeting of Miners and Metallurgists”, Bor, październik 1981. (referat)
- [111] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, A. Bogacz, A.W. Hewat, *Thermodynamic and structural aspects of phase transitions in some uranium compounds*, European Symposium on Thermal Analysis, ESTA 2, September 1981. (komunikat)
- [112] M. Strzyżewska, W. Szczepaniak, B. Ziółek, A. Bogacz, *Activity of Cu_2O in melts from $Na_2O-SiO_2-Cu_2O$ system*, „IVth Conference of the Socialist Countries on Molten Salts Chemistry and Electrochemistry”, Balatofured, October 5–8, 1981, Extended Abstracts 102-104. (komunikat)
- [113] A. Bogacz, W. Szklarski, *Cathodic reduction of $La(III)$ on Mo electrode in molten chlorides*, „IV th Conference of the Socialist Countries on Molten Salts Chemistry and Electrochemistry”, Balatofured, October 5–8, 1981, Extended Abstracts 110-112. (komunikat)
- [114] M. Wiśniowski, A. Bogacz, *Electric conductivity and phase transitions of lithium group hexachlorouranates(IV)*, „IVth Conference of the Socialist Countries on Molten Salts Chemistry and Electrochemistry”, Balatofured, October 5–8, 1981, Extended Abstracts 119-121. (komunikat)
- [115] A. Bogacz, B. Ziółek, M. Wiśniowski, *Thermodynamic and transport properties of melts from the systems: UCl_4 – alkali chlorides*, „EUCHEM Conference on Molten Salts”, La Gaillarde, 24–28 May 1982. (poster)
- [116] B. Strzelbicka, J. Kaźmierczak, A. Bogacz, *Etude de la diffusion des ions $Cu(I)$ et $Pb(II)$ dans le disilicate de sodium fondu*, Journees d'Etude des Sels Fondus 1983, Paris, 8–10 Juin 1983, Abstracts, 3. (komunikat)
- [117] E. Ingier-Stocka, L. Rycerz, W. Szymański, A. Bogacz, *Odzysk kobaltu z odpadowego koncentratu kobaltowego metoda spiekania chlorującego*, VIII Konferencja Naukowo-Techniczna „Badania naukowe w nowoczesnej technologii – surowce wtórne metali nieżelaznych”, Wiśła 19–21 październik 1983. (komunikat)

- [118] A. Bogacz, *Właściwości fizykochemiczne ciekłych roztworów chlorku uranu(IV) w stopionych chlorkach litowców*, Konwersatorium Elektrochemii Soli Stopionych, Mogilany, wrzesień 1983. (referat)
- [119] P. Łoś, J. Josiak, A. Bogacz, W. Szklarski, *Elektroosadzanie tantalu na podłożach metalicznych*, Konwersatorium Elektrochemii Soli Stopionych, Mogilany, wrzesień 1983. (komunikat)
- [120] A. Bogacz, *Zastosowanie soli stopionych w metalurgii metali nieżelaznych*, Seminarium: „Badania podstawowe w metalurgii wtórnych metali nieżelaznych”, Politechnika Śląska, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego, Kokotek, 25–27 październik 1984. (referat)
- [121] A. Bogacz, J.P. Bros, Y. Fouque, M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, *The ionic compounds Li_2UBr_6 and Na_2UBr_6 : electrical conductivity and enthalpies of phase transitions*, „10th Experimental Thermodynamic Conference”, Sheffield, 2–4 April 1984. (komunikat)
- [122] K. Lemański, A. Bogacz, *Aktivnost zakisi miedzi(I) v slakach iz sistema $SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3$* , „V Konferencja Socjalisticeskich Stran po Chimii Rasplavennykh Solej”, Kjev, 8–14 październik 1984. (komunikat)
- [123] Y. Fouque, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, M. Wiśniowski, A. Bogacz, *Recherche des transitions de phase pour le compose Cs_3UCl_6 a partir des mesures electriques et thermiques*, Journées d’Etude des Sels Fondus, Padova, 3–5 Juin 1985, *Resumes de Memoires*, 19-20. (komunikat)
- [124] M. Gaune-Escard, Y. Fouque, J.P. Bros, A. Bogacz, M. Wiśniowski, *Phase transitions of M_2UX_6 compounds. Enthalpy and electrical conductivity of Li_2UCl_6 and Na_2UCl_6* , „41st Annual Calorimetry Conference”, Somerset, 17–22 August 1986, 76. (komunikat)
- [125] M. Gambino, J.P. Bros, M. Gaune-Escard, A. Bogacz, W. Szczepaniak, *Determination des capacites calorifiques molaires des composes du type M_2UX_6 avec $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ et $X = Cl, Br$* , Journées d’étude sur les capacités calorifiques des systèmes condensés, Cadarache, 25–26 Septembre 1986. (komunikat)
- [126] E. Ingier-Stocka, L. Rycerz, W. Szymański, A. Bogacz, *Wykorzystanie tlenkowego koncentratu kobaltowego, stanowiącego odpad z przeróbki złomu spieków twardych w Hucie Baildon do odzyskiwania kobaltu*, Sympozjum: „Zagospodarowanie Odpadów i Technologie Bezodpadowe w Przemysle Nieorganicznym”, 23–24 czerwca 1987, Szczecin (referat)
- [127] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, *Calorimetric investigation of $NdCl_3$ and $NdCl_3-MCl$ mixtures*, „International Conference on High Temperatures Chemistry of Inorganic Materials”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, April 3–7, 1989, poster 2. 61/2C. (poster)
- [128] L. Rycerz, A. Bogacz, *Redukcja chlorku neodymu przy pomocy stopów Al–Ca*, Materiały Dorocznego Zjazdu Naukowego PTCh, Szczecin 5–wrzesień 1990, 32. (komunikat)
- [129] A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szklarski, W. Szymański, S. Rumianowski, *Metallurgy of neodymium and its alloys for permanent magnets production*, „Czechoslovak Scientific-Technical Society”, Kosice-Bratislava, 26–29 grudzień 1990, *Zbornik*, 1–4. (komunikat)
- [130] M. Gaune-Escard, J.P. Bros, A. Bogacz, *Equilibres des phases dans le melange fondu $KCl-NbCl_3$* , Journées d’Etude des Equilibres entre Phases, 3–4 Avril 1991, Utrecht. (komunikat)
- [131] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Calorimetric investigation of the $KCl-NdCl_3$ molten salt system*, Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, 23–28 June 1991, Moscow. (komunikat)
- [132] Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Phase transition in the M_3NdCl_6 compounds ($M = K, Rb, Cs$): heat capacity and electrical conductivity*, „7th High Temperature Materials Properties”, Orleans, June 17–20, 1991. (komunikat)
- [133] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Thermodynamics of mixtures of neodymium chloride with alkali chlorides*, „3rd Symposium on Molten Salt Technology”, July 15–19, 1991 Paris. (komunikat)

- [134] M. Gaune-Escard, W. Szczepaniak, L. Rycerz, A. Bogacz, *Phase transitions in the M_3NdCl_6 compounds ($M = K, Rb, Cs$): heat capacity and enthalpy changes in the temperature range 20–830°C*, „Gordon Research Conference – Molten Salts and Liquids Metals”, August 5–9, 1991 Tilton, New Hampshire. (poster)
- [135] A. Bogacz, *Technologia otrzymywania neodymu i stopów z żelazem jako surowców do produkcji magnesów z układu Nd–Fe–B*, IV Konferencja Chemików Nieorganików, 13–14 grudzień 1991, Wrocław. (referat)
- [136] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Phase transitions in the M_3NdCl_6 compounds: electrical conductivity and thermodynamics*, „EUCHEM Conference on Molten Salts”, March 29–April 3, 1992, De Han. (referat)
- [137] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Physicochemical properties of solid and liquid rare-earth halides*, „12th IUPAC Conference”, 16–21 August 1992, Snowbird, Utah. *Proceedings-Abstracts* 199-200. (poster)
- [138] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, J. Mochinaga, Y. Iwadate, R. Takagi, *Physicochemical properties of solid and liquid rare earth halides*, „4th Japan-China Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology”, 11–12 Nov. 1992, Kyoto, *Extended Abstract* 1-4. (referat)
- [139] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Mixing properties of the $MCl-LnCl$ melts ($M = Na, K; Ln = Nd, Pr$)*, International Seminar on High Temp. Chemistry And Functional Materials, Kyoto, Nov. 13, 1992, *Extended Abstr* 1. (komunikat)
- [140] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Enthalpy of mixing in the liquid systems $NdCl_3-CaCl_2$ and $PrCl_3-CaCl_2$* , Czechoslovak-French-Polish Conference on Calorimetry and Experimental Thermodynamics, Prague, Czech Republic, September 4–7, 1993, *Abstracts*, 133. (komunikat)
- [141] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Enthalpy of mixing in the halide systems $PrCl_3-NaCl$ and $PrCl_3-KCl$* , „Czechoslovak-French-Polish Conference on Calorimetry and Experimental Thermodynamics, Prague, Czech Republic, September 4–7, 1993, *Abstracts*, 148. (komunikat)
- [142] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Phase transitions in $LaCl_3$ and $xMCl-LaCl_3$ compounds*, Molten Salt Discussion Group, 20 December 1993, London. (referat)
- [143] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Calorimetric investigation of the $MBr-NdBr_3$ melts ($M = Li, Na, K, Cs$)*, „6th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis W. Świątosławski”, Zakopane, 18–22 September 1994, Abstract, 116. (komunikat)
- [144] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Calorimetric investigations of the M_3NdCl_6 and M_3NdBr_6 compounds ($M = K, Rb, Cs$)*, „6th European Symposium on thermal Analysis and Calorimetry”, Grado, September 11–16, 1994, *Abstracts*, 262. (poster)
- [145] A. Bogacz, L. Rycerz, S. Rumianowski, W. Szymański, W. Szklarski, *Technology of light lanthanide production*, „Research Conference on Molten Salts: from Structural Aspects to Waste Processing”, June 27–July 3, Pourquerolles 1998. (komunikat)
- [146] L. Rycerz, A. Bogacz, S. Rumianowski, W. Szymański, W. Szklarski, *Otrzymywanie stopów lantanowców lekkich z glinem*, XLI Zjazd Naukowy PTChem i SliTPrzem. Chem., 14–18 wrzesień 1998, S3K1, str. 171. (komunikat)

D. Patenty

- [147] A. Bogacz, J. Gospoś, B. Ziółek, R. Chamer, S. Musiał, *Sposób odzyskiwania metali kolorowych z ciekłych żużli pirometalurgii miedzi*, Patent nr 75 739, świadectwo autorskie nr 67 118 z dnia 29 kwietnia 1975.
- [148] R. Chamer, Cz. Mazanek, A. Bogacz, S. Sędzik, S. Musiał, W. Kowal, *Sposób odzyskiwania metali z ciekłych żużli hutnictwa miedzi, zwłaszcza miedzi i kobaltu*, Patent nr 84 121, świadectwo autorskie nr 84 410 z dnia 18 czerwca 1977.
- [149] Cz. Mazanek, A. Bogacz, B. Ziółek, W. Szklarski, J. Gospoś, R. Chamer, L. Byszyński, J. Hycnar, Z. Pietras, *Sposób odzyskiwania metali kolorowych z żużli hutnictwa miedzi*, Patent nr 88 217, świadectwo autorskie nr 93 627 z dnia 16 listopada 1977.
- [150] A. Bogacz, W. Szklarski, Cz. Mazanek, R. Chamer, L. Byszyński, B. Ziółek, J. Gospoś, *Sposób usuwania zanieczyszczeń metalicznych z ciekłej miedzi*, Patent nr 93 686, świadectwo autorskie nr 106 510 z dnia 19 stycznia 1978.
- [151] Z. Bagdach, R. Błaszczuk, A. Bogacz, Z. Regiewicz, M. Strzyżewska, W. Szklarski, *Elektrolizer, zwłaszcza do wytwarzania miszmetalów*, Patent nr 123 180, świadectwo autorskie nr 182 042 z dnia 1 marca 1984.
- [152] Z. Śmieszek, R. Chamer, R. Wojciechowski, Cz. Mazanek, A. Bogacz, Z. Pachon, S. Musiał, K. Lemański, *Sposób odmiedziowania żużli, zwłaszcza z procesów zawieszinowych w hutnictwie miedzi*, Patent nr 120 304, świadectwo autorskie nr 174 592 z dnia 30 stycznia 1984.
- [153] Z. Bagdach, R. Błaszczuk, A. Bogacz, Z. Regiewicz, M. Strzyżewska, W. Szklarski, *Sposób wytwarzania miszmetalów lub lantanowców lekkich*, Patent nr 123 179, świadectwo autorskie nr 182 032 z dnia 25 stycznia 1985.
- [154] A. Bogacz, W. Szklarski, J. Leśniak, K. Lemański, S. Pawluczuk, T. Stebel, Z. Ząbek, M. Załuski, *Sposób aktywacji elektrod*, Patent nr 130 165, świadectwo autorskie nr 200 353 z dnia 22 września 1987.
- [155] W. Szymański, L. Rycerz, A. Bogacz, E. Ingier-Stocka, *Sposób odzysku kobaltu ze złomu jego stopów twardych*, Patent nr 132 071, świadectwo autorskie nr 205 482 z dnia 20 stycznia 1988.
- [156] L. Rycerz, A. Bogacz, *Sposób wytwarzania lantanowców lekkich*, zgłoszenie patentowe P-278 087 (potwierdzone przez Urząd Patentowy dnia 3 marca 1989).
- [157] W. Szklarski, P. Łoś, A. Bogacz, J. Josiak, *Sposób wytwarzania powłok tantalowych na podłożach metalicznych, a zwłaszcza na podłożach stalowych*, Patent nr 153113, świadectwo autorskie nr 267671 z dnia 4 listopada 1991.
- [158] L. Rycerz, A. Bogacz, *Sposób wytwarzania stopów lantanowców lekkich z glinem*, Patent PL 160 855, 1993.
- [159] L. Rycerz, A. Bogacz, *Sposób wytwarzania stopów lantanowców lekkich z cynkiem*, Patent PL 160 953, 1994.
- [160] A. Bogacz, L. Rycerz, S. Rumianowski, W. Szymański, *Sposób wytwarzania stopu neodym-żelazo*, Patent PL 161 378, 1994.

**POWSTAWANIE WĘGLOWODORÓW
W MATERIAŁACH NIEORGANICZNYCH**

**FORMATION OF HYDROCARBONS
IN THE EARTH'S CRUST**

Stanisław Malinowski*

Od Redakcji

Abstract

Wstęp

1. Fizyczne właściwości tlenku magnezu
2. Otrzymywanie tlenku magnezu MgO
3. Defekty sieciowe w MgO
4. Wydzielanie wodoru i tlenu z MgO
5. Stałe roztwory wody w minerałach
6. Węgiel w sieci krystalicznej MgO
7. Analiza widm tlenku magnezu w podczerwieni
8. Wydzielanie węglowodorów z preparatów MgO
9. Ekstrakcja kwasów karboksylowych i dikarboksylowych z tlenku magnezu i minerałów krzemianowych

Streszczenie i wnioski

Piśmiennictwo cytowane

* Tekst do druku przygotował Prof. Adam Bielański za zgodą Rodziny zmarłego w 2001 r. Profesora Stanisława Malinowskiego

OD REDAKCJI

Profesor Stanisław Malinowski, wieloletni profesor Politechniki Warszawskiej, członek rzeczywisty Polskiej Akademii Nauk, twórca polskiej szkoły katalizy organicznej, zmarły 12 października 2001, w swoich licznych pracach z zakresu katalizy zasadowej wiele uwagi poświęcił tlenkowi magnezu jako katalizatorowi. Stąd też pochodziło jego bardziej ogólne zainteresowanie właściwościami tego tlenku i dalszymi pracami rozwijającymi ten dział. Na przełomie lat 80. i 90. „odkrył” on szczególnie interesujące prace zespołu prof. Friedemanna Freunda z Uniwersytetu w Kolonii dotyczące nieznanych dotąd właściwości tlenku magnezu. Badacze ci wykazali, że preparaty MgO, nawet o najwyższej osiągalnej czystości, nie są nigdy wolne od drobnych ilości związanej wody oraz tlenków węgla tworzących zdefektowania sieci krystalicznej. W czasie ogrzewania w próżni emitują one w wysokich temperaturach nie tylko cząsteczki wody, ale również wodór cząsteczkowy i tlen atomowy. Co więcej, okazało się także, że preparaty technicznie czystego MgO emitują także w tych warunkach całą gamę węglowodorów. Całość tych badań opartych o szeroki arsenał współczesnych metod fizyki i fizykochemii ciała stałego pozwoliła autorom na przedstawienie teorii mechanizmu wspomnianych procesów, a równocześnie zwracała uwagę na zasadniczą możliwość na zachodzenie analogicznych procesów w skorupie ziemskiej i tworzenie węglowodorów na drodze abiotycznej.

Wynikiem zainteresowania prof. Malinowskiego pracami Freunda był jego artykuł przeglądowy opublikowany jako jeden z rozdziałów wydawnictwa zbiorowego *Earthquake Thermodynamics and Phase Transformations in the Earth's Interior* (R. Teisseyre ed., Academic Press, 2001) wznowiony w zeszycie „Polish Journal of Chemistry” poświęconym pamięci prof. Malinowskiego.

W ostatnich miesiącach swojego życia Profesor zajął się przygotowaniem nowego artykułu na ten temat przeznaczonego do opublikowania w języku polskim. Pisał go pomimo pogarszającego się stanu zdrowia. Pozostałe notatki stanowią całość, która wymagała uporządkowania i usunięcia pewnych powtórek, a także konfrontacji z literaturą, a wreszcie uzupełnienia wiadomościami o najnowszych wynikach. Dzięki uprzejmości prof. Freunda, który obecnie jest związany z San Jose State University oraz NASA Ames Research Centre w Kalifornii uzyskaliśmy informacje o jego niedawno opublikowanych pracach dotyczących obecności śladów substancji organicznych w skałach pochodzenia wulkanicznego. Oparty o te informacje rozdział 9 tekstu artykułu został dodany do tekstu prof. Malinowskiego jako uzupełnienie redakcyjne.

Całość prac Freunda stwarza nowy obszar badań niezwykle ciekawy z punktu widzenia geochemii wskazując na możliwość tworzenia substancji organicznych w skałach wylewnych na drodze abiotycznej. Rodzi się nawet pytanie, czy na tej drodze mogły powstać większe skupiska węglowodorów. Problemy te widział tak Prof. Malinowski, który w swoich notatkach naszkicował nawet konsekwentny program badań w tej dziedzinie. Nie wchodząc w zagadnienie możliwości doraźnego podjęcia takich prac w naszym kraju, dołączyliśmy ten tekst jako podsumowanie. Zasługuje on także na opublikowanie jako świadectwo nieustającej pasji naukowej i inwencji twórczej jego autora. Niech opublikowanie tego artykułu będzie wyrazem pamięci o znakomitym uczonym, człowieku o gorącym sercu i przyjacielu wielu spośród nas.

ABSTRACT

A series of papers by F. Freund and his collaborators concerning the defect structure of water and/or carbon dioxide doped magnesium oxide is reviewed. The model of defect structure has been used to explain high temperature emission of water vapour, hydrogen and oxygen as well as some hydrocarbons from such preparations. According to the authors similar effects may also occur in the case of CaO or SiO₂ and silicates. The possibility of abiotic formation of hydrocarbons in the earth's crust is discussed.

WSTĘP

Ciała stałe, czy to uporządkowane o budowie krystalicznej, czy też bezpostaciowe, stanowią przedmiot coraz większego zainteresowania naukowców i technologów w rozmaitych dziedzinach wiedzy. Fizyka i chemia ciała stałego stały się podstawą dla poznania właściwości fizycznych i chemicznych tych ciał. Tworzą one obecnie wydzielony dział nauki i technologii. Poznanie nowych właściwości fizycznych czy chemicznych ciał stałych prowadzi z jednej strony do otrzymania nowych materiałów oraz do lepszego zrozumienia otaczającego nas świata – z drugiej. Najlepszym tego przykładem jest powiązanie, jakie istnieje pomiędzy budową skorupy ziemskiej i zjawisk w niej zachodzących a odkryciem nowych zjawisk fizycznych i chemicznych, jakie w skali atomowej zachodzą wewnątrz ciała stałego.

Znaną jest rzeczą, że metale a także tlenki metali otrzymane różnymi drogami zawierają liczne defekty w sieci krystalicznej o różnej postaci i różnych rozmiarach. Wpływają one na właściwości tak powierzchni krysztalów jak i ich wnętrza. Zależy to w znacznym stopniu od zastosowanej metody syntezy ciał stałych jak np. sposobu i warunków krystalizacji (temperatury, ciśnienia, szybkości syntezy, wprowadzonych domieszek itd.).

Obecnie wiemy, że zjawiska związane z występowaniem defektów mają bardzo ogólny charakter. Spotykamy je w licznych tlenkach metali, m.in. magnezu i glinu, w tlenku krzemu, w krzemianach i glinokrzemianach, a szerzej biorąc – w skałach. Ten ostatni geofizyczny czy geochemiczny aspekt tego zagadnienia jest dopiero w początkach swojego rozwoju. Już obecnie otrzymane wyniki wskazują jednak, że skala tego zagadnienia jest olbrzymia z punktu widzenia materiałów, jakich dotyczy (woda w skorupie ziemskiej, przemiany skał, trzęsienia ziemi itp.) oraz z punktu widzenia czystej nauki.

Niniejsze opracowanie ma na celu przedstawienie koncepcji oraz wyników dotychczasowych badań w obrębie pewnego typu reakcji, które w uproszczeniu można by nazwać „rozpuszczaniem” w ciałach stałych małych cząsteczek w ten sposób, że wprowadzenie ich nie zmienia struktury sieci krystalicznej ciała stałego. Badanie te rozpoczęła w 1978 roku grupa uczonych pod kierownictwem F. Freunda pracującego podówczas w Uniwersytecie w Kolonii.

Autorzy ci zastosowali ciała stałe w postaci tlenków metali ziem alkalicznych, przy czym jako substancję modelową w pierwszej fazie badań wzięto tlenek magnezu.

Do istotnych osiągnięć dotychczasowych należy:

1. eksperymentalne stwierdzenie, że nawet preparaty MgO o najwyższej czystości zawierają w formie stałego roztworu drobne ilości rozpuszczonych cząsteczek H₂O i CO₂ powodujących zdefektowanie sieci przestrzennej,

2. w czasie ogrzewania emitują one pewne ilości wodoru cząsteczkowego, tlenu atomowego, tlenków węgla i węglowodorów wykrywane metodą spektroskopii masowej,

3. powstawanie tych produktów zostało wyjaśnione reakcjami związanymi z obecnością defektów sieciowych, których model w MgO został szczegółowo opracowany,

4. wykazano, że analogiczne zjawiska zachodzą także w tlenku wapnia, a roztwory stałe wody tworzy także SiO_2 , krzemiany i glinokrzemiany. Badanie na MgO jako układzie modelowym wydają się mieć charakter ogólny, co ma szczególne znaczenie z punktu widzenia geochemii i geofizyki.

Niniejszy artykuł porusza również zagadnienie tworzenia się węglowodorów na drodze reakcji pomiędzy ditlenkiem węgla i wodą wchodzącymi w stały roztwór w MgO. Głębsze poznanie mechanizmu tych procesów wymaga znajomości fizyki i chemii węgla, ale jeszcze bardziej fizyki i chemii ciała stałego, a w tym przypadku szczególnie fizyki defektów ciał stałych głównie tlenków metali. Dlatego też uważałem za pożyteczne, szczególnie dla zrozumienia opisanych tu przemian, przedstawienie nieco szerzej zagadnień związanych z tworzeniem się i budową różnych defektów, występujących w tlenkach metali.

Może pozwoli to na lepsze zrozumienie faktu, że węglowodory różnego rodzaju, a więc i ropa naftowa i gaz ziemny przed milionami lat mogły tworzyć się także z dwutlenku węgla jako źródła węgla i wody jako źródła wodoru [1].

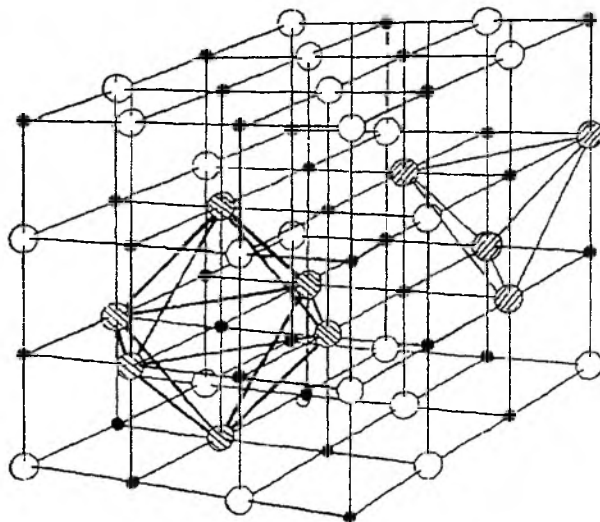
1. FIZYCZNE WŁAŚCIWOŚCI TLENKU MAGNEZU

MgO należy do rodziny tlenków metali ziem alkalicznych podobnie jak CaO, SrO i BaO. Są to ciała stałe o własnościach zasadowych. Mają wysokie temperatury topnienia (BeO 2578°C, MgO 2826°C, CaO ~2580°C, SrO 2532°C i BaO 1923°C).

W temperaturach do 200–230°C MgO jest idealnym izolatorem, dielektrykiem. W temperaturach wyższych wykazuje słabe przewodnictwo elektryczne. Powierzchnia kryształów MgO w miarę wzrostu temperatury z ujemnie naładowanej staje się naładowana dodatnio.

MgO tworzy sieć przestrzenną typu NaCl. Składają się na nią dwie podsieci kubiczne scentrowane na ścianach; kationowa i anionowa, nawzajem się przenikające.

Zarówno kationy, jak i aniony mają pozycje oktaedryczne tj. każdy kation otoczony jest sześcioma anionami rozmieszczonymi na narożach ośmiościanu regularnego i odwrotnie, kationy tworzą takie same konfiguracje wokół anionów. W tej sieci można wyróżnić także nie obsadzone pozycje tetraedryczne tzw. pozycje międzywęzłowe (*interstitial*) oznaczone w symbolice Krögera i Vinka symbolem v_i [1].



Rysunek 1. Sieć przestrzenna tlenku magnezu; O i ⊗ jony tlenu (zakreskowanie uwidacznia jony tlenu tworzące naroża ośmiościanu lub naroża czworościanu); ● jony Mg^{2+}

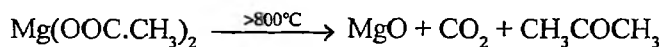
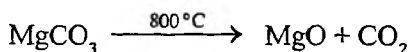
2. OTRZYMYWANIE TLENKU MAGNEZU MgO

Tlenek magnezu otrzymywany być może kilkoma drogami. Niektóre z nich nadają się tylko do celów laboratoryjnych, do otrzymywania MgO o bardzo dużej czystości. Inne metody wynikają z potrzeb przemysłu i najczęściej służą do otrzymywania tzw. technicznego tlenku magnezu.

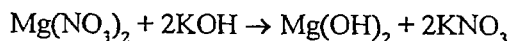
Tlenek magnezu otrzymujemy najczęściej:

1. Przez prażenie węglanu magnezu lub organicznych związków magnezu.

W tym ostatnim przypadku, w zależności od anionu użytej soli otrzymuje się poza tlenkiem magnezu różne związki organiczne;



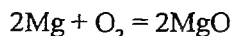
2. Przez prażenie wodorotlenku magnezu otrzymanego przez strącanie z wodnego roztworu soli magnezu silną zasadą jak: wodny roztwór wodorotlenku sodu lub potasu, odsączenie osadu i wyprażenie.



Ze względu na to, że wodorotlenek magnezu służy do otrzymywania tlenku magnezu warto dodać, że krystaliczny wodorotlenek magnezu ma warstwową struk-

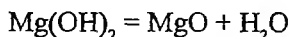
ture „Brucytu” i zbudowany jest z ośmiościanów koordynacyjnych $(\text{MgOH})_6$. Każdy jon OH^- jest wspólny dla trzech ośmiościanów, co daje stosunek liczby jonów Mg^{2+} do liczby OH jak 1:2. Każdy ośmiościan $\text{Mg}(\text{OH})_6$ sąsiaduje z sześcioma innymi ośmiościanami, z którymi ma po jednej krawędzi wspólnej [3].

3. Przez spalanie w tlenie lub w powietrzu metalicznego magnezu.



4. Przez prażenie w czystym tlenie związków magnezu, jak siarczany, azotany itp.

5. Do celów laboratoryjnych „czysty” MgO otrzymywany jest zazwyczaj przez strącenie wodorotlenku magnezu z wodnego roztworu chemicznie czystego azotanu magnezu amoniakiem w wodnym roztworze. Odsączony osad $\text{Mg}(\text{OH})_2$ poddaje się prażeniu w 300–400°C i otrzymuje się proszek składający się z silnie zdefektowanego tlenku magnezu.



Należy podkreślić, że na rodzaj tak otrzymywanego wodorotlenku magnezu jak i tlenku magnezu, a szczególnie przy otrzymaniu MgO o bardzo dużej czystości, szereg parametrów wpływa na właściwości fizykochemiczne jak np. rozwinięcie powierzchni i zawartość grup OH .

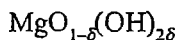
Tak więc na właściwości te wpływają:

- a. kationy wodorotlenku użytego do strącania $\text{Mg}(\text{OH})_2$ z soli magnezu, jak NH_4^+ , K^+ , Na^+
- b. rodzaj anionu soli magnezu użytej do strącania wodorotlenku, jak np. NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^-
- c. temperatura reakcji, ciśnienie, sposób mieszania reagentów.

Odsączony wodorotlenek magnezu zostaje poddany procesowi prażenia. Stopniowo wydziela się woda i otrzymuje się tlenek magnezu. I w tym przypadku jego właściwości fizyczne i chemiczne zależą od:

- a. temperatury prażenia,
- b. szybkości podnoszenia temperatury,
- c. środowiska w którym przeprowadzono prażenie (powietrze, tlen, azot, argon itd.).

Różne właściwości tlenku magnezu tak otrzymanego wiążą się z faktem, że pełne usunięcie grup OH z produktu prażenia wodorotlenku jest trudne, a ich zawartość może dochodzić w zdefektowanym MgO nawet do 10% licząc na ich ilość w wodorotlenku wyjściowym. Grup tych nie usuwa w pełni nawet prażenie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w temperaturach ponad 1300°C w atmosferze tlenu lub azotu. W preparatach takich pewna część atomów tlenu w sieci MgO zostaje zastąpiona grupami wodorotlenowymi i skład jego wyraża się wzorem



wskazującym, że stosunek liczby atomów tlenu do liczby atomów magnezu jest większy niż 1:1 w stechiometrycznym MgO, wynosi on mianowicie $(1+\delta):1$. Powoduje to, że struktura sieci przestrzennej jest zdefektowana nie tylko przez obecność anionów o nieprawidłowym ładunku, ale również przez fakt nie obsadzenia δ węzłów kationowych jonami Mg^{2+} (wakancja kationowa). Struktura defektów w MgO będzie szczegółowo omówiona w następnym rozdziale [4].

6. Jako metodę prowadzącą do tworzenia się tlenku magnezu o największym stopniu czystości (nazwanego 4N – MgO) uznano metodę krystalizacji w łuku elektrycznym [5–7]. Krystalizacja zachodzi w temperaturze powyżej 2800°C. Wytworzony między dwiema grafitowymi elektrodami łuk elektryczny przechodzi przez stopioną masę tlenku magnezu.

Przy zastosowaniu krystalizacji w łuku elektrycznym otrzymano bardzo piękne kryształy, których długość dochodziła do 10 cm, a szerokość ścian bocznych do 2–3 cm. Kryształy te otrzymano o różnej barwie od zupełnie przezroczystych przez matowe, szaro-brązowe do ciemnobrązowych, przy czym wszystkie zawierały minimalną domieszkę metali obcych. Na szczególną uwagę zasługują kryształy, których czystość sięgała 99,99% wag. Zostały one oznaczone jako:

4N MgO o czystości 99,99%,

3N MgO o czystości 99,9%,

DN MgO produkt handlowy.

Ze względu na to, że do krystalizacji ze stopu stosowano tlenek magnezu otrzymany z wodorotlenku produkt końcowy zawierał te same zanieczyszczenia śladowe, aczkolwiek w znacznie mniejszej ilości, niż te, które były obecne w solach użytych do wytrącania $Mg(OH)_2$.

3. DEFEKTY SIECIOWE W MgO

Opisując zdefektowanie sieci krystalicznej MgO i jego wpływ na własności tego tlenku posługujemy się symboliką defektów wprowadzoną przez Krögera i Vinka [2]. Tab. 1 zawiera przykłady symboli używanych dla przedstawienia tzw. defektów punktowych, to jest defektów dotyczących pojedynczych węzłów sieciowych. Tak więc symbol $[Co_{Mg}^{2+}]^x$ oznacza podstawienie jonu Co^{2+} w węzle kationowym w sieci MgO, a symbol $[OH_O^-]$ jon OH^- umieszczony w pozycji anionowej. W pierwszym przypadku ładunek elektryczny jonu umieszczonego w pozycji kationowej był taki sam jak ładunek „prawidłowego” kationu Mg^{2+} . Zaznaczamy to znakiem x. W drugim przypadku anion o ładunku 2– został zastąpiony jonem o ładunku 1–, który w porównaniu do prawidłowych anionów wykazuje brak jednego elektronu, a więc formalnie rzecz biorąc możemy go potraktować jako defekt wprowadzający do sieci jeden elementarny ładunek dodatni, co zaznaczamy pojedynczą kropką przy symbolu. Defekt punktowy może również polegać na braku

jakiegoś atomu w węźle, czyli na powstaniu wakancji. Symbol V_{Mg}'' oznacza pusty węzeł kationowy w sieci MgO (wakancja kationowa). Brak kationu o ładunku $2+$ może być formalnie potraktowany jako wprowadzenie dwóch ujemnych ładunków elementarnych, co zaznaczamy dwoma pionowymi kreskami ładunków symbolu. Defektami są również atomy lub jony w pozycji międzywęzłowej (w przypadku sieci tlenku magnezu są to położenia tetraedryczne pomiędzy czterema jonami O^{2-} wyznaczającymi naroża regularnego czworościanu) oznaczane znakiem i przy symbolu. $[Mg_i^{2+}]''$, to symbol jonu Mg^{2+} w pozycji międzywęzłowej wprowadzającego w tym miejscu ładunek dwudodatni. $[H_i]^x$ odpowiada sytuacji, gdy w pozycji międzywęzłowej znalazł się obojętny atom wodoru. Nie wnosi on w tym miejscu żadnego ładunku elektrycznego i przy symbolu pojawia się znak x.

Tabela 1. Przykłady symboli defektów punktowych

Ładunki formalne defektów w porównaniu do sieci niezaburzonej	
•	Kropka, pojedynczy elementarny ładunek dodatni
'	Kreska, pojedynczy elementarny ładunek ujemny
''	Dwie kreski, podwójny elementarny ładunek ujemny
x	Krzyżyk, defekt elektrycznie obojętny
Symbole określające położenie defektu w sieci	
V_{Mg}''	Wakancja kationowa, brak jonu Mg^{2+} w pozycji kationowej
Co_{Mg}^x	Jon Co^{2+} w pozycji jonu Mg^{2+} w MgO
Fe_{Mg}^{\bullet}	Jon Fe^{3+} w pozycji jonu Mg^{2+}
OH_0^{\bullet}	jon OH^- w pozycji anionu
O_0^{\bullet}	jon O^- w pozycji anionu O^{2-}
i	symbol pozycji międzywęzłowej
C_i	atom węgla w pozycji międzywęzłowej

Ze względu na sposób powstawania możemy wyróżnić defekty samoistne (*intrinsic defects*), które powstają bez udziału ośrodka zewnętrznego na skutek drgań termicznych sieci, oraz defekty powstające na skutek oddziaływań z otoczeniem (*extrinsic defects*). Defekty samoistne nie zmieniają stechiometrii ciała stałego, podczas gdy w oddziaływaniach z otoczeniem powstają odchylenia od stechiometrii.

Typowymi defektami samoistnymi, które mogą występować w MgO są: defekt Schottky'ego i defekt Frenkla. Defekt Schottky'ego polega na tym, że w sieci pojawiają się wakancje kationowe i wakancje anionowe, a opuszczające swoje węzły

jony obsadzają regularne pozycje na powierzchni, nadbudowując sieć. Posługując się symboliką Krögera i Vinka zapisujemy to równaniem: *)



Sieć pozostaje elektroobojętna, gdyż formalne ładunki obydwu wakancji wzajemnie się zubojują. Pojawienie się wakancji powoduje tylko zmniejszenie gęstości ciała stałego, które – przy dostatecznym stężeniu defektów – można wykryć eksperymentalnie.

Defekt Frenkla polega na tym, że jakiś atom lub jon opuszcza swój węzeł i przechodzi w pozycję międzywęzłową pozostawiając wakancję.



W pobliżu temperatury topnienia tlenku magnezu stężenie defektów Schottkyego i Frenkla jest największe. Z obniżeniem jej w warunkach równowagi termodynamicznej stężenie to szybko maleje i osiąga nieznaczne wartości w temperaturze pokojowej.

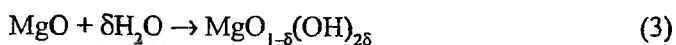
Przykładem defektów sieciowych powstających w czasie oddziaływania ciała stałego z jego otoczeniem, a więc defektów niesamoistnych, jest powstawanie defektów w trakcie oddziaływania MgO z cząsteczkami H₂O.

Wodę można wprowadzić do tlenku magnezu w różny sposób.

a. Stopiony MgO, a więc w temperaturze około 3000°C, pochłania wodę, która początkowo powoduje hydroksylację powierzchni, a następnie związanie wody z wnętrzem stopionej masy dając liczne defekty w całej objętości.

b. Podobny związek otrzymuje się przy stosowaniu jako surowca tlenku magnezu otrzymanego przez rozkład (np. przez prażenie w 400–500°C) wodorotlenku magnezu. Wody pozostającej z grup hydroksylowych OH nie udaje się całkowicie usunąć nawet przez przepuszczenie suchego argonu przez stopiony w łuku elektrycznym „surowy” MgO [3].

Reakcję prowadzącą do powstania tlenku magnezu o niestechiometrycznym składzie wyraża równanie:



W istocie rzeczy mamy tu do czynienia z powstawaniem struktury zdefektowanej, co wyraża równanie quasi-chemiczne

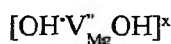


*) Pełne przedstawienie tego procesu obejmowałoby: $(\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times})_{\eta} + (\text{O}_{\text{O}}^{\times})_{\sigma} \rightleftharpoons (V_{\text{Mg}}'')_{\eta} + (V_{\text{O}}'')_{\sigma} + (\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times})_{\sigma} + (\text{O}_{\text{O}}^{\times})_{\eta}$ zakładając, że pozycje węzłowe w objętości (η) i na powierzchni σ są identyczne możemy to równanie uprościć do równania (1), a zero potraktować jako symbol sieci niezaburzonej

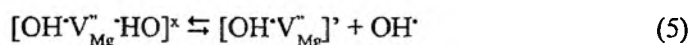
W czasie tej reakcji jeden z protonów cząsteczki H_2O zostaje przeniesiony na sieciowy anion O^{2-} i w rezultacie dwa węzły anionowe, jeden „stary” i drugi „nowy” zostają obsadzone jonami OH^- . Nie zostaje natomiast wprowadzony nowy kation i w sieci pojawia się (ujemna) wakancja kationowa równoważąca swoim formalnym ładunkiem (ujemnym) formalny ładunek (dodatni) defektów anionowych.

Efektorem wbudowania jednej cząsteczki H_2O do sieci MgO było powstanie 3 defektów punktowych [4, 8].

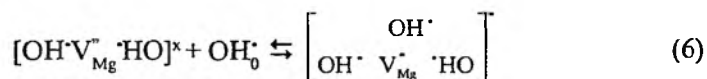
Najprawdopodobniejsze jest, że obydwa jony OH^- będąc zlokalizowane bezpośrednio przy wakancji kationowej tworzą klastr defektów:



w tym przypadku formalne ładunki jonów OH^- i wakancji nawzajem się zobojeźniają i całość klastrera jest w stosunku do sieci obojętna elektrycznie (znak \times). Taki klastrer nazywa Freund defektem skompensowanym. Jeżeli jednak jeden z protonów na skutek ruchów termicznych zostanie oderwany od grupy OH^- i przeniesiony do bardziej odległego jonu O^{2-} powstanie klastrer o połowicznie skompensowanym ładunku ujemnym.

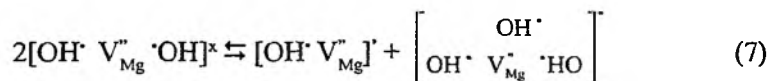


Możliwe jest także, że błędzący, oderwany od OH^- , proton zostanie zlokalizowany na jednym z jonów O^{2-} otaczających wakancję w klastrerze skompensowanym:



powstaje wówczas klastrer o ponad skompensowanym ładunku.

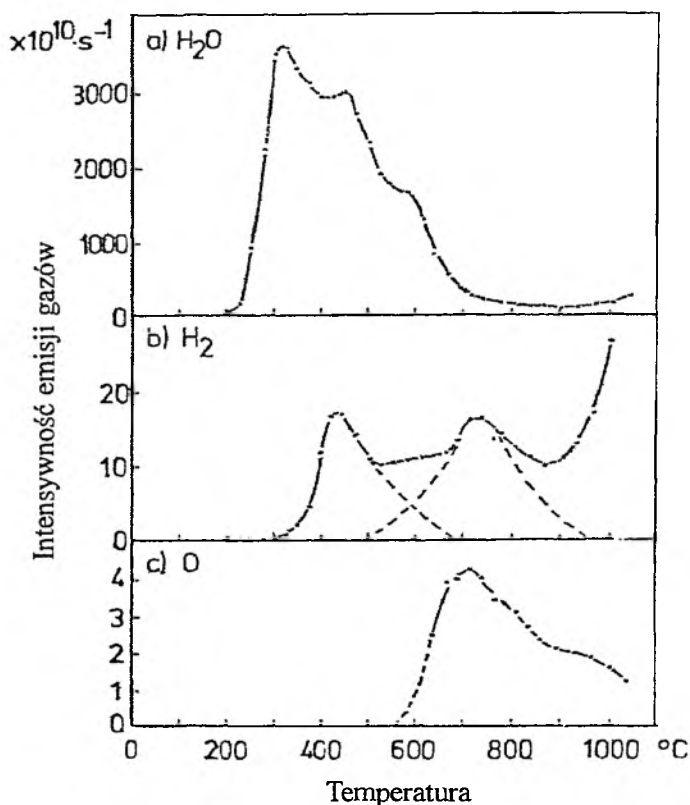
Wszystkie tego rodzaju defekty mogą ze sobą reagować i ulegać przegrupowaniu, jak np.:



Okazało się, że według takich samych mechanizmów jak w MgO woda „rozpuszcza się” w tlenku glinu i tlenku krzemu, licznych krzemianach i glinokrzemianach [9, 10]. Orientacyjne obliczenia wskazują, że ilość wody związanej w ten sposób w skałach tworzących skorupę ziemską może być porównywalna z ilością wody w oceanach. Badania nad tlenkiem magnezu należy obecnie traktować jako badania wzorcowe, z substancjami o wielkiej czystości i ściśle określonych właściwościach.

4. WYDZIELANIE WODORU I TLENU Z $\text{MgO}_{1-2\delta}(\text{OH})_2$

Do najciekawszych wyników prac Freunda należy stwierdzenie, że w trakcie ogrzewania w zakresie do 2000°C preparatów tlenku magnezu, nawet tych o wysokiej czystości, następuje wydzielenie drobnych ilości różnych gazów: pary wodnej, wodoru, tlenu, tlenków węgla a także śladowych ilości węglowodorów [11].



Rysunek 2. Emisja wody (a), wodoru (b) i tlenu atomowego (c) w czasie ogrzewania $38 \mu\text{g}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ z szybkością 2°C min^{-1} wg [11]

Rys. 2 przedstawia intensywność emisji gazów mierzoną spektrometrem masowym w czasie ogrzewania wodorotlenku magnezu o bardzo wysokiej czystości. Rozkład wodorotlenku z wydzielaniem pary wodnej rozpoczął się już w temperaturze 250°C . Szybkość wydzielania H_2O gwałtownie rosła aż do maksimum w 325°C , a następnie malała przechodząc przez lokalne maksima około 450 i 600°C . Obecność tych maksimów jest tłumaczona rekrytalizacją tworzącego się tlenku i odsłanianiem kolejnych warstw jeszcze pozostałego $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Wydzielanie wodoru rozpoczyna się dopiero po pierwszej rekrytalizacji, co pozwoliło autorom wnioskować, że proces ten zachodzi w już utworzonym, zdefektowanym MgO . Osiąga on

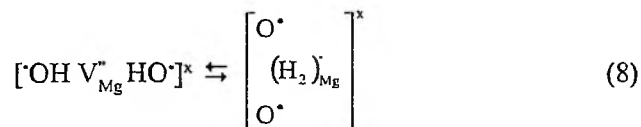
maksimum szybkości nieco powyżej 400°C. Drugie maksimum szybkości wydzielania wodoru pojawiające się około 700°C zbiega się z maksimum wydzielania tlenu. W tym ostatnim przypadku analiza masowa wykazuje znaczną przewagę natężenia linii

$$\frac{Q}{z} = 16 \quad \text{nad} \quad \frac{Q}{z} = 32,$$

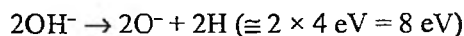
co dowodzi emisji tlenu atomowego z MgO. Całkowitą ilość wydzielonego wodoru oszacowano na 10^{19} – 10^{20} cząsteczek, a tlenu na 10^{19} cząsteczek na 4 g MgO.

Obecność 2 maksimumów wydzielania wodoru wskazuje na obecność 2 różnych mechanizmów tego procesu. Pierwszy z nich Martens *et al.* [11] wiąże z prostą reakcją odszczepienia wodoru od dwóch grup OH⁻ usytuowanych naprzeciw siebie po przeciwnej stronie wakancji kationowej w silnie zdefektowanym produkcie rozkładu Mg(OH)₂ z pozostawieniem dwóch jonów O⁻ w klastrze. Derouane [12] wykazał, że proces taki jest energetycznie dopuszczalny. Za przyjęciem tego mechanizmu przemawia także fakt, że odległość pomiędzy atomami wodoru grup OH leżących po obydwu stronach wakancji kationowej wynosząca 0,80 Å jest niewiele większa od odległości atomów H (0,746 Å) w cząsteczce H₂. Należy dodać z naszej strony, że proces ten może być ograniczony tylko do cienkiej warstwy przypowierzchniowej preparatu MgO, skąd wydobyć się wodoru jest najłatwiejsze.

Jak wskazuje doświadczenie drugi mechanizm wydzielania się wodoru wiąże się z równoczesnym wydzielaniem tlenu (najprawdopodobniej w postaci atomowej). Wyjaśnienie tego procesu [8, 11, 13] opiera się na założeniu, że w tlenku magnezu mamy równowagę pomiędzy dwiema enancjomorficznymi strukturami klastrowej wakancji kationowej.



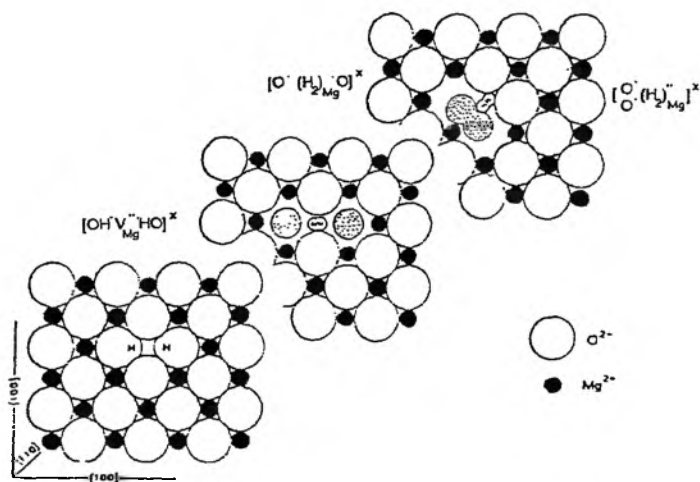
Reakcja ta może być rozdzielona na dwa etapy. Rysunek 3 przedstawia tę reakcję dla płaszczyzny (100) MgO. Etap pierwszy obejmuje tworzenie się cząsteczki H₂ z dwóch OH⁻ leżących naprzeciwko siebie wokół wakancji kationowej. Włożona energia wynosi podwójną ilość energii dysocjacji.



Przy tworzeniu się cząsteczki wodoru H₂ z dwóch H uzyskuje się natomiast 4,1 eV.

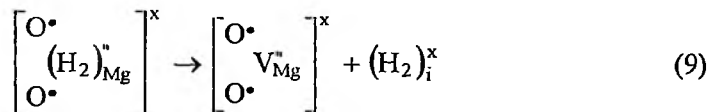
Etap drugi obejmuje przeniesienie elektronu z O²⁻ do O⁻ tak, że dwa O⁻ stają się „sąsiadami” i powodując sparowanie spinów i wytwarzając jon O₂²⁻; wydziela się 2 eV. Deficyt równy 2 eV zostaje wyrównany relaksacją sieci związaną z faktem, że

objętość zajmowana przez jon; jest mniejsza niż suma objętości przypadającej na dwa jony O^- .



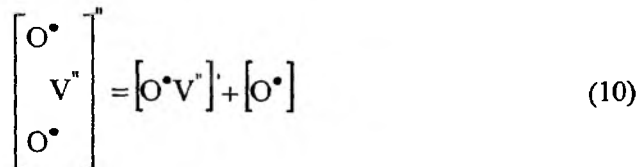
Rysunek 3. Konwersja par jonów OH^- na H i O_2^{2-} przedstawiona schematycznie dla płaszczyzny sieciowej (100) tlenku magnezu (bez uwzględnienia relaksacji sieci) wg [11]

Cząsteczka wodoru w polu jonu O_2^{2-} ulega polaryzacji i staje się aktywna w podczerwieni, o czym świadczy pasmo obserwowane przy częstotliwości 4154 cm^{-1} [14]. Cząsteczka wodoru zajmująca pozycję kationową może ze stosunkowo małym nakładem energii przejść w pozycję międzywęzłową jako elektroobojętny defekt*.



W zakresie temperatur powyżej 700°C może się wodór łatwo przemieszczać w sieci krystalicznej i wydobywać z jej głębi na zewnątrz do fazy gazowej.

Powyżej 550°C jony nadtlenkowe ulegają rozkładowi odszczepiając jon O^- (czyli w symbolice Krögera-Vinka $[O'_o]$ lub w uproszczeniu $[O^-]$).



* Jak wskazano w pracy [14] możliwa jest również reakcja $[OH^\bullet V''_{Mg} \cdot HO]^\bullet = [OH^\bullet V''_{Mg} \cdot O^\bullet] + H_i$ w czasie której powstaje defekt częściowo skompensowany cząstką proton międzywęzłowy.

Proces ten dokonuje się na skutek przeskoku elektronu z jednego jonu O^{2-} znajdującego się poza klastrem defektów na jon O^- w klastrze. Brak elektronu na jonie tlenu stanowi tzw. dziurę elektronową w teorii pasmowej ciała stałego. Dziura elektronowa jest bardzo ruchliwa i stanowi nośnik prądu elektrycznego. Dziury te mogą łatwo dyfundować do powierzchni i łączyć się w powierzchniowe jony O_2^{2-} , które z kolei ulegają rozpadowi z emisją tlenu atomowego do fazy gazowej:

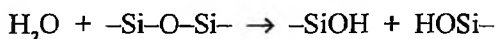


Obecność dziur dodatnich w MgO i CaO była sygnalizowana w literaturze jeszcze zanim zaczęto ją łączyć z obecnością jonu nadtlenkowego [13].

5. STAŁE ROZTWORY WODY W MINERAŁACH

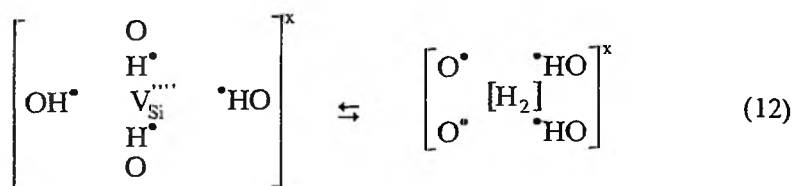
W poprzednich rozdziałach opisano mechanizm tworzenia stałych roztworów wody w tlenku magnezu. Eksperymenty najważniejsze dla tego zagadnienia były wykonane przy użyciu kryształów o wysokiej czystości jako układu modelowego. Analogiczne zjawiska były obserwowane także w przypadku tlenku wapnia [14], a także tlenków krzemu, żelaza i glinu [6].

We wszystkich tych przypadkach wprowadzenie cząsteczek wody do sieci krystalicznej powoduje powstanie grup wodorotlenowych. Grupy wodorotlenowe w sieci mogą się przekształcać w jony nadtlenkowe, a te następnie, w jony O^- , dodatnie dziury. W reakcjach tych proton z cząsteczki H_2O przechodzi do sieciowego jonu O^{2-} . Te same obserwacje odnoszą się do minerałów krzemianowych [8]. W tlenkach polimerycznych (np. w szklach), woda hydrolizuje grupę $-Si-O-Si-$ tworząc grupy silanolowe:

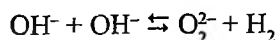


Świat skał jest pozornie bezwodny; w rzeczywistości w swoich strukturach zawiera ogromne ilości związanej wody [10]. Podobnie, jak w przypadku tlenku magnezu, krzemiany w czasie tworzenia się lub krystalizacji absorbują w swoją strukturę pewne ilości wody, która może pozostać związana nawet w temperaturach około 1000°C.

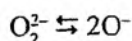
Podobnie jak w MgO roztwarzaniu wody w SiO_2 i tworzeniu w miejsce atomów O grup OH, towarzyszy pojawienie się wakancji kationowych zubożających ładunek tych ostatnich. Uwzględniając jednak fakt, że wakancja kationowa krzemu czterowartościowego wprowadza ładunek formalny 4-, powstająca wakancja zrównoważona będzie miała postać:



Również i w tym przypadku zachodzi szereg przemian grup OH prowadzących do powstania wolnych dziur elektronowych, czyli atomów O^\bullet . Dadzą się one sprrowadzić do reakcji:



i następnie



Jak już stwierdzono dziury elektronowe są ruchliwymi nośnikami prądu elektrycznego. Raz utworzone przez dysocjację jonu nadtlennkowego wędrują poprzez sieć minerałów – w temperaturze pokojowej izolatorów – ku ich powierzchni nadając jej dodatni ładunek w temperaturach, w których stężenie ich jest dostatecznie wysokie [17, 18].

W szczegółowo zbadanym przypadku kryształów oliwinu $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ zmianę ładunku powierzchniowego ze słabo ujemnego na wyraźnie dodatni obserwowano w zakresie temperatur 500–600°C [15]. Zjawiska takie obserwowane były także w przypadku wielu minerałów tworzących płaszcz ziemski: oliwinów, piroksenów i granatów [10].

Zmiana potencjału gruntu i jego przewodnictwa należy do prekursorowych sygnałów trzęsienia ziemi. Biorąc pod uwagę fakt, że w skompensowanym defekcie odległość atomów jest znacznie większa (rzędu 280 pm) niż w jonie (150 pm) można sądzić, że wzrost ciśnienia będzie sprzyjał tworzeniu się jonów nadtlennkowych i produktów ich rozpadu jonów O^\bullet . Wskazywałoby to na możliwość zwiększenia przewodnictwa skał pod wpływem napięć w górotworze powstających w okresie przed trzęsieniem ziemi [16].

6. WĘGIEL W SIECI KRYSTALICZNEJ MgO

Podobnie jak cząsteczki wody „rozpuszczają się” w sieci krystalicznej MgO , w tym tlenku rozpuszcza się także ditlenek węgla. Oczywiście oznacza to umieszczenie fragmentów ditlenku węgla w sieci krystalicznej MgO .

Podobnie jak z wodą, umieszczanie CO_2 lub jego fragmentów w sieci krystalicznej MgO powoduje powstanie szeregu defektów głównie wakancji kationowych

oraz rozmaitych aktywnych form tlenu itd. W analogiczny sposób „rozpuszcza się” CO w MgO [4].

Reakcja pochłaniania CO₂ lub CO w MgO jest odwracalna. Próbki 4N MgO, a więc o największej czystości, ogrzewane do temperatury ponad 300°C, wydzielają CO₂.

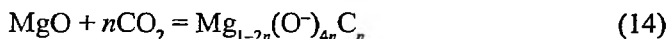
Przypuszczano, że pochodzi on z zawartych w MgO domieszek węglanów, gdy tymczasem analiza chemiczna wykazywała brak jakichkolwiek węglanów. Również badania widm w podczerwieni wykazały brak jonów CO₃²⁻, sugerowały natomiast obecność jonu CO₄⁴⁻, a więc związanie jednej cząsteczki CO₂ z dwoma jonami O²⁻ [19]:



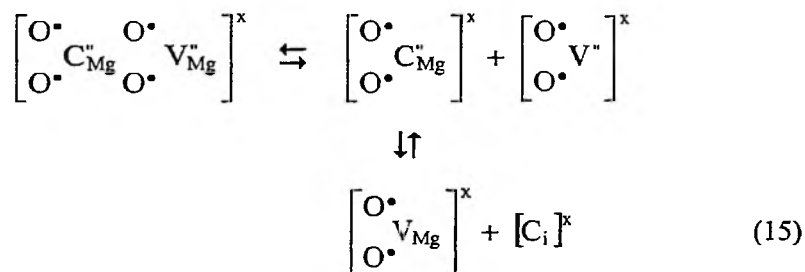
Związanie CO₂ z siecią MgO wymaga wprowadzenia do niej:

- jednego atomu węgla C,
- dwóch wakancji kationowych,
- czterech anionorodników O⁻.

Sumarycznie wprowadzanie dwóch cząsteczek CO₂ daje się przedstawić równaniem analogicznym do równania (3):

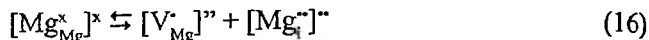


Autorzy przyjmują w rezultacie utworzenie podwójnego klasteru defektów punktowych, który zależnie od warunków może rozpaść się na dwa prostsze elektrycznie obojętne klastery: wakancję kationową oraz węgiel [13]:



w pozycji kationowej w koordynacji oktaedrycznej pozostający w równowadze z węglem międzywęzłowym w koordynacji tetraedrycznej. Można więc oczekiwać przede wszystkim dyfuzji węgla poprzez przeważnie puste pozycje międzywęzłowe oraz – przy wysokim stężeniu wakancji kationowych w pobliżu temperatury topnienia – poprzez pozycje kationowe. Jak z tego wynika w tlenku magnezu zawierającym CO₂ w formie stałego roztworu węgiel jest obecny w postaci atomowej [4, 13].

Obecność węgla w postaci atomowej (4N 99,99% wag. MgO) stwierdzono również w ultraczystych kryształach MgO przetapianych w łuku elektrycznym wytworzonym między elektrodami grafitowymi. Około temperatury topnienia tworzy się pokaźna liczba defektów typu Frenkla lub Schottky'ego [4]. Np.



Atomy węgla znajdujące się w stopionej masie zostają wyłapane przez wakancje obecne w kryształach.

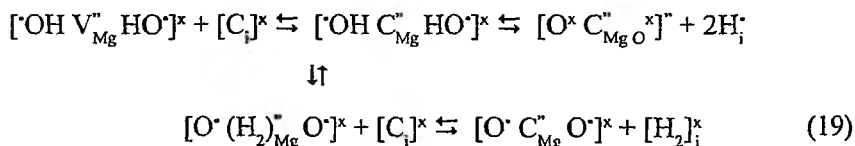


W czasie oziębiania równowaga stężeń defektów wewnątrzsiściowych musi się zmieniać, co powoduje przechodzenie atomów węgla do pozycji międzywęzłowych.

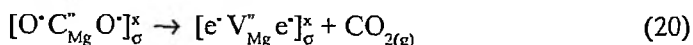


Niezależnie od swojego pochodzenia węgiel pojawia się w MgO w rozdrobieniu atomowym i charakteryzuje się bardzo dużą ruchliwością.

Węgiel międzywęzłowy może reagować także i z wakancjami całkowicie lub częściowo skompensowanymi grupami OH. Tak więc autorzy rozważają następujący szereg równowag.

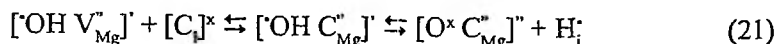


Klaster $[\text{O}^{\bullet} \text{C}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{O}^{\bullet}]^{\times}$ utworzony na powierzchni (symbol σ) jest zdaniem autorów źródłem emisji CO_2 obserwowanej w czasie ogrzewania:



Wolny elektron zlokalizowany na wakancji stanowi tzw. centrum F. Jego obecnością tłumaczy się ciemne zabarwienie niektórych preparatów MgO o wysokiej czystości poddanych ogrzewaniu.

Wejście węgla w nieskompensowaną wakancję



proceedi w podobny sposób do klastrera, który na powierzchni staje się źródłem CO emitowanego w temperaturze powyżej 700°C.

Obecność węgla międzywęzłowego w sieci MgO powoduje jej lokalne naprężenia. Akumulacja tych naprężeń jest siłą sprawczą dyfuzji atomów C ku powierzchni

kryształu. Powierzchniowa warstwa MgO jest dzięki temu silnie wzbogacona w węgiel w porównaniu z wnętrzem kryształów. Podczas gdy w kryształach MgO o najwyższej czystości (99,99%) zawartość średnia węgla wynosiła 300 at. ppm (0,017% wag.), a w kryształach o czystości 99,9% dziesięciokrotnie więcej, w warstwie powierzchniowej o głębokości do 1 μm w pierwszym przypadku osiągnęła ona 25000 at. ppm, a w drugim 10000 ppm. Pomiar zawartości węgla przeprowadzono metodą izotopową ^{12}C (d, p) ^{13}C zbierającą informacje z warstwy sięgającej do 1 μm w głąb [19]. Zastosowanie tej metody pozwoliło na wykrycie zmian stężenia węgla w warstwie przypowierzchniowej w trakcie ogrzewania próbek w próżni. Zawartość węgla początkowo malała (do 250–300°C), następnie rosła do maksimum około 450–500°C, ażeby opaść w temperaturze 650–700°C do najniższej wartości.

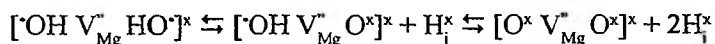
Następna seria prób dotyczyła kryształu, który początkowo został wygrzany w atmosferze tlenu, a następnie w warunkach wysokiej próżni był stopniowo ogrzewany, zaczynając od temperatury –190°C. Jednocześnie badano zmianę stężenia węgla. Okazało się, że na ogół węgiel przemieszcza się z wnętrza kryształu w kierunku powierzchni. Już w –140°C węgiel wykazuje dużą ruchliwość, gwałtownie wzrasta szybkość zwiększania się stężenia węgla już w –60°C.

Jeżeli obserwować kryształ pozostawiony izotermicznie w temp. 200°C, to okazuje się, że stężenie węgla wzrasta skokowo w miarę upływu czasu. Periodyczność tych fluktuacji wynosi około 45 minut. Jeżeli rozdrobnić (w absolutnie beztlenowej atmosferze) kryształ na „gruby” proszek (0,07–0,12 mm) to w czasie wygrzewania do 200°C wydziela się: CO_2 i (mniej) CO. Wydzielanie się CO_2 również zachodzi periodycznie, co 45 minut.

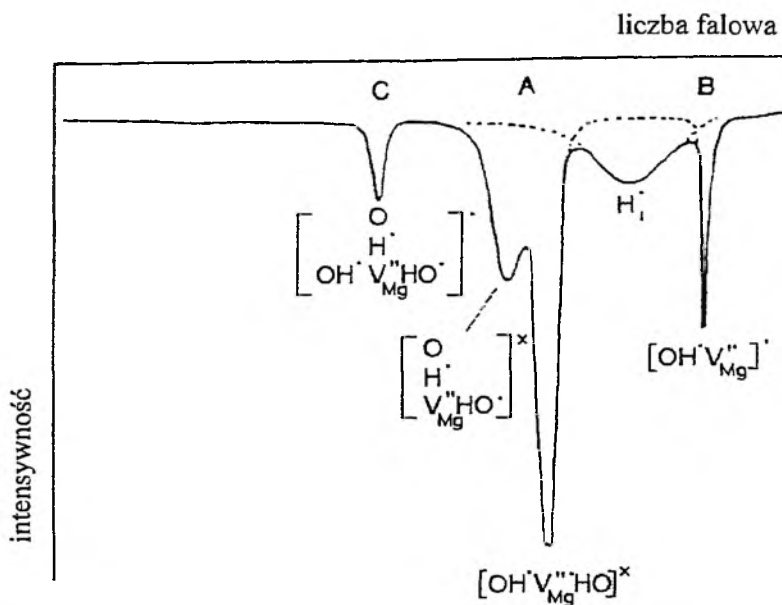
7. ANALIZA WIDM TLENKU MAGNEZU W PODCZERWIENI

Opisane w poprzednich rozdziałach wyniki badań zespołu F. Freunda nad tlenkiem magnezu były oparte o szeroki zestaw metod eksperymentalnych stosowanych we współczesnej fizykochemii i fizyce ciała stałego obejmujący między innymi: oznaczanie zawartości węgla w warstwie powierzchniowej metodą ^{12}C (d, p) ^{13}C [19], termoprogramowaną desorpcję połączoną ze spektrometrią masową [11], badania składu próbek odparowanych uderzeniem impulsu laserowego (*laserflash induced spectroscopy*) [20], w szerokim zakresie posługiwano się spektrometrią rezonansu paramagnetycznego [13], oznaczeniami współczynnika rozszerzalności cieplnej [21] i oznaczeniami przewodnictwa elektrycznego, stałej dielektrycznej oraz ładunku powierzchniowego [15, 22]. Szczególną rolę odegrały jednak badania widm w podczerwieni w potwierdzeniu i rozwinięciu modelu zdefektowań [14, 23].

Przyjęto tworzenie się trzech rodzajów wakancji kationowych.

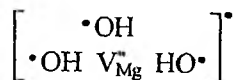


Sądzone, że widmo IR jonów OH będzie się składać głównie z trzech pasm: dwóch oddzielnych pasm dla sygnałów IR defektów $[\cdot\text{OH V}_{\text{Mg}}^{\text{II}} \text{HO}\cdot]^{\times}$ oraz $[\cdot\text{OH V}_{\text{Mg}}^{\text{II}} \text{O}^{\times}]$, a także rozmytego pasma dla $[\text{H}_i^{\cdot}]$. Rozmytego z tego względu, że proton w pozycji międzywęzłowej ⁽ⁱ⁾ wykazuje dużą ruchliwość. Oczekiwano przy tym, że pasmo odpowiadające defektowi całkowicie skompensowanemu $[\cdot\text{OH V}_{\text{Mg}}^{\text{II}} \text{HO}\cdot]^{\times}$ ze względu na kulombowskie odpychanie protonów będzie mieć częstość wyższą niż pasmo odpowiadające defektowi częściowo tylko skompensowanemu $[\cdot\text{OH V}_{\text{Mg}}^{\text{II}} \text{O}^{\times}]$. Na podstawie warunków symetrii oraz rozmieszczenia grup OH opracowano rodzaj „syntetycznego” widma IR grup OH w MgO [14]. Podane jest ono na Rys. 4.



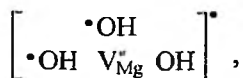
Rysunek 4. „Syntetyczne” widmo trzech rodzajów skompensowanych grup OH oraz międzywęzłowego protonu [14]

Rysunek ten uwzględnia także możliwość pojawienia się pasma pochodzącego od hipotetycznego defektu nadskompensowanego



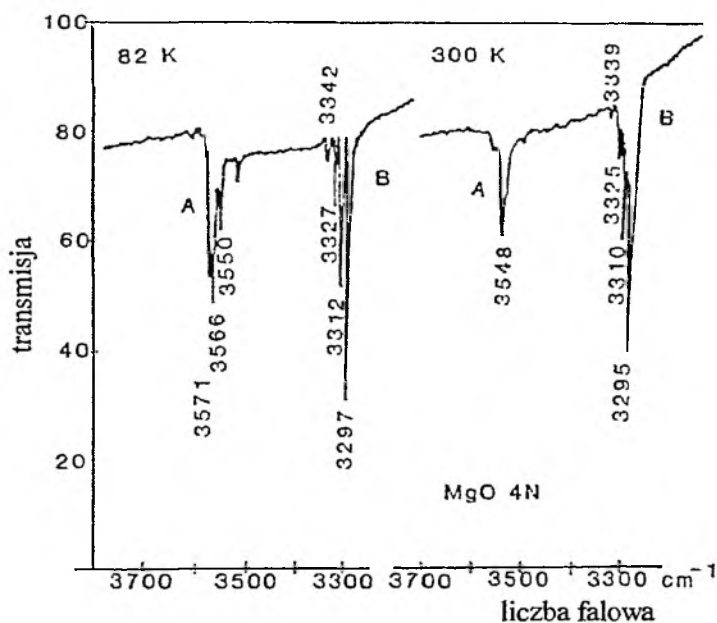
o częstotliwości jeszcze wyższej niż częstość odpowiadająca wakancji skompensowanej. Pasma pochodzące od wakancji skompensowanej, skompensowanej częściowo oraz nadskompensowanej oznaczono literami A, B i C. Oczekiwano przy tym, że pasmo IR odpowiadające wakancji $[\cdot\text{OH V}_{\text{Mg}}^{\text{II}} \text{HO}\cdot]^{\times}$ jako najbardziej rozpow-

szechnionego defektu wykaże największą intensywność, a pasmo odpowiadające nadskompensowanej wakancji



występujące co najwyżej w bardzo małym stężeniu, najmniejszą intensywność.

Te przewidywania zostały potwierdzone z małymi tylko odstępstwami [23] przez widma uzyskane dla kryształów MgO o wysokiej czystości. Uzyskano więc w zakresie wartości grup OH słabe pasmo C wakancji nadskompensowanych o częstotliwości 3700 cm⁻¹, pasma A i B przedstawione na Rys. 5 okazały się mieć strukturę trypletową (3550, 3566, 3571 cm⁻¹) oraz kwadrupletową (3296, 3312, 3327 oraz 3342 cm⁻¹). Na rysunku widoczne jest również w pobliżu pasma B szerokie lecz wyraźne obniżenie tła, które odpowiada drganiom OH w międzywęzłowym defekcie [H_i].



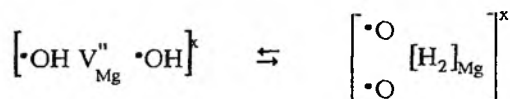
Rysunek 5. Dwa główne zespoły pasm IR w kryształach MgO o najwyższej czystości 4N w temperaturze pokojowej i w 82K [23]

Rozszczepienie głównych pasm A i B na multiplety oraz mniejsza intensywność pasma A wobec pasma B wbrew przewidywaniom stanowią główne odchylenia od hipotetycznego widma podanego na Rys. 4.

Rozważając różne możliwości powstania multipletów autorzy doszli do przekonania, że najlepszym wytłumaczeniem tego zjawiska jest wpływ międzywęzłowego

wych atomów węgla [C*]obecnych nawet w najczystszych kryształach MgO przetopionych w łuku węglowym. Atom taki powoduje napięcie w najbliższym swoim otoczeniu, które zależnie od odległości atomu węgla od wakancji wywołuje zmianę częstości (podwyższenie) grup OH w defekcie. Model ten został poddany wnikliwej analizie w pracy [14].

Obniżona intensywność pasma A wobec B znajduje wyjaśnienie w fakcie, już uprzednio omówionym, że defekt skompensowany występuje w 2 odmianach enancjomorficznych



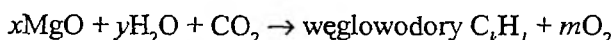
z których tylko pierwsza zawiera grupy OH. Za znacznym przesunięciem równowagi na stronę prawą i zmniejszeniem stężenia wakancji aktywnej w podczerwieni – przemawia fakt pojawienia się w widmie pasma 4154 cm^{-1} charakterystycznego dla spolaryzowanej cząsteczki H_2 nie zajmującej pozycji centrosymetrycznej.

Należy dodać, że w widmie IR kryształu magnezu pojawiło się także podwójne pasmo w zakresie $2900\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ charakterystycznym dla drgań rozciągających C–H. Sprawa ta będzie bliżej omówiona w następnym rozdziale.

8. WYDZIELANIE WĘGLOWODORÓW Z PREPARATÓW MgO

Podczas ogrzewania do temperatury $500\text{--}800^\circ\text{C}$ tlenku magnezu zawierającego małe ilości wody oraz ditlenku węgla stwierdzono, że w uchodzących gazach obecne są węglowodory różnego typu [24, 25].

Równanie zachodzących reakcji można przedstawić ogólnym wzorem

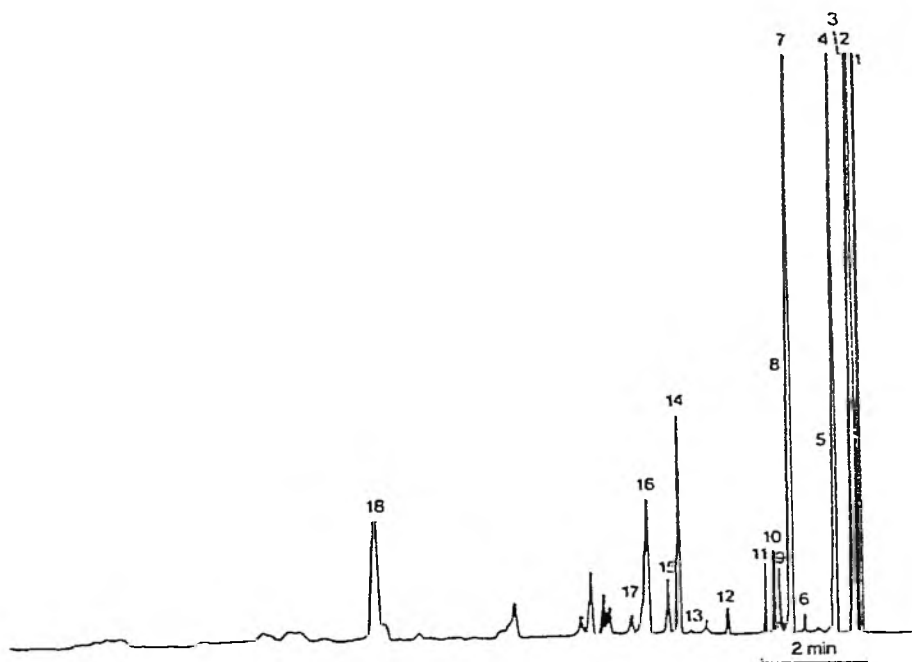


Dla zabezpieczenia wysokiej czystości doświadczenia kryształy MgO poddawano myciu kwasem ortofosforowym, następnie wielokrotnie przemywano wodą o wysokiej czystości. Suszono w wysokiej próżni i w tych samych warunkach mielono na „gruby” proszek. Proszek taki poddawano ogrzewaniu w przepływie wysokiej czystości argonu przy 5 torr, w temp. 650°C .

Uchodzące gazy poddawano analizie chromatograficznej.

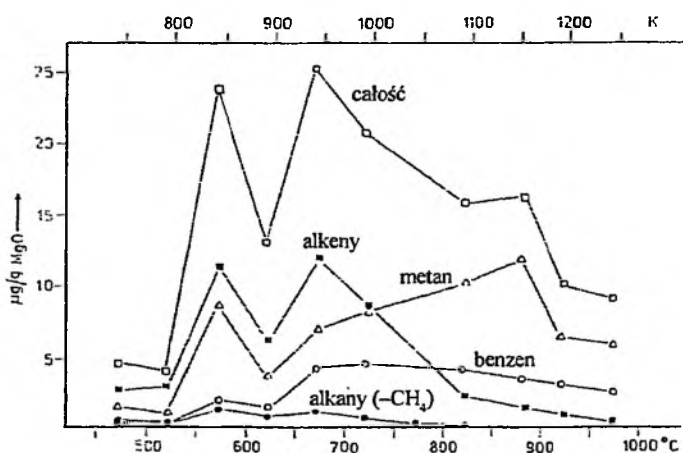
Na rys. 6 przedstawiono [24] chromatogram, który pozwolił na stwierdzenie, że w gazach wydzielających się z ogrzewania MgO w 650°C stwierdzono obecność:

- węglowodorów alifatycznych nasyconych i nienasyconych,
- węglowodorów aromatycznych: od benzenu do alkilowych pochodnych naftalenu.



Rysunek 6. Chromatogram kapilarny gazów emitowanych ze sproszkowanego MgO o technicznej czystości do atmosfery czystego argonu w 700 K [24]

F. Freund sądzi, że występują również związki o większej liczbie pierścieni skondensowanych. W stosowanych warunkach analizy nie udało się ich budowy ustalić.

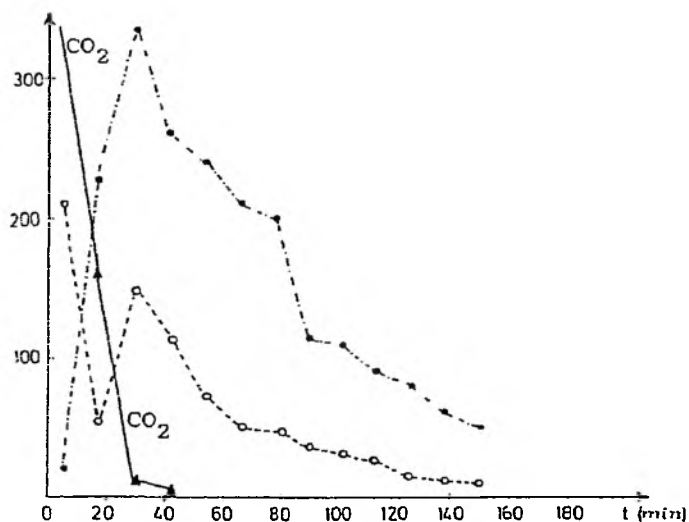


Rysunek 7. Zmiany składu gazów emitowanych do atmosfery czystego Ar ze sproszkowanego technicznego MgO w zależności od temperatury ogrzewania węglowodorów. Każdej temperaturze próbka była przetrzymywana 10 min. [24]

Serię badań poświęcono składowi gazów uchodzących przy prażeniu MgO w zależności od temperatury (od 500 do 1000 K).

Skład otrzymanych węglowodorów zależy od temperatury prażenia tlenku. Do 800 K wydzielanie węglowodorów jest małe, gwałtownie rośnie od 800–850 K, potem częściowo się stabilizuje na jednym poziomie (dla CH_4). Wolno opada dla cięższych węglowodorów.

Skład ich zależy również od czasu prażenia podanego na wykresie (Rys. 8). W tym przypadku najpierw wydzielają się CO_2 , dopiero potem wydzielają się lżejsze (do C_6) węglowodory alifatyczne i aromatyczne.



Rysunek 8. Zmiany składu gazów emitowanych do atmosfery czystego Ar ze sproszkowanego technicznego MgO w temperaturze 670K w zależności od czasu [24]

Wydzielanie się węglowodorów w jakiś sposób jest związane z wydzielaniem CO_2 . Przy obniżeniu temperatury prażenia MgO wydzielanie CO_2 ustaje poniżej 400 K, gdy wydzielanie węglowodorów trwa do temperatury pokojowej, zanika zupełnie poniżej 200 K.

Stwierdzono również, że gazy ochłodzone przed wlotem do chromatografu powodowały odkładanie się na ściankach kwarcowej rurki galaretowatego osadu. Pod wpływem H_2O lub CO_2 osad ten rozkładał się na biały proszek, zawierający MgO, ale nie będący tlenkiem magnezu. F. Freund przypuszcza, że są to związki magnezoorganiczne.

Powierzchnia tlenków metali alkalicznych różni się tym od wnętrza kryształu, że ma znacznie większą możliwość relaksacji wiązań. W przypadku atomu węgla, znajdującego się w pozycji międzywęzłowej siatka krystaliczna otaczająca węgiel jest miejscowo naprężona, zaburzona. Skumulowana energia powstałych naprężeń

jest siłą napędową dla dyfuzji atomów węgla z wnętrza kryształu ku powierzchni. Dlatego też warstwa podpowierzchniowa ma większe stężenie atomów węgla niż wnętrze kryształu.

Wyznaczenie stężenia węgla wzdłuż linii zagłębienia się od powierzchni do wnętrza kryształu jest trudne i do dnia dzisiejszego nie dysponujemy pełnym profilem zmian stężenia, a co za tym idzie, brak dokładnego obrazu wędrówki węgla z wnętrza do powierzchni. Podobnie ma się sprawa z wędrówką wodoru ku powierzchni.

Dane eksperymentalne wskazują na to, że atomy węgla dążące do powierzchni nie mają możliwości łączenia się między sobą, dając np. grafit lub sadzę. Skutkiem migracji atomów węgla i wodoru do powierzchni prawdopodobnie na samej powierzchni tworzą się wiązania między atomami węgla oraz atomami węgla i wodoru, w wyniku czego powstają parafiny, związki aromatyczne itd.

Fakt, że w produktach gazowych jest więcej olefin niż parafin (za wyjątkiem metanu), nasuwa myśl, że najpierw łączą się pojedyncze atomy węgla. $C_s + C_s \rightarrow C = C_s$, które z kolei zostają uwodornione

W rezultacie reakcje tworzenia się parafin, olefin, węglowodorów aromatycznych zachodzą na samej powierzchni gdzie atomy Mg czy O w różnej koordynacji grają rolę katalizatorów. Jest to problem dotychczas nie w pełni wyjaśniony, niezmiernie interesujący pod względem poznawczym. Przed nim stają dalsze, na pewno trudne, badania prowadzące do poznania nowych zjawisk fizycznych i chemicznych, do nowych technologii.

9. EKSTRAKCJA KWASÓW KARBOKSYLOWYCH I DIKARBOKSYLOWYCH Z TLENKU MAGNEZU I MINERAŁÓW KRZEMOWYCH

Tlenek magnezu zawierający wodę i węgiel w postaci stałego roztworu użyty do badań opisanych w poprzednich rozdziałach miał postać przezroczystych kryształów wydzielonych z MgO stopionego w łuku elektrycznym wytworzonym pomiędzy elektrodami grafitowymi. Stopieniu ulegała tylko część preparatu w pobliżu łuku, reszta nieco chłodniejsza nie ulegająca stopieniu odgrywała rolę naczynia. W warunkach wysokiej temperatury stopu około 2860°C dochodzi do ustalenia równowagi pomiędzy obecnymi w fazie gazowej tlenkami węgla i parą wodną a stopem, która w czasie krystalizacji i oziębienia zostaje zamrożona. Uzyskany kryształ zawiera więc zawsze drobne ilości wody i tlenków wbudowanych w sieć krystaliczną w formie stałego roztworu, o czym była mowa w poprzednich rozdziałach. Wobec faktu, że CO_2 i H_2O są stałymi składnikami powietrza można oczekiwać wykrycia podobnej obecności węgla i wody także w innych materiałach tlenkowych prostych lub złożonych, przetopionych w wysokich temperaturach. Istotnie Freund w pracy [26] powołuje się na wykrycie węgla w materiałach ceramicznych otrzymanych przez wysokotemperaturowe spiekanie materiałów ceramicznych otrzymywa-

nych z węglanowych prekursorów [27] oraz wykrycie węgla w tlenkach Y–Ba–Cu–O w ilości rzędu jednego atomu C na komórkę elementarną [28–30]. Wspomina też, że badając krystalizację stopionego forsterytu Mg_2SiO_4 stwierdzono obecność pośredniej fazy zawierającej około 1% węgla [31].

Jak wykazał Freund i współautorzy w swoich niedawnych badaniach [26] preparaty MgO zawierające węgiel nie tylko są zdolne do wydzielania drobnych ilości węglowodorów, o czym była mowa w poprzednim rozdziale, ale również można z nich wyekstrahować bardzo małe, ale dające się zidentyfikować w nie budzący wątpliwości sposób, ilości niektórych kwasów karboksylowych. Lektura tej pracy wskazuje, że autorzy zapewnili wszelkie warunki, by wykluczyć pochodzenie tych substancji z innego źródła niż MgO. Badane kryształy MgO o długości do 50 mm i średnicy 6–10 mm zostały starannie przemyte $CHCl_3$ w aparacie Soxhleta (wygrzanym uprzednio w temperaturze $450^\circ C$) używając celulozowych pojemników uprzednio wymytych tym samym rozpuszczalnikiem. Kryształy w ilości 50 g rozdrobiono następnie w czystym moździerzu porcelanowym, również wygrzanym uprzednio w $450^\circ C$ i ponownie wprowadzono do aparatu Soxhleta, gdzie kolejno poddawano je ekstrakcji rozpuszczalnikami o rosnącej polarności: chloroformem, acetonem i tetrahydrofuranem (THF), w czasie po 16–24 godz. na każdy z nich. Dla wykluczenia możliwości utworzenia się kwasów karboksylowych na skutek oddziaływania organicznych rozpuszczalników wymywanie przeprowadzono w aparacie Soxhleta również wodą o wysokiej czystości. Równoległe z badaniami tlenku magnezu przeprowadzono w dokładnie taki sam sposób „ślepią próbę”, w której ekstrakcji poddano uprzednio wygrzane perły szklane.

Zagęszczone do bardzo małej objętości eluaty zostały użyte do identyfikacji produktów. Ilość ich wyekstrahowana z 50 g MgO oceniono na 4–5 mg.

Widma IR pozostałości uzyskano używając próbek powstałych przez odparowanie kilku kropeł stężonego ekstraktu na płytce KCl. W widmach wyróżniono: intensywne pasmo 1723 cm^{-1} charakterystyczne dla dimerów nasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych. Silny dublet 2890 i 2960 cm^{-1} w rejonie drgań rozciągających wiązań C–H oraz w rejonie drgań OH szerokie pasmo $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ wskazujące na grupy $-\text{COOH}$ połączone wiązaniem wodorowym.

Chromatogram gazowy wskazał obecność kwasu szczawiowego $\text{HOOC}-\text{COOH}$, malonowego $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, bursztynowego $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, a także glikolowego $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Obecność tych kwasów została potwierdzona także analizą masową. Zgodne z tymi wynikami okazało się widmo $^1\text{H NMR}$.

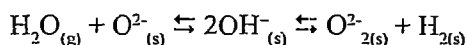
Pozostałość odparowana po ekstrakcji THF została przekryształizowana z roztworu w chloroformie dając kryształki o rozmiarach do 1 mm o temperaturze topnienia $189\text{--}190^\circ C$ bliskiej wartości $188^\circ C$ podawanej w literaturze dla kwasu bursztynowego. Jeden z tych kryształów został użyty do badań rentgenowskich. Również i w tym przypadku rozmiary i kształt komórki elementarnej były charakterystyczne dla krystalicznego kwasu bursztynowego.

W przekonaniu autorów tych prac wyniki uzyskane w przypadku MgO mają charakter ogólny i pozwalają na przypuszczenie, że podobne właściwości mogą

wykazywać w przyrodzie również minerały krystalizujące ze stopów wysokotemperaturowych wysyconych, parą wodną, ditlenkiem węgla i azotem. Warunki takie istnieją np. w magmie wulkanicznej, w której wymieszane gazy mogą znajdować się pod wysokim ciśnieniem.

Poparcia dla tego poglądu szukano badając kryształy oliwinu wydobyte z wnętrza buł perodytowych, wyrzuconych w czasie erupcji wulkanicznych [32]. O obecności węgla w tych kryształach świadczyło widmo IR eluatów w zakresie drgań rozciągających wiązań C–H, bardzo podobne do widma syntetycznych kryształów MgO. Najsilniejsze pasma w widmie MgO to 2926 i 2855 cm^{-1} oraz 2922 i 2855 cm^{-1} w widmie oliwinu [32]. Co więcej, rozdrobnione kryształy oliwinu poddane ekstrakcji w aparacie Soxhleta, w taki sam sposób jak uprzednio kryształy MgO, zawierały w eluacie jeszcze bogatszy jakościowo zestaw substancji organicznych [33]. Były to w pierwszym rzędzie monokarboksylowe kwasy $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ o wartości n od 6 do 10 nie występujące w przyrodzie żywej. Zidentyfikowano również jeden związek azotu: glikolamid $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ identyczny z glikolamidem znalezionym w jednym z meteorytów przez Coopera i Cronina.

Próbę interpretacji tych zjawisk podjęli Freund, Staple i Scoville [32] opierając się na założeniu, że tworzenie stałych roztworów wody i ditlenku węgla w oliwinie da się sprowadzić do takich samych reakcji jak opisane już w przypadku tlenku magnezu np.



Jon nadtlenkowy zajmujący dwie sąsiednie pozycje tlenu sieciowego może ulec dysocjacji z utworzeniem dwóch jonów O^- , dziur elektronowych z łatwością wędrujących poprzez sieć krystaliczną. Dysocjacji ulega również, zlokalizowana początkowo w wakancji kationowej, cząsteczka H_2 dając dwa bardzo ruchliwe międzywęzłowe atomy wodoru. Podobnie wbudowanie CO_2 prowadzi do pojawienia się międzywęzłowych atomów węgla. Międzywęzłowe atomy powodują powstanie lokalnych napięć w ich bezpośrednim otoczeniu i tendencję ich do segregacji w pobliżu powierzchni lub wokół dyslokacji obecnych w całej objętości kryształu. Można się teraz spodziewać, że atomy węgla ulegające segregacji w dyslokacjach, krawędziowej lub śrubowej, będą się układać w kilkuatomowe szeregi, a łącząc się z wędrującymi atomami wodoru wytworzą dłuższe lub krótsze fragmenty łańcuchów polietylenowych. Łańcuchy te mogą być zakończone bądź grupą metylową $-\text{CH}_3$, bądź też grupą karboksylową utworzoną dzięki przyłączeniu dwóch atomów O^- do węgla terminalnego. Te łańcuchy $\text{H}-\text{C}_n-\text{O}$, a także $\text{H}-\text{C}_n-\text{N}-\text{O}$ stanowią „protomolekuły” cząsteczek wydostających się na powierzchnię nawet w temperaturach umiarkowanych.

Przedstawione tutaj wyniki sugerują, że podobne protomolekuły mogły się tworzyć w minerałach krystalizujących pod wysokim ciśnieniem gazów i wysokich temperaturach także we wczesnych okresach formowania się naszego globu wykazującego wówczas znaczną aktywność sejsmiczną. Uwalniane w czasie wietrzenia

skął mogłyby być najwcześniejszym źródłem abiotycznych substancji organicznych na naszym globie.

STRESZCZENIE I WNIOSKI

Niniejsze opracowanie ma na celu danie odpowiedzi, czy możliwe jest tworzenie się węglowodorów bezpośrednio z CO_2 i H_2O jako źródeł węgla i wodoru.

Pozytywna opinia oparta została na następujących danych: prace laboratoryjne wykonane w latach (1978–1984) wskazują na to, że reakcje między ditlenkiem węgla i wodą mogą zachodzić w obecności tlenków metali ziem alkalicznych. Dotychczas zbadano pod tym względem w sposób obszerny tlenek magnezu; na temat tlenku wapnia są opublikowane dwie prace oraz wzmianki w innych publikacjach.

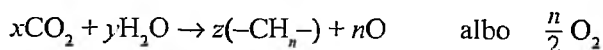
Na temat tlenku strontu są tylko nieliczne wzmianki.

Tlenki te grają rolę katalizatorów w reakcjach między wodą a ditlenkiem węgla lub węglanami. Produktami reakcji są: węglowodory nasycone i nienasycone o różnej długości i różnej budowie łańcuchów; tworzą się również węglowodory aromatyczne o różnej liczbie pierścieni aromatycznych. Wydziela się poza tym pewna ilość gazowego wodoru i tlenu. Pod ciśnieniem 1 atmosfery niektóre z tych reakcji zachodzą już w 200°C , inne w temperaturach do $600\text{--}800^\circ\text{C}$.

Główną rolę jako centra reakcji grają wakancje kationowe różnego typu. Powodują one w sieci krystalicznej rozpad wody na wodór i tlen oraz ditlenku węgla na węgiel atomowy i tlen. Węgiel atomowy oraz wodór dążą ku powierzchni kryształów. Prawdopodobnie na powierzchni zachodzą reakcje pomiędzy węglem i wodorem dając całą paletę związków organicznych, głównie węglowodorów alifatycznych o różnej długości łańcucha i węglowodorów aromatycznych o różnej liczbie pierścieni aromatycznych.

W pracach Freunda zaproponowano mechanizmy tworzenia się wodoru i tlenu z wody wobec tlenków alkalicznych o zdefektowanej strukturze. Stwierdzono również, że w analogicznych warunkach ditlenek węgla może się rozpadać na tlen atomowy i węgiel również atomowy. Węgiel ten odznacza się dużą ruchliwością, przesuwa się i gromadzi w warstwie przypowierzchniowej. Na temat zachodzących na powierzchni tlenków reakcji nie ma żadnych danych i propozycji co do mechanizmów reakcji prowadzących do węglowodorów.

a) Wstępna, orientacyjna analiza termodynamiczna wskazuje na to, że w granicach temperatur od kilkuset do około 1000°C może zachodzić reakcja



b) Ta pomyślana reakcja, w czasie której wydzielają się węglowodory i tlen cząsteczkowy może zachodzić pod warunkiem dostarczenia do reakcji elektronów; inaczej mówiąc może ona zachodzić w środowisku redukującym albo w obecności środka redukującego, którym może być atom metalu: np. K, Fe itp.

Te dwa punkty: a i b wymagają osobnego opracowania. Obecne wnioski co do możliwości przetwarzania się CO_2 i H_2O w węglowodory opierają się głównie na danych doświadczalnych, którym poświęcona jest większa część niniejszego opracowania. Mechanizm zachodzących reakcji nie jest w pełni wyjaśniony. Tym niemniej węglowodory się tworzą. Częściowo znany jest skład powstającej mieszaniny i warunki jej tworzenia się: ilość ogólna, szybkość tworzenia się, wydzielania się. Podstawową rolę gra obecność tlenków alkalicznych jako katalizatorów, a może, inaczej mówiąc, jako współreagentów.

Z przedstawionego tutaj w wielkim streszczeniu opisu i wyników doświadczeń grupy prof. F. Freunda wynikają następujące propozycje dalszego postępowania.

Przeprowadzenie rozeznania literaturowego i wyciągnięcie wniosków o charakterze chemicznym lub fizycznym, dotyczące następujących zagadnień.

1. Opracowanie teoretycznych zależności termodynamicznych dla wybranych reakcji pomiędzy: wodą, ditlenkiem węgla, węglanami. A w szczególności zależności stałych równowagi i wydajności od temperatury reakcji. Dane te pozwolą na zorientowanie się o możliwościach przeprowadzenia tych reakcji w warunkach laboratoryjnych. Zorganizowanie na ten temat seminarium.

2. Opracowanie dalszego ciągu zagadnienia dotyczącego możliwości tworzenia się węglowodorów w materiałach nieorganicznych przy zastosowaniu jako katalizatorów tlenku wapnia, tlenku strontu (oraz innych tlenków, o ile takie prace zostały już wykonane). Jeśli chodzi o tlenek wapnia, zagadnienie to zostało potraktowane marginesowo w pierwszym opracowaniu.

Również zorganizowanie seminarium na ten temat.

3. Opracowanie zagadnienia, które odpowie na następujące pytania:

a) czy znane są prace dotyczące wpływu defektów strukturalnych innych tlenków niż tlenki magnezu, wapnia, strontu na ich aktywność fizyczną i chemiczną,

b) zorientowanie się we własnościach fizycznych i chemicznych innych związków, niż tlenki, które zawierają węgiel (atomowy) wbudowany w siatkę krystaliczną związku. Jakie właściwości mają te atomy węgla, np. czy odznaczają się ruchliwością.

3. Czy układy krystaliczne składające się z kilku różnych tlenków (np. $x\text{MgO} - y\text{SiO}_2$) mogą zawierać węgiel wbudowany w sposób podobny jak w tlenkach metali ziem alkalicznych (MgO).

4. Ze względu na to, że opracowanie niniejsze wykazało, że tlenek magnezu jest katalizatorem reakcji między wodą a ditlenkiem węgla i że właściwe reakcje między: atomem węgla i wodorem; pomiędzy dwoma i więcej atomami węgla, zachodzą na powierzchni, należy przeanalizować z tego punktu widzenia znane i dokonane prace nad katalitycznymi własnościami powierzchni tlenku magnezu.

Prace te są bardzo liczne. Nie ma natomiast prac nad reakcjami na powierzchni tlenku magnezu pomiędzy węglem atomowym a wodorem i węglem atomowym a wodą. Znana jest reakcja pomiędzy węglem, jako ciałem stałym i parą wodną,

która prowadzi do tworzenia się gazu syntezowego. Nieznane są możliwości przeniesienia tej reakcji na powierzchniach np. tlenku magnezu.

Jest to chyba zupełnie nowe zagadnienie o bardzo interesującej perspektywie tak naukowej jak i praktycznej (technologicznej).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Malinowski, *Earthquake Thermodynamics and Phase Transformations in the Earth's Interior*, R. Teisseyre, ed., Academic Press, 2001, p. 447–459.
- [2] F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, Amsterdam, 1964.
- [3] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1947
- [4] F. Freund, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1767.
- [5] F.W. Webster, E.A.D. White, *J. Crystal Growth*, 1969, **5**, 167.
- [6] C.T. Butler, B.J. Sturm, R.B. Quincy jr., *J. Crystal Growth*, 1971, **8**, 197.
- [7] J.R. Booth, W.D. Kingery, H.K. Bowen, *J. Crystal Growth*, 1975, **29**, 257.
- [8] F. Freund, *J. Non-Crystalline Solids*, 1985, **71**, 195.
- [9] J. Stone, G.E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1712.
- [10] D.R. Bell, G.R. Rossman, *Science*, 1992, **255**, 1391.
- [11] R. Martens, H. Gentsch, F. Freund, *J. Catal.*, 1976, **44**, 366.
- [12] E.G. Derouane, J.C. Fripiat, J.M. André, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **28**, 445.
- [13] H. Kathrein, F. Freund, J. Nagy, *J. Phys. Chem. Solids*, 1984, **45**, 1155.
- [14] F. Freund, H. Wengeler, *J. Phys. Chem. Solids*, 1982, **43**, 129.
- [15] M.M. Freund, F. Freund, F. Batllo, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**, 2096.
- [16] F. Freund, E.J. Whang, J. Lee, *Electromagnetic Phenomena Related to Earthquake Prediction*. M. Heyakava, Y. Fujinawa, eds, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo 1994, p. 271–292.
- [17] F. Freund, M.M. Freund, F. Batllo, *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, 22, 209.
- [18] B.V. King, F. Freund, *Phys. Rev. B*, 1984, **B 29**, 5814.
- [19] F. Freund, H. Kathrein, H. Wengeler, R. Knobel, G. Demortier, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1011.
- [20] F. Freund, H. Wengeler, H. Kathrein, H.J. Heinen, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1019.
- [21] H. Wengeler, F. Freund, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1241.
- [22] H. Kathrein, U. Knipping, F. Freund, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1393.
- [23] H. Wengeler, F. Freund, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1747.
- [24] F. Freund, R. Knobel, G. Oberheuser, G.C. Maiti, R.G. Schaefer, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 1385.
- [25] F. Freund, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1981, **29**, 301.
- [26] F. Freund, A.D. Gupta, D. Kumar, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1999, **29**, 489.
- [27] N.J. Chou, T.H. Zabel, J. Kim, J.J. Ritsko, *Nucl. Instr. Math. Phys. Res.*, 1990, **B 45**, 86.
- [28] T.M. Shaw, D. Dimos, P.E. Batson, A.G. Schrott, D.R. Clarke, P.R. Duncombe, *J. Mat. Res.*, 1990, **5**, 1176.
- [29] P.E. Batson, T.M. Shaw, D. Dimos, P.R. Duncombe, *Phys. Rev.* 1991, **B 43**, 6236.
- [30] K. Kinoshita, T. Yamada, *Nature*, 1992, **357**, 313.
- [31] D.G. Park, M.E. Martin, C.K. Ober, J.M. Burlitsch, O.B. Cavin, W.D. Porter, C.R. Hubbard, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1994, **77**, 33.
- [32] F. Freund, A. Staple, J. Scoville, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2001, **98**, 2142.
- [33] A. Gupta, F. Freund, *29th Lunar and Planetary Science Conference*, March 1998, Houston TX, Poster Session on Planetary Surface Processes.

ASTAT W CHEMII I MEDYCYNIE

ASTATINE IN CHEMISTRY AND MEDICINE

Marek Pruszyński, Aleksander Bilewicz

*Zakład Radiochemii, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
mprusz@orange.ichtj.waw.pl*

Abstract

Wstęp

1. Izotopy astatu – ich otrzymywanie i właściwości
2. Właściwości fizykochemiczne astatu
 - 2.1. Właściwości chemiczne astatu
 - 2.2. Stopnie utlenienia astatu
 - 2.2.1. At
 - 2.2.2. At(0)
 - 2.2.3. At(I)
 - 2.2.4. At(III)
 - 2.2.5. At(V) i At (VII)
3. Nieorganiczne związki astatu
 - 3.1. Anionowe kompleksy astatu
 - 3.1.1. Halogenkowe związki astatu
 - 3.1.2. Kompleksy astatu z anionami pseudochlorowców
 - 3.2. Kationowe kompleksy astatu
4. Organiczne związki astatu
 - 4.1. Podstawiczne elektrofilowe
 - 4.2. Synteza z zastosowaniem związków organometalicznych
5. Astat w medycynie
 - 5.1. Astatowane przeciwciała monoklonalne
 - 5.2. Bisfosfoniany
 - 5.3. Związki melaninopodobne
 - 5.4. Znakowanie prekursorów DNA

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Marek Pruszyński ukończył studia na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku w 2002 roku. Obecnie jest doktorantem w Zakładzie Radiochemii Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, gdzie prowadzi badania nad chemią astatu oraz jego zastosowaniem w medycynie nuklearnej.



Doc. dr hab. Aleksander Bilewicz ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 1976 roku. Doktorat obronił na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w 1986 roku. Habilitował się w dziedzinie chemii jądrowej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w 1998 r. Obecnie jest kierownikiem Pracowni Radiopierwiastków w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Główna tematyka badawcza: badanie wpływu efektu relatywistycznego na właściwości ciężkich pierwiastków i ich związków, chemia transaktywnowców, chemia radiofarmaceutyczna.

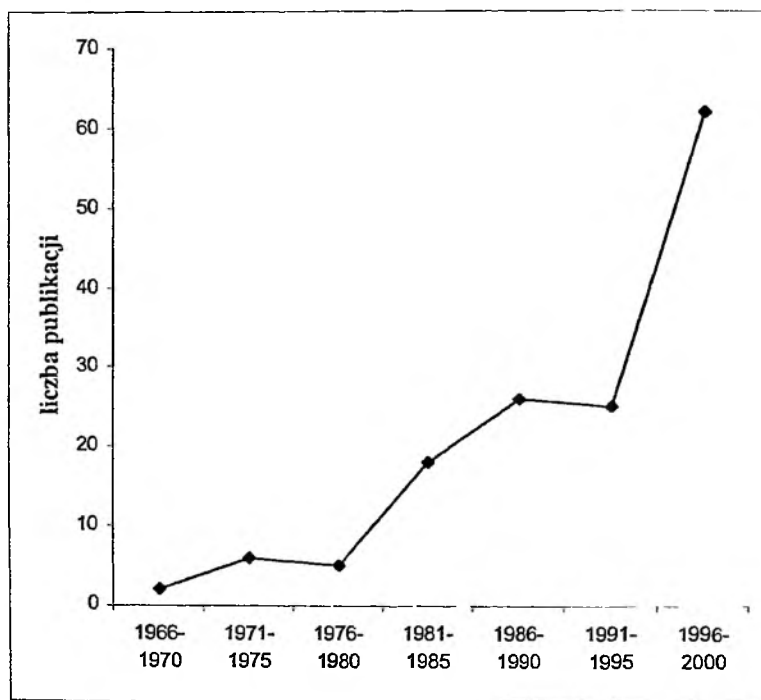
ABSTRACT

Astatine, element 85, is the heaviest halogen. The first synthesis of ^{211}At was performed by Corson by irradiation of ^{209}Bi target with α -particles. Most of the chemical studies have been done using this isotope. Astatine is one of the most difficult elements to study from a chemical point of view, and our knowledge of its compounds is rather incomplete compared to what we know about other elements. For this there are several reasons, especially that the astatine have very short-lived isotopes which make it impractical to obtain weighable amounts of the element. Therefore, chemical studies of astatine can be performed only with very low concentrations – concentrations much less than the impurity levels commonly present in an experimental system. Radionuclide ^{211}At has been newly discovered within development of nuclear medicine, because it has a lot of diserable and advantageous properties, that are required in cancer therapy. It's potential application was recognized due to the radiotoxicity associated with emission of α particle and that of its daughter ^{211}Po .

This review presents current knowledge about chemistry of astatine, especially its inorganic chemistry (e.g. valence states, anionic complexes of astatine with halogenides and pseudohalogenides ions etc.). Moreover, information is given about synthesis of some organic compounds of astatine. Special attention was paid on labelling of biologically active molecules with ^{211}At and their potential applications in nuclear medicine.

WSTĘP

Astat jest najcięższym obecnie znanym chlorowcem. Jego istnienie przewidywał już Mendelejew pozostawiając puste miejsce w układzie okresowym dla nieodkrytego pierwiastka o liczbie atomowej 85, który nazwał ekajodem. Poszukiwania astatu w przyrodzie okazały się bezowocne. Został on odkryty dopiero w 1940 r. przez Corsona, Mackenziego i Segré jako produkt bombardowania tarczy ^{209}Bi cząstkami α . Nazwa pierwiastka pochodzi od greckiego słowa „astatos”, oznaczającego „nie trwały”, ponieważ wszystkie jego izotopy ulegają szybkiemu rozpadowi promieniotwórczemu [1,2]. W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne astatu. W późniejszych latach zainteresowanie astatem było jednak znikome, gdyż nie znaleziono żadnego istotnego zastosowania dla tego nietrwałego i dość kosztownego w otrzymaniu pierwiastka.



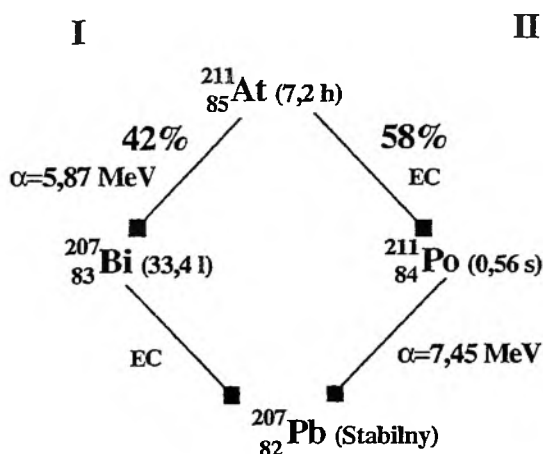
Rysunek 1. Publikacje dotyczące astatu i jego związków znalezione w bazie MEDLINE

Jednakże rozwój medycyny nuklearnej spowodował gwałtowne zainteresowanie astatem jako potencjalnym radionuklidem w terapii nowotworów. Począwszy od lat 80. ukazuje się coraz więcej publikacji dotyczących otrzymywania i badania radiofarmaceutyków astatowych i jak pokazuje rysunek 1 w ostatnich latach liczba tych publikacji gwałtownie wzrasta.

1. IZOTOPY ASTATU – ICH OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI

Pierwszym odkrytym izotopem astatu był ^{211}At . Obecnie zidentyfikowano 34 izotopy astatu, począwszy od ^{194}At do ^{221}At , w tym 7 izomerów jądrowych. Najbardziej trwałe są dwa z nich ^{210}At i ^{211}At . Lżejsze izotopy otrzymuje się w wyniku bombardowania tarcz ^{197}Au i ^{209}Bi jądrami ^{12}C , ^{14}N lub ^{16}O oraz cząstkami α . W zależności od energii bombardujących jąder otrzymuje się radionuklidy o różnej liczbie neutronów. Izotopy ^{208}At , ^{209}At i ^{210}At zostały zidentyfikowane w produktach bombardowania tarcz ^{209}Bi i ^{208}Pb protonami o energii 660 MeV. Tworzą się one w następstwie wychwytu wtórnych cząstek α przez jądra ^{209}Bi , jak również w wyniku wychwytu powstałego w procesie spalacji ^7Li przez ^{208}Pb [3]. Niemal wszystkie znane izotopy astatu zidentyfikowano w produktach reakcji spalacji toru lub uranu wysokoenergetycznymi protonami [3,4].

Niektóre izotopy ^{215}At , ^{217}At , ^{218}At i ^{219}At występują w przyrodzie we wszystkich rudach uranowych jako produkt rozpadu ^{235}U i ^{238}U , a także jako produkt rozpadu ^{237}Np , który powstaje w rudach uranowych w wyniku działania neutronów tworzących się podczas samorzutnego rozszczepienia ^{235}U [5]. Naturalne izotopy astatu mają jednak bardzo krótki okres połowicznego rozpadu i to uniemożliwiło ich wcześniejsze odkrycie. ^{219}At o czasie połowicznego rozpadu 0,9 min. jest najtrwalszym naturalnie występującym w przyrodzie izotopem astatu. Tak krótkie czasy połowicznego rozpadu izotopów astatu powodują, że jego całkowita ilość w skorupie ziemskiej jest szacowana na zaledwie 70 mg. Astat należy więc do najrzadszych pierwiastków występujących w naturze [6].



Rysunek 2. Schemat rozpadu izotopu ^{211}At

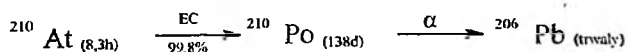
Do badań właściwości fizykochemicznych astatu wykorzystywane są dwa najtrwalsze izotopy: ^{210}At i ^{211}At o czasie połowicznego rozpadu równym odpowied-

nio: 8,3 h oraz 7,2 h. Do celów medycznych stosowany jest jednak tylko ^{211}At , którego rozpad przebiega na dwóch różnych drogach (Rys. 2) [6, 7]:

a) bezpośredni rozpad alfa ^{211}At do ^{207}Bi przebiega z wydajnością 42%. Wyemitowane cząstki α mają energię 5,87 MeV. Powstały ^{207}Bi poprzez wychwyty elektronu ulega przemianie do trwałego ^{207}Pb ,

b) w wyniku wychwyty elektronu przebiegającego z wydajnością 58% ^{211}At przechodzi w nietrwały izotop ^{211}Po , który dalej ulega rozpadowi do ^{207}Pb z emisją cząstek α o energii 7,45 MeV.

Izotop ^{210}At w reakcji wychwyty elektronu przechodzi w izotop ^{210}Po , który jest radiotoksycznym emiterym α o okresie półrozpadu wynoszącym około 138 dni [8]. Okres ten jest za długi, by izotop ten mógł znaleźć zastosowanie w medycynie nuklearnej.



Rysunek 3. Rozpad izotopu ^{210}At

Dlatego do celów medycznych ^{211}At powinien być pozbawiony ^{210}At , co uzyskuje się poprzez bombardowanie tarczy ^{209}Bi cząstkami α o ściśle dobranej energii 28 MeV, gdyż zwiększenie lub zmniejszenie tej energii powoduje powstawanie ^{210}At oraz innych niepożądanych izotopów astatu [8–10]. Monoizotopowy ^{211}At można otrzymać także z generatora radonowego, w którym ^{211}Rn w wyniku wychwyty elektronu przechodzi w ^{211}At . ^{211}Rn stosowany w generatorze otrzymuje się w reakcji $^{209}\text{Bi}(^7\text{Li}, 5n)^{211}\text{Rn}$ [11] lub w reakcji spalacji $^{232}\text{Th}(p, x)^{211}\text{Rn}$ [12].

W celu wydzielenia izotopów astatu z tarcz stosowane są głównie dwie metody: ekstrakcyjna (tzw. „mokra”) [8, 13] oraz termiczna (tzw. „sucha”) [13, 14]. Metoda ekstrakcyjna polega na rozpuszczeniu tarczy w gorącym, stężonym H_2SO_4 . Powstały roztwór oczyszcza się z metali zawartych w tarczy (Bi, Tl, Cu, Al itd.) metodami strąceniowymi. Pozostały w roztworze astat ekstrahuje się chloroformem. Aby otrzymać wodny roztwór astatu stosuje się reekstrakcję z fazy organicznej.

Duża lotność astatu została wykorzystana w termicznej metodzie wydzielenia go z tarczy. Tarczę umieszcza się w kwarcowej rurce, którą ogrzewa się stopniowo do temperatury 650°C. Strumień helu, argonu lub azotu przepuszczony przez rurkę przenosi pary astatu do kapilary chłodzonej mieszaniną ciekłego azotu i etanolu. Następnie kapilarę przepłukuje się roztworem o żądanym składzie. Metoda ta jest polecana ze względu na większy niż w metodzie ekstrakcyjnej odzysk astatu z tarczy, a także ze względu na mniejszą ilość stosowanych odczynników, które mogą zmieniać postać astatu i wpływać na jego późniejsze zachowanie się w roztworze.

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ASTATU

Ze względu na krótki czas połowicznego rozpadu wszystkich izotopów astatu trudno jest otrzymać wagowe ilości tego pierwiastka konieczne do zbadania jego właściwości fizykochemicznych. Mimo tych trudności udało się wyznaczyć kilka danych opisujących podstawowe właściwości fizykochemiczne tego pierwiastka. Dla przykładu, drugi potencjał jonizacji $I_2 = 17,0$ eV (Tabela 1) został wyznaczony w wyniku ekstrapolacji prawie liniowej zależności pomiędzy pierwszym potencjałem jonizacji I_1 dla O, S, Se i Te a drugim potencjałem jonizacji I_2 dla F, Cl, Br, i I [15]. Znając I_1 polonu oszacowano I_2 dla astatu. Niektóre dane, np. standardowe potencjały redoks wyznaczono eksperymentalnie dysponując mikrośladowymi ilościami astatu.

W roztworach astat, podobnie jak pozostałe chlorowce, powinien istnieć w postaci At_2 . Jednak ze względu na bardzo małe stężenia w jakich występuje, nie może on wytworzyć cząsteczki dimeru. Mimo braku dowodów na istnienie At_2 obliczono kilka parametrów fizykochemicznych tej cząsteczki (Tabela 1).

Tabela 1. Niektóre właściwości fizykochemiczne astatu [16–23]

Liczba atomowa	85
Konfiguracja elektronowa	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
Potencjały jonizacji (eV)	I_1 9,5 I_2 17,0 I_3 30,0 I_4 41,0 I_5 51,0 I_6 78,0 I_7 91,0
Powinowactwo elektronowe w 298K (eV)	3,1
Elektroujemność	2,4
Promień atomowy	146 pm
Widmo absorbcyjne atomowego astatu	2 linie obserwowane ^(a)
Energia dysocjacji cząsteczki At_2 $D(\text{At}_2)_{298\text{K}}$	1,2 eV
Odległość międzyatomowa, $r_e(\text{At}-\text{At})$	290 pm
Temperatura topnienia	$-300^\circ\text{C}^{(a)}$
Temperatura wrzenia	$-335^\circ\text{C}^{(a)}$
Promień jonowy jonu At^-	229 pm ^(b)
Standardowy potencjał redukcji, $E^\circ(1/2\text{At}_2/\text{At}^-)$	+0,3V ^(a)

^(a) dane eksperymentalne

^(b) wartość wyznaczona przez autorów w wyniku ekstrapolacji zależności promienia jonowego od promienia orbitalnego pierwiastków w grupie 17

Astat podobnie jak jod jest pierwiastkiem lotnym. Z powierzchni szkła sublimuje nawet w temperaturze pokojowej. Ma duże powinowactwo do Ag i Pt, bowiem na powierzchniach tych metali pary astatu osadzają się w próżni nawet w temp. 325°C, a więc bliskiej temperaturze jego wrzenia [5].

2.1. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE ASTATU

Astat, jako najcięższy chlorowiec tworzy wiele związków na różnych stopniach utlenienia. Jednak ze względu na krótki okres połowicznego rozpadu nawet najtrwalszych izotopów (^{210}At i ^{211}At) badania jego właściwości chemicznych są dużym wyzwaniem dla eksperymentatora. Astatu nie można otrzymać w ilościach wagowych, dlatego z wyjątkiem kilku badań metodami spektrograficznymi i spektrometrii masowej [24], wszystkie badania właściwości chemicznych astatu były prowadzone z wykorzystaniem technik podziałowych, w których astat był wykrywany na podstawie jego radioaktywności. Metody te to: współstrącanie, ekstrakcja ciecz–ciecz, wymiana jonowa, chromatografia, elektroosadzanie, elektromigracja.

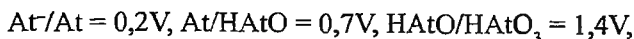
Najbardziej stężony wodny roztwór astatu 10^{-8} M otrzymał Appelman [25]. Bardziej stężone roztwory wydzielająby znaczne ilości ciepła oraz powodowałyby radiolizę wody, co wpływałoby na zmianę zachowania się astatu. Gdyby otrzymano 1 M roztwór astatu to jego aktywność wyniosłaby aż $1,61 \cdot 10^{19}$ Bq/l. W większości eksperymentów astat w roztworze obecny jest więc w mikrośladowych ilościach rzędu 10^{-11} – 10^{-15} M [6]. Przy tak niskim stężeniu wpływ jakichkolwiek zanieczyszczeń zawartych w roztworze jest olbrzymi. Efekt ten można zredukować przez wprowadzenie innego chlorowca, zazwyczaj jodu, jako nośnika astatu [26]. Niestety jony lub molekuly związków astatu często nie pasują do sieci krystalicznej odpowiednich związków jodu, więc astat może być usunięty z fazy stałej w procesie rekrytalizacji. Ponadto można się spodziewać, że w tych samych warunkach astat i jod mogą występować na różnych stopniach utlenienia. Niedawne badania metodą ekstrakcji ciecz–ciecz wykazały, że w identycznych warunkach astat i jod zachowują się odmiennie [27, 28]. Trzeba zaznaczyć, że właśnie izotopy astatu posłużyły do badań zachowania się pierwiastków w submikroilościach [29]. W zakresie stężeń od 10^8 do 10^3 atomów na próbkę nie stwierdzono istotnych różnic w zachowaniu się ^{211}At w badanych układach rozdzielczych.

Izotopy astatu mogą być otrzymane jedynie w akceleratorach poprzez bombardowanie tarcz cząstkami α lub jądrami ^{12}C , ^{14}N czy ^{16}O . Dlatego badania własności chemicznych astatu mogą być prowadzone jedynie przez nieliczne laboratoria usytuowane w pobliżu akceleratorów. Aktualnie zidentyfikowano szereg związków astatu występujących na następujących stopniach utlenienia: -1 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$.

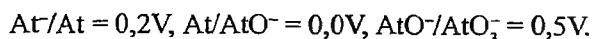
2.2. STOPNIE UTLENIEANIA ASTATU

Wiele prac poświęcono badaniu własności elektrochemicznych astatu oraz wyznaczeniu jego potencjałów redoks. Johnson i wsp. [30] jako pierwsi zaobserwowali, że astat w H_2SO_4 poddany elektrolizie nie wydziela się na katodzie dopóki nie zostanie dodany $K_2Cr_2O_7$. Wyszuli więc wniosek, że Cr(VI) powoduje utlenienie At do At^+ . Wykorzystując te badania Latimer [31] podał pierwszy schemat układu redoks dla astatu w środowisku kwaśnym i zasadowym:

a) kwaśny roztwór:



b) roztwór zasadowy:



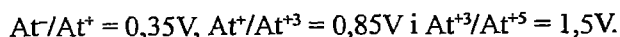
Appelman oszacował standardowe potencjały redoks dla astatu, badając stopniowe utlenianie At^- do At^{+7} w różnych układach utleniająco-redukujących. Następnie metodą współstrącania oraz ekstrakcji ciecz–ciecz zidentyfikował powstałe formy pierwiastka. Wyznaczone przez Appelmana wartości standardowych potencjałów redoks dla astatu zostały przedstawione w Tabeli 2 wraz z potencjałami redoks dla pozostałych chlorowców. Wartości dla astatu zostały wyznaczone także metodą radiopolarograficzną [32] oraz chromatografią CFRP (chromatografia przy założonym stałym potencjale) [33].

Podane w Tabeli 2 wartości potencjałów redoks dla astatu potwierdzają trend wykazywany przez lżejsze chlorowce. Jednakże AtO_3^- jest silniejszym utleniaczem od pozostałych XO_3^- . Jest to związane z silną relatywistyczną stabilizacją orbitali 6s w astacie.

Tabela 2. Porównanie potencjałów redoks chlorowców przy pH = 1 względem normalnej elektrody wodorowej [35]

Chlorowiec	$X^-/X_{2(aq)} (V)$	$X_{2(aq)}/HXO (V)$	$HXO/HXO_3 (V)$	$HXO_3/HXO_4 (V)$
F	2,87(g)	—	—	—
Cl	1,40	1,54	1,35	1,17
Br	1,09	1,51	1,43	1,68
I	0,62	1,31	1,07	1,58
At	0,30	1,00	1,50	>1,60

W późniejszych badaniach Visser wykluczył jednak możliwość występowania astatu na zerowym stopniu utlenienia i podał następujące wartości potencjałów redoks:



Astat wykazuje ponadto szczególną stabilność na stopniu utlenienia +1 i +3. Jest to zgodne z tendencją obserwowaną wśród pierwiastków grup głównych, że wraz ze zwiększaniem się masy atomowej następuje stabilizacja pośredniego dodatniego stopnia utlenienia [34, 35].

2.2.1. At^-

Jon astatkowy At^- jest najlepiej poznaną z chemicznego punktu widzenia formą astatu. Powstaje on podczas redukcji astatu za pomocą Zn , SO_2 , SnCl_2 i AsO_3^- w środowisku kwaśnym oraz Na_2SO_3 w środowisku zasadowym [34]. W tej postaci At^- współstrąca się izomorficznie z AgI , TlI , PbI_2 oraz PdI_2 niezależnie od wartości pH i obecności innych anionów w roztworze [30]. Nie jest ekstrahowany z wodnego roztworu przez rozpuszczalniki organiczne [30] i nie ulega wymywaniu acetonem z osadu jodków [25]. Jego obecność została potwierdzona także w badaniach migracji jonów w polu elektrycznym [30, 36].

W środowisku kwaśnym zawierającym At^- powstaje lotny astatowodór HAt zidentyfikowany metodą spektrometrii masowej [24]. Ze względu na efekt relatywistyczny wiązanie At-H powinno ulec skróceniu i można się spodziewać, że astatowodór będzie bardziej lotny, niżby wynikało to z ekstrapolacji właściwości pierwiastków w grupie 17.

Jon astatkowy tworzy liczne astatki z metalami pierwszej i drugiej grupy. Na podstawie stosunku promieni atomowych można przypuszczać, że CsAt powinien mieć strukturę podobną do CsCl , a pozostałe astatki metali alkalicznych powinny być izostrukuralne z NaCl [16]. Założenia te razem z innymi danymi uzyskanymi dla halogenków metali alkalicznych posłużyły do wyznaczenia energii sieci krystalicznych (U_s) dla astatków od litu do cezu [17]. Wyznaczono także standardowe wartości funkcji termodynamicznych dla wielu związków astatu z pierwiastkami 1 i 2 grupy [15, 17].

2.2.2. $\text{At}(0)$

Początkowo sądzono, że astat na zerowym stopniu utlenienia, podobnie jak pozostałe chlorowce, występuje w postaci cząsteczki At_2 , która w środowisku wodnym może ulegać dysproporcjonowaniu do At^- i AtOH [34]. Jednak przy stężeniach astatu rzędu 10^{-11} – 10^{-15} M, tworzenie formy At_2 nie wydaje się możliwe [37, 38].

Następna hipoteza głosiła, że astat na zerowym stopniu utlenienia występuje w postaci elementarnej $\text{At}(0)$, która ze względu na swoją dużą reaktywność ulega reakcjom z zanieczyszczeniami organicznymi zawartymi w roztworach wodnych. W ten sposób starano się wyjaśnić nieodtwarzalność uzyskiwanych wyników. Lepszą odtwarzalność wyników w obecności nadmiaru jodu tłumaczono reakcją zanieczyszczeń z I_2 zamiast z At [26, 34]. W 1989 r. Visser stwierdził, że rodnik $\text{At}(0)$ nie

jest trwały i natychmiast przekształca się w AtX ($X = \text{HSO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$) w zależności od rodzaju kwasu użytego do wydzielenia At z tarczy [37].

2.2.3. At(I)

Pierwsze badania nad chemią astatu potwierdziły istnienie pośredniego stopnia utlenienia pomiędzy 0 a +5. Odpowiednia forma tworzyła się w wyniku utlenienia niższych stopni za pomocą Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe(III) i VO_2^+ w środowisku kwaśnym lub przez redukcję chlorem wyższych stopni utlenienia astatu. Sugerowano, iż może to być At(I) lub At(III) w postaci AtO^- lub AtO_2^- [26, 34]. Visser [38] stwierdził ostatecznie, że w rzeczywistości powstaje mieszanina At(I) i At(III), w której stosunek At(I)/At(III) zależy od warunków reakcji utlenienia lub redukcji. Późniejsze badania metodą elektromigracji potwierdziły istnienie zarówno At(I) jak i At(III) [39, 40].

W środowisku wodnym At(I), tak jak pozostałe chlorowce, występuje w postaci AtOH (HAtO), czyli kwasu hypoastatowego. Forma ta jest znacznie trwalsza od analogów XOH ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), bowiem ze względu na bardzo małe stężenie nie ulega dysproporcjonacji. Zakwaszenie środowiska powoduje powstanie formy protonowanej (AtOH_2^+), natomiast w środowisku zasadowym istnieje anion At(OH)_2^- [38, 39].

At(I) jest miękkim kationem, tak więc zgodnie z regułą Pearsona aniony SCN^- , CN^- , I^- , Br^- łatwo wypierają twarde aniony NO_3^- , HSO_4^- , ClO_4^- , CH_3COO^- i OH^- z utworzeniem At(SCN)_2^- , At(CN)_2^- , AtBr_2^- i AtI_2^- . Powstałe kompleksy są trwalsze od substratów ze względu na bardziej kowalencyjny charakter wiązania [41].

2.2.4. At(III)

W środowisku zasadowym w temperaturze 100°C Dreyer metodą elektromigracji potwierdził istnienie At(III) w postaci anionu AtO_2^- [40]. Chemia związków At(III) w niewielkim stopniu różni się od At(I). Należy jedynie zaznaczyć, iż At(III) jest twardszym kationem niż At(I), dlatego tworzy trwalsze kompleksy z twardymi anionami. W zależności od pH i składu roztworu może on występować w różnych formach: At(OH)_3 , At(OH)X_2 , AtX_3 , AtOX_2^- , AtX_4^- , [37, 42].

2.2.5. At(V) i At(VII)

Jeśli astat na niższych stopniach utlenienia w środowisku kwaśnym i w podwyższonej temperaturze zostanie poddany działaniu silnych utleniaczy, np. IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Ce(IV) , to powstanie AtO_3^+ , który współtrąca się z AgIO_3 , $\text{Ba(IO}_3)_2$ i $\text{Pb(IO}_3)_2$ [23, 30]. Natomiast działanie bardzo silnych utleniaczy, np. XeF_2 , KOCl lub utle-

nianie na anodzie powoduje powstanie AtO_4^- , który współstrąca się z KIO_4 i CsIO_4 przy $\text{pH} \approx 6$ [43, 44]. Istnienie obu tych anionowych form zostało potwierdzone metodą elektromigracji [45, 46].

3. NIEORGANICZNE ZWIĄZKI ASTATU

3.1. ANIONOWE KOMPLEKSY ASTATU

3.1.1. Halogenkowe związki astatu

Halogenkowe związki astatu typu AtX i AtX_2^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zostały po raz pierwszy zidentyfikowane przez Appelmana [47] metodą ekstrakcji niepolarnymi rozpuszczalnikami z kwaśnych roztworów chlorowców. Późniejsze badania metodą elektromigracji potwierdziły ich istnienie oraz umożliwiły wyznaczenie drugiej stałej trwałości. Kompleksy AtX_2^- są dość trwałe, przy czym AtCl_2^- i AtBr_2^- przy $\text{pH} > 10$ ulegały hydrolizie do At^- , natomiast AtI_2^- był trwały nawet do $\text{pH} = 12$ [48]. Duża trwałość kompleksu AtI_2^- w porównaniu z pozostałymi dihalogenkami astatu wynika z faktu, że At(I) jest miękkim kwasem, a I^- jest miękką zasadą, stąd powstałe wiązanie ma bardziej kowalencyjny charakter niż w AtCl_2^- i AtBr_2^- . Z tych samych powodów kompleks AtBr_2^- tworzy się szybciej i jest trwalszy niż AtCl_2^- . Dla anionu F^- , będącego twardą zasadą, nie stwierdzono istnienia formy AtF_2^- .

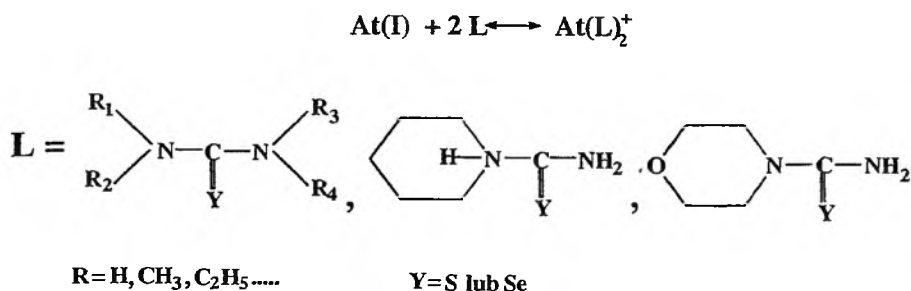
AtX i AtX_2^- znalazły zastosowanie do znakowania związków organicznych i biologicznych izotopem ^{211}At . Zauważono, że im bardziej elektrofilowy AtX_2^- , tym mniejsza jest wartość stałej trwałości odpowiedniego kompleksu.

3.1.2. Kompleksy astatu z anionami pseudochlorowców

Pierwsza informacja na temat tworzenia się kompleksów astatu z anionami pseudochlorowców została opublikowana w 1982 r. przez Dreyera i wsp. [49]. Astat w postaci At^+ lub AtX_2^- ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) dodawany do roztworu zawierającego aniony SCN^- , CN^- , $\text{C}(\text{CN}_3)^-$ i N_3^- tworzył kompleksy $\text{At}(\text{SCN})_2^-$, $\text{At}(\text{CN})_2^-$, $\text{At}[\text{C}(\text{CN})_3]_2^-$ i $\text{At}(\text{N}_3)_2^-$ [49, 50]. Wartości drugiej stałej tworzenia tych kompleksów zostały wyznaczone metodą elektromigracji. Kompleksy $\text{At}(\text{SCN})_2^-$ i $\text{At}(\text{CN})_2^-$ są trwałe zarówno w środowisku HClO_4 , jak i HNO_3 . Przy $\text{pH} > 8$ ulegają hydrolizie z wytworzeniem At^- .

3.2. KATIONOWE KOMPLEKSY ASTATU

Oprócz anionowych kompleksów z chlorowcami i pseudochlorowcami At(I) tworzy także kationowe kompleksy z tiomocznikiem i selenomocznikiem oraz z ich pochodnymi. Powstawanie tych kompleksów jest zgodne z teorią Pearsona, bowiem At(I) jako miękki kation ma duże powinowactwo do ligandów zawierających donorowe atomy S i Se. Kompleksy te tworzą się w środowisku kwaśnym i obojętnym w obecności At(I) i kompleksującego ligandu L (Rys. 4) [51, 52].



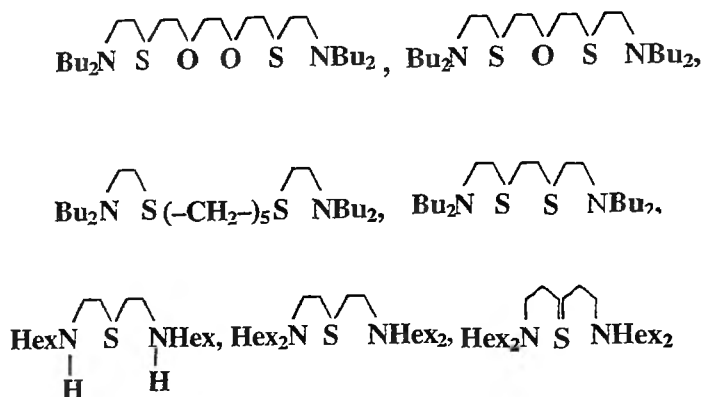
Rysunek 4. Ligandy zawierające donorowe atomy S i Se

Stałe trwałości kationowych kompleksów At(L)_2^+ są znacznie większe od stałych trwałości anionowych kompleksów AtX_2^- z chlorowcami i pseudochlorowcami. Selenomocznik i jego pochodne znacznie silniej koordynują z At(I) niż pochodne tiomocznika [52]. Podobnie jak w przypadku AtX_2^- przy $\text{pH} > 10$ następuje redukcja kompleksów do At⁻.

Potwierdzono także istnienie kationowych kompleksów At(I) z tryfenylofosfiną (PPh_3) i trietylofosforynem (Oet_3P) [53]. Są to ligandy, w których donorowy atom P jest miękką zasadą z wolnymi zewnętrznymi orbitalami d. Kompleksy te są jednak nietrwałe. Otrzymano je tylko w etanolowym roztworze kwasu HClO_4 ($\text{pH} = 2$). W przypadku $\text{At(PPh}_3)_n^+$ przy $\text{pH} > 2$ lub przy stężeniu PPh_3 wyższym niż 10^{-3} M niesprotonowana forma PPh_3 , mająca właściwości redukujące, powoduje redukcję At(I) do At⁻.

W etanolowym roztworze kwasu HClO_4 stwierdzono również powstawanie kationowych kompleksów At(I) z chelatującymi ligandami alifatycznymi, zawierającymi donorowe atomy S, O, N (Rys. 5) [54].

Stwierdzono, że ligandy zawierające grupy typu $-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}-$ wykazują silniejszy efekt donorowy względem At(I) niż ligandy z ugrupowaniami $-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}-$. Ponadto, im więcej było atomów tlenu pomiędzy atomami siarki, tym trwalszy powstawał kompleks. Podobny efekt zaobserwowano dla kompleksów Cu(II) [55] oraz Ag(I) z ligandami łańcuchowymi [56] i makrocyklicznymi [57].



Rysunek 5. Ligandy zawierające donorowe atomy S, O i N

4. ORGANICZNE ZWIĄZKI ASTATU

Trudności napotymane przy syntezie organicznych pochodnych astatu są jeszcze większe niż w przypadku eksperymentów z formami nieorganicznymi. Pierwsze informacje na temat otrzymania organicznych pochodnych astatu $\text{C}_6\text{H}_5\text{AtCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AtCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AtO}_2$ zostały ogłoszone przez Nefedova, Samsona i Atena. Syntezę prowadzono w obecności jodu w podwyższonej temperaturze wychodząc od pierwotnych związków $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ i $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Jednak wydajność reakcji była bardzo niska, niekiedy poniżej $< 5\%$, a uzyskane wiązanie C-At nietrwałe. Istnienie tych związków potwierdzono metodą chromatografii bibułowej i gazowej.

Obecnie znanych jest kilka metod astatowania związków organicznych: reakcja wymiany izotopowej, rozkład związków diazoniowych, synteza poprzez związki metaloorganiczne rtęci, talu i cyny, podstawienie elektrofilowe i reakcje atomów gorących.

4.1. PODSTAWIENIE ELEKTROFILOWE

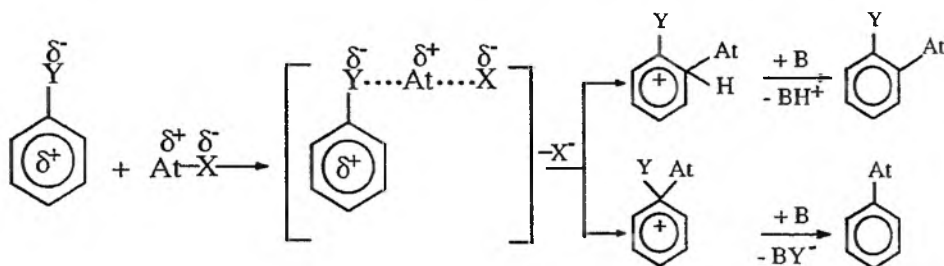
At(I) jest słabym czynnikiem elektrofilowym, stąd biorą się trudności w synteze jego pochodnych organicznych. Dopiero przyłączenie do At(I) liganda, będącego mocną zasadą Lewisa (Cl^- , Br^- , OH^- , NO_3^- , CH_3COO^- itd.), powoduje zwiększenie jego właściwości elektrofilowych, a tym samym umożliwia wprowadzenie astatu do związków organicznych z użyciem reakcji elektrofilowej [37].

Vasarós [58] stosując mieszaninę węglowodorów aromatycznych i stężonego (90%) kwasu octowego w obecności utleniacza $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i temperatury powyżej 80°C , otrzymał izomery *orto*- i *para*-astatobenzenu, które są charakterystyczne dla podstawienia elektrofilowego. W obecności $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i CH_3COOH powstaje $\text{CH}_3\text{COOHAt}^+$, mający właściwości elektrofilowe, który jest odpowiedzialny za astatowanie ben-

zenu. W środowisku 0,1M HClO₄ i 10⁻³ M H₂Cr₂O₇ astat występuje w postaci sprotonowanego kwasu hypoastatowego (H₂OAt⁺), który jest słabszym czynnikiem elektrofilowym niż CH₃COOHAt⁺, co objawia się zmniejszeniem wydajności reakcji podstawienia elektrofilowego [59]. Oba związki H₂OAt⁺ i CH₃COOHAt⁺ są wykorzystywane do otrzymywania organicznych pochodnych astatu, przy czym są one mniej reaktywne niż odpowiednie pochodne pozostałych chlorowców.

Sprotonowany kwas hypoastatowy H₂OAt⁺ został również zastosowany do przyłączenia astatu do etylenu [60]. Otrzymana w ten sposób astatohydryna etylenu została wydzielona i zidentyfikowana metodą chromatografii gazowej.

Do syntezy związków organicznych zawierających astat stosuje się również elektrofilowe halogenki astatu, głównie AtCl i AtBr [61]. Rysunek 6 przedstawia schemat zachodzących wówczas reakcji.

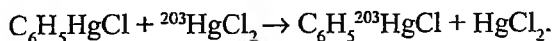


Rysunek 6. Reakcja halogenków astatu AtX ze związkami organicznymi

W produktach reakcji zidentyfikowano At-fluorobenzen, At-toluen i At-fenol za pomocą HPLC i GC.

4.2. SYNTEZA Z ZASTOSOWANIEM ZWIĄZKÓW ORGANOMETALICZNYCH

Grupa -HgCl w związkach organicznych jest bardzo labilna. Dodanie słabego elektrofila ²⁰³HgCl₂ do C₆H₅HgCl powoduje następującą reakcję wymiany [37]:



Ze względu na nietrwałość wiązania C-Hg grupa HgCl⁺ może być łatwo podstawiona już przez bardzo słaby elektrofilowy kompleks AtI₂ [62-64]. Podobna reakcja zachodzi również w przypadku związków talo- [65] i cynoorganicznych [66], a więc cząsteczek, w których wiązanie C-M (M = Tl, Sn, Hg) jest słabe. Wykorzystując tę reakcję można otrzymać szereg związków astatoorganicznych, które następnie mogą być wykorzystane do znakowania izotopem ²¹¹At cząsteczek biologicznie aktywnych, np. przeciwciał monoklonalnych lub ich fragmentów, hormonów, kwasów nukleinowych itd.

5. ASTAT W MEDYCYNIE

Izotop ^{211}At od kilkunastu lat pozostaje w centrum zainteresowania medycyny nuklearnej jako potencjalny radionuklid terapeutyczny. Zainteresowanie to bierze się stąd, że rozpad promieniotwórczy ^{211}At ma szereg cech pożądaných w radioterapii, które czynią go obecnie jednym z najbardziej obiecujących radiofarmaceutyków terapeutycznych:

i) Najważniejszą właściwością ^{211}At jest emisja cząstek α . Mimo iż rozpad zachodzi według dwóch ścieżek, to ich suma daje jedną cząstkę α na jeden rozpad jądra ^{211}At . Powstały w trakcie rozpadu długożyciowy izotop ^{207}Bi nie jest radiotoksyczny, w odróżnieniu od produktu rozpadu ^{210}At , z którego prawie w 100% powstaje radiotoksyczny ^{210}Po . Ponadto w trakcie rozpadu ^{211}At do ^{211}Po następuje emisja promieniowania γ w wyniku anihilacji cząstek β^+ , powstających podczas wychwytu elektronu (EC), z cząstkami β^- znajdującymi się w tkankach. Umożliwia to śledzenie dystrybucji ^{211}At w organizmie za pomocą detektorów promieniowania γ [67].

ii) Średnia wartość współczynnika liniowego przekazu energii (LET) dla wyemitowanych cząstek α wynosi około 100 keV/ μm [68, 69], co jest wartością optymalną do osiągnięcia celów endoradioterapeutycznych [70–72]. Wartość ta oznacza, że cząstki α wytracają swoją energię na małym obszarze, zatem wykazują dużą efektywność w niszczeniu małych nowotworów o średnicy zaledwie kilku komórek, a tym samym w mniejszym stopniu oddziałują na zdrowe komórki otaczające nowotwór. Zasięg wyemitowanych cząstek α dla izotopu ^{211}At , w zależności od drogi rozpadu, wynosi w tkance od 55–70 μm . Dla porównania cząstki β^- emitowane przez ^{131}I i ^{90}Y mają LET = 0,2–1,0 keV/ μm . Oznacza to, że wytracają one swoją energię na znacznie większym dystansie, co odpowiada zasięgowi w tkance nawet do kilku mm. Ich stosowanie jest więc korzystne w przypadku dużych guzów nowotworowych.

iii) Duża wartość LET powoduje, że cząstki α mają zdolność do indukowania pęknięć podwójnoniciowych w DNA [73], co powoduje całkowite obumarcie zaatakowanej komórki nowotworowej. Cząstki β^- o małej wartości LET powodują głównie uszkodzenie pojedynczej nici DNA, a prawdopodobieństwo jej naprawy przez wewnątrzkomórkowe mechanizmy naprawcze DNA jest większe.

iv) Jednym z ważniejszych parametrów radionuklidów stosowanych w radiofarmacji jest ich czas połowicznego rozpadu, który dla ^{211}At wynosi 7,2 h, co jest wartością wystarczającą dla celów terapeutycznych.

Powyższe właściwości predestynują zastosowanie ^{211}At głównie do zwalczania nowotworów występujących w postaci małych guzków o średnicy kilku komórek, a rozsianych na dużej powierzchni tkanki lub nowotworów we wczesnym stadium rozwoju. W ten sposób radiofarmaceutyki astatowe byłyby uzupełnieniem dla istniejących już radiofarmaceutyków na bazie β -emiterów, wykorzystywanych w radioterapii dużych guzów nowotworowych.

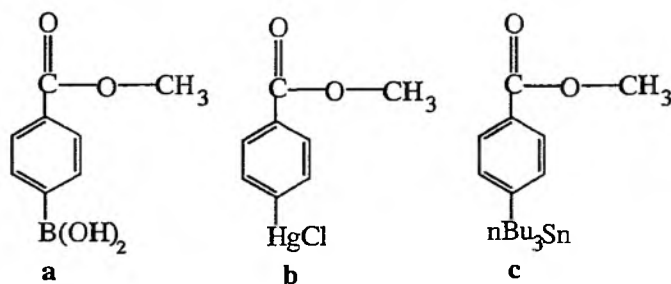
Jednak by ^{211}At mógł znaleźć zastosowanie w radioterapii, trzeba najpierw przyłączyć go do odpowiedniej molekuly nośnej, która dostarczyłaby go do odpowiednich komórek nowotworowych. Dlatego w ostatnich 15–20 latach prowadzono intensywne badania nad przyłączaniem ^{211}At do różnych białek, przeciwciał monoklonalnych (Mab) oraz ich fragmentów (Fab), hormonów, a także mniejszych molekuł o dużym znaczeniu biologicznym.

5.1. ASTATOWANE PRZECIWCIAŁA MONOKLONALNE

Odkrycie przeciwciał monoklonalnych [74] i ich powinowactwa do antygenów charakterystycznych dla komórek nowotworowych spowodowało, że białka te stały się idealnymi molekułami nośnymi dla radionuklidów stosowanych w radioterapii.

Niestety, o ile bezpośrednio znakowanie białek radiojodem zachodzi bardzo łatwo [75], to w przypadku ^{211}At uzyskane wyniki nie są zadowalające [76]. Astat oraz jego związki nieorganiczne są słabymi czynnikami elektrofilowymi, co powoduje, że bezpośrednio podstawienie atomu wodoru astatem zachodzi z bardzo małą wydajnością. Pierwsza udana próba astatowania Mab została przeprowadzona z użyciem kwasu *p*-[^{211}At]-astatobenzoesowego (PABA) na drodze szybkiej i prostej reakcji acylacji [77]. Niestety, zarówno uzyskana wydajność, jak i trwałość *in vivo* powstałego związku były mniejsze niż oczekiwano.

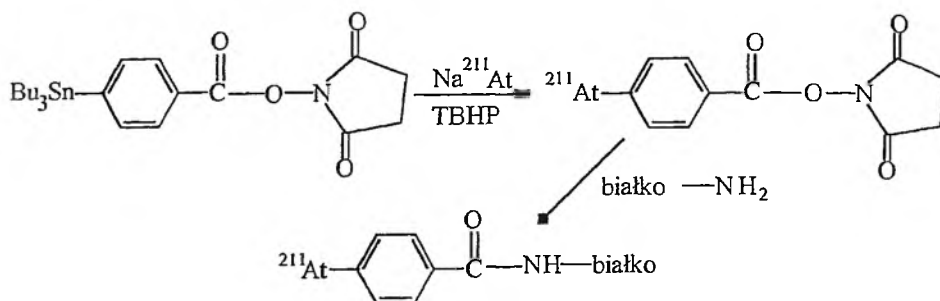
Obecnie ^{211}At przyłącza się do Mab, wykorzystując bifunkcyjne estry, zawierające ugrupowania z atomami metalu (Rys. 7) [78, 79].



Rysunek 7. Pośrednie związki organometaliczne wykorzystywane do znakowania Mab i Fab

Najlepsze efekty uzyskuje się stosując 3-[^{211}At]-astatobenzoesan *N*-bursztynoimidylowy ([^{211}At]-SAB), otrzymany z prekursora cynowego [80, 81]. Reakcja ta przebiega w dwóch etapach (Rys. 8). Najpierw astat w obecności wodoronadtlenku *tert*-butylowego (TBHP) reaguje z prekursorem cynowym. Powstały związek [^{211}At]-SAB po oczyszczeniu przyłączany jest poprzez wiązanie peptydowe do Mab, tworząc ostateczny produkt. Tak znakowane przeciwciało może być następnie wyko-

rzystane w radioimmunoterapii. Zastosowanie powyższej metody powoduje zwiększenie wydajności reakcji znakowania Mab oraz zwiększenie trwałości powstałego koniugatu, jednak niewielkiemu zmniejszeniu ulega immunoreaktywność tak otrzymanego Mab.



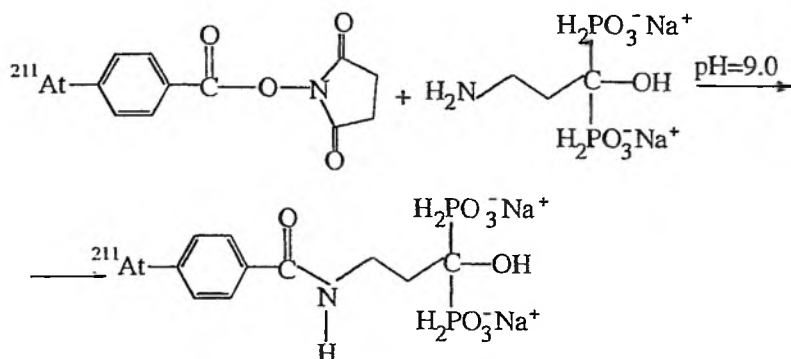
Rysunek 8. Schemat znakowania białka przy użyciu pośredniego związku cynoorganicznego

Powyższa reakcja może być wykorzystana do znakowania ^{211}At również innych związków zawierających wolne grupy aminowe, zdolne do tworzenia trwałego wiązania peptydowego. Badania na gryzoniach z zastosowaniem Mab znakowanych ^{211}At były prowadzone dla następujących typów nowotworów: glioma i *neoplastic meningitis* [82], *osteosarcoma* [83], *lymphoma* [84]. Obecnie trwają przygotowania do prób klinicznych z pacjentami chorymi na gliomę.

5.2. BISFOSFONIANY

Od wielu lat wiadomo, że liczne bis- i polifosfoniany ulegają adsorpcji na powierzchni hydroksyapatytów tkanki kostnej w wyniku wymiany naturalnych fosfonianów zawartych w kości w trakcie metabolizmu. Gromadzenie się bisfosfonianów zaobserwowano również w rejonach rozbudowywania się tkanki kostnej [85–87]. Właściwość ta może być wykorzystana do leczenia nowotworów kości, np. mięsaka kości lub przerzutów do kości. Otrzymano już astatowane bisfosfoniany, których syntezę przeprowadzono z użyciem $[^{211}\text{At}]\text{-SAB}$, podobnie jak w przypadku znakowania Mab (Rys. 9) [88, 89].

Nie są jeszcze znane wyniki badań trwałości *in vivo* oraz dystrybucji w organizmach żywych tych preparatów. Wyniki te będą decydujące dla ewentualnych przyszłych ich zastosowań klinicznych.



Rysunek 9. Otrzymywanie astatowych pochodnych bisfosfonianów

5.3. ZWIĄZKI MELANINOPODOBNE

Na całym świecie w ciągu ostatnich kilku dekad gwałtownie wzrosła zachorowalność na czerniaka złośliwego. Ponieważ jest to nowotwór, który szybko ulega zezłośliwieniu i przerzutom, więc jego wczesne wykrycie jest konieczne, aby ingerencja chirurgiczna przyniosła zadowalające efekty terapeutyczne. Niestety, bardzo często nowotwór ten wykrywany jest już w zaawansowanym stadium, dlatego poszukuje się nowych metod jego usunięcia już w momencie pojawienia się przerzutów, gdy diagnoza dla pacjenta jest dość niekorzystna. W terapii wykorzystać można specyficzną zdolność komórek czerniaka do gromadzenia melaniny – ważnego składnika pigmentu skóry. Strategia terapeutyczna polega na przyłączeniu ^{211}At do prekursora melaniny, a więc do tyrozyny, która jest jednym ze związków używanych do biosyntezy melaniny. Astatotyrozynę i jej lekko zmodyfikowane pochodne otrzymano z jodotyrozyny w wyniku heterogenicznej wymiany izotopowej I na At oraz ze związków metaloorganicznych [90, 91].

W radioterapii czerniaka złośliwego oczekuje się również zadowalających rezultatów przy zastosowaniu znakowanego ^{211}At błękitu metylenowego ($[^{211}\text{At}]\text{-MTB}$) ze względu na jego duże powinowactwo do tworzenia z melaniną kompleksów typu *charge-transfer*. Pochodne 2-, 4- i 8- $[^{211}\text{At}]\text{-MTB}$ można otrzymać z pośrednich związków diazoniowych oraz z jodo-MTB w wyniku termicznej, heterogenicznej wymiany izotopowej I na At w temperaturze ok. 100°C [92]. Również w obecności $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i w podwyższonej temperaturze ^{211}At bezpośrednio reaguje z błękitem metylenowym tworząc $[^{211}\text{At}]\text{-MTB}$ [93].

Przeprowadzone badania z zastosowaniem $[^{211}\text{At}]\text{-MTB}$ potwierdziły istnienie efektu terapeutycznego w przypadku myszy zarażonych czerniakiem złośliwym [94–96].

Ponieważ błękit metylenowy i inne związki melaninopodobne mają naturalną tendencję do gromadzenia się w niektórych rejonach oczu, np. tęczęwce [97], dlate-

go znakowane ^{211}At pochodne tych związków nie będą stosowane w próbach klinicznych z udziałem ludzi, dopóki problem ten nie zostanie lepiej zbadany.

5.4. ZNAKOWANIE PREKURSORÓW DNA

Dla większości nowotworów zauważono podwyższoną syntezę DNA w komórkach nowotworowych, spowodowaną ich częstym dzieleniem się (namnażaniem). Dlatego znakowane ^{211}At prekursorzy kwasów nukleinowych są potencjalnymi środkami endoradioterapeutycznymi. Jednym z nich jest 5- ^{211}At]-astato-2'-deoksyurydyna (AUdR), która jako analog tymidyny może być łatwo fosforylowana i wprowadzona do DNA szybko dzielących się komórek. Związek ten można łatwo otrzymać z pośrednich związków diazoniowych [98], prekursora rtęciowego [63] oraz z najlepszą wydajnością z prekursora cynowego [99,100]. Mimo pomyślnych rezultatów syntezy AUdR przeprowadzone badania *in vivo* wykazały jej niską trwałość w organizmie.

PODSUMOWANIE

Pomimo dużych trudności otrzymania trwałych radiofarmaceutyków astatowych zaawansowane są już badania kliniczne niektórych cząsteczek biologicznie aktywnych znakowanych ^{211}At . Wstępne wyniki badań wskazują na dużą skuteczność tych preparatów, mimo pewnych niekorzystnych efektów ubocznych, jak np. gromadzenie się At^- w tarczycy. Można więc przypuszczać, że w najbliższych latach terapia wykorzystująca emitery α , a szczególnie ^{211}At , wejdzie na trwałe do praktyki klinicznej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.R. Corson, K.R. Mackenzie, E. Segré, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 672.
- [2] D.R. Corson, K.R. Mackenzie, E. Segré, *Nature*, 1947, **159**, 24.
- [3] B.N. Belayev, Yung-Ya Wang, E.N. Sinotova, L. Nemet, V.A. Khalkin, *Radiokhimiya*, 1960, **5**, 603.
- [4] F.F. Momeyev, E.K. Hyde, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1995, **1**, 274.
- [5] A.N. Niesmiejanow, *Radiochemia*, PWN, Warszawa 1975.
- [6] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1973.
- [7] P. Hoff, *Act. Phys. Polon.*, 2000, **B31**, 33.
- [8] R.M. Lambrecht, S. Mirzadeh, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1985, **36**, 443.
- [9] R.H. Larsen, B.W. Wieland, M.R. Zalutsky, *Appl. Radiat. Isot.*, 1996, **47**, 135.
- [10] G. Henriksen, S. Messelt, E. Olsen, R.H. Larsen, *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, **54**, 839.
- [11] G.J. Meyer, R.M. Lambrecht, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1980, **31**, 351.

- [12] V.M. Vachtel, G.V. Vinel, C. Vinel, I.I. Gromova, A.F. Norseev, V.A. Khalkin, V.G. Tschumn, Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, *Report: JINR 12-8996*, 1975.
- [13] G.J. Meyer, K. Rössler, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1976, **25**, 1976.
- [14] S. Lindegren, T. Bäck, H.J. Jensen, *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, **55**, 157.
- [15] W. Finkelnburg, F. Stern, *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 303.
- [16] M.F.C. Ladd, W.H. Lee, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1961, **20**, 163.
- [17] E.P. Ozhigow, *J. Gen. Chem.*, 1964, **34**, 3519.
- [18] R. McLaughlin, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1964, **54**, 965.
- [19] R.W. Kiser, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1265.
- [20] R.E. Honig, D.A. Kramer, *Vapour Pressure Curves of the Elements*, Sheet C, RCA Laboratories, 1969.
- [21] G.A. Krestov, *Radiokhimiya*, 1962, **4**, 690.
- [22] L. Genov, *J. Gen. Chem.*, 1959, **29**, 683.
- [23] E.H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 805.
- [24] E.H. Appelman, E.N. Sloth, M.H. Studier, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 766.
- [25] E.H. Appelman, UCRL - 9025, January, 1960.
- [26] A.H.W. Aten Jr., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, **6**, 207.
- [27] M.S. Sultana, A. Toyoshima, A.Mito, N. Takahashi, H. Baba, H. Watarai, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2000, **243**, 631.
- [28] M.S. Sultana, A. Toyoshima, N. Takahashi, H. Baba, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, **247**, 193.
- [29] B. Rumler, N. Trautmann, G. Herrmann, *Radiochim. Acta* 1989, **47**, 91.
- [30] G.L. Johnson, R.F. Leiniger, E. Segrè, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1.
- [31] W.M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice Hall, New York 1952.
- [32] A. Cavallero, K. Roessler, *Radiochim. Acta*, 1989, **47**, 109.
- [33] A. Cavallero, K. Roessler, *Radiochim. Acta*, 1989, **47**, 113.
- [34] E.H. Appelman, *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem.*, Series 1, Vol. 3, ed. V. Gutmann, Butterworths, London 1972.
- [35] A.J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York 1973.
- [36] G.L. Johnston, C.W. Asling, P.W. Durbin, J.G. Hamilton, University of California Radiation Laboratory, 1955, UCRL-3013, 35.
- [37] G.W.M. Visser, *Radiochim. Acta*, 1989, **47**, 97.
- [38] G.W.M. Visser, E.L. Diemer, *Radiochim. Acta*, 1983, **33**, 145.
- [39] M. Milanov, V. Doberenz, V.A. Khalkin, A. Marinov, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 1984, **83**, 291.
- [40] I. Dreyer, R. Dreyer, V.A. Khalkin, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1978, **36**, 389.
- [41] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, John Willey and Sons, New York 1999.
- [42] I. Dreyer, R. Dreyer, V.A. Khalkin, M. Milanov, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1979, **40**, 145.
- [43] V.A. Khalkin, Yu.V. Norseev, V.D. Nefedov, M.A. Toropova, V.I. Kuzin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1970, **195**, 855.
- [44] G.A. Nagy, P. Groz, V.A. Khalkin, Yu.V. Norseev, Do-Kim Toung, *Kozp. Fiz. Kut. Intez. Kozlem*, 1970, **18**, 173.
- [45] G.A. Nagy, V.A. Khalkin, Yu.V. Norseev, *Magy. Kem. Foly*, 1967, **73**, 191.
- [46] I. Dreyer, R. Dreyer, V.A. Khalkin, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1978, **35**, 257.
- [47] E.H. Appelman, *J. Chem. Phys.*, 1961, **63**, 325.
- [48] R. Dreyer, I. Dreyer, W. Doberenz, S. Fischer, *Isotopenpraxis*, 1986, **22**, 81.

- [49] R. Dreyer, I. Dreyer, M. Pfeiffer, F. Rösch, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1982, **4**, 207.
- [50] S. Fischer, R. Dreyer, S. Albrecht, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 1987, **117**, 275.
- [51] R. Dreyer, I. Dreyer, S. Fischer, H. Hartmann, F. Rösch, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 1985, **96**, 333.
- [52] S. Fischer, R. Dreyer, H. Hussein, M. Weber, H. Hartmann, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 1987, **119**, 181.
- [53] R. Ludwig, R. Dreyer, S. Fischer, *Radiochim. Acta*, 1989, **47**, 129.
- [54] R. Ludwig, S. Fischer, R. Dreyer, R. Jacobi, J. Beger, *Polyhedron*, 1991, **10**, 11.
- [55] J. Beger, R. Jacobi, H. Merkwitz, K. Gloe, P. Mühl, *Z. Chemie*, 1984, **24**, 230.
- [56] F. Dietze, K. Gloe, R. Jacobi, P. Mühl, J. Beger, M. Petrich, L. Beyer, E. Hoyer, *Solv. Extract. Ion Exch.*, 1989, **7**, 223.
- [57] R. Louis, F. Arnaud-Neu, R. Weiss, M.J. Schwing-Weill, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1977, **13**, 31.
- [58] L. Vasarós, Yu.V. Norseev, V.A. Khalkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1982, **266**, 120.
- [59] L. Vasarós, Yu.V. Norseev, D.D. Nhan, V.A. Khalkin, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1982, **54**, 239.
- [60] Yu.V. Norseev, L. Vasarós, D.D. Nhan, N.Q. Huan, *Radiokhimiya*, 1987, **29**, 474.
- [61] G.J. Meyer, K. Rössler, G. Stöcklin, *Radiochim. Acta*, 1977, **24**, 81.
- [62] G.W.M. Visser, E.L. Diemer, F.M. Kaspersen, *J. Labelled Compd Radiopharm.*, 1980, **17**, 657.
- [63] G.W.M. Visser, E.L. Diemer, F.M. Kaspersen, *J. Labelled Compd Radiopharm.*, 1981, **18**, 799.
- [64] G.W.M. Visser, E.L. Diemer, F.M. Kaspersen, *Int. J. Appl. Rad. Isotop.*, 1980, **31**, 275.
- [65] G.W.M. Visser, E.L. Diemer, *Int. J. Appl. Rad. Isotop.*, 1982, **33**, 389.
- [66] R.A. Milius, W.H. McLaughlin, R.M. Lambrecht, A.P. Wolf, J.J. Carroll, S.J. Adelstein, W.D. Bloomer, *Int. J. Appl. Rad. Isotop.*, 1986, **37**, 799.
- [67] E.L. Johnson, *Nucl. Med. Biol.*, 1995, **22**, 45.
- [68] L.J. Jardine, *Phys. Rev. C*, 1975, **2**, 1385.
- [69] W. Whaling, *Handbuch der Physik*, Ed. by S. Flügge, Vol. 34, 211, Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [70] C. Lücke-Huhle, E.A. Blakely, P.Y. Chang, C.A. Tobias, *Radiat. Res.*, 1979, **79**, 97.
- [71] V. Bertsche, G. Iliakis, G. Kraft, *Radiat. Res.*, 1983, **95**, 57.
- [72] C. Lücke-Huhle, *Radiat. Res.*, 1982, **89**, 298.
- [73] M.A. Ritter, J.W. Cleaver, C.A. Tobias, *Nature*, 1977, **266**, 653.
- [74] G. Köhler, C. Milstein, *Nature*, 1975, **256**, 495.
- [75] M. Argentim, Federal Institute for Reactor Research, *Annual Report*, Würenlingen Switzerland 1982, p. 319.
- [76] K. Berei, L. Vasarós, *Astatine Compounds*, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Report KFKI-1984-29, 668.
- [77] A.M. Friedman, M.R. Zalutsky, W. Wung, F. Buckingham, P. Harper, E.H. Appelman, R. Rothberg, F.W. Fitch, F.P. Stuart, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1977, **4**, 219.
- [78] M.R. Zalutsky, P.K. Garg, H.S. Friedman, D.D. Bigner, *Proc. Natl. Acad. USA*, 1989, **86**, 7149.
- [79] D.S. Wilbur, M.D. Hylarides, A.R. Fritzberg, *Radiochim. Acta*, 1989, **47**, 137.
- [80] M.R. Zalutsky, N.S. Narula, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 1988, **39**, 227.
- [81] S.W. Hadley, D.S. Wilbur, M.A. Gray, R.W. Archer, *Bioconjugate Chem.*, 1991, **2**, 171.
- [82] M.R. Zalutsky, D.D. Bigner, *Acta Oncol.*, 1996, **35**, 373.
- [83] R.H. Larsen, R.S. Bruland, P.Hoff, J. Alstad, T. Lindmo, E.K. Rofstad, *Radiat. Res.*, 1994, **139**, 178.
- [84] R.H. Larsen, R.S. Bruland, P.Hoff, J. Alstad, E.K. Rofstad, *Br. J. Cancer*, 1994, **69**, 1000.
- [85] M. Farhanghi, R.A. Holmes, W.A. Volkert, K.W. Logan, A. Singh, *J. Nucl. Med.*, 1992, **33**, 1451.
- [86] H. Fleisch, *Bisphosphonates in Bone Disease. From the Laboratory to the Patient*, 2nd edition, The Parthenon Publishing Group, New York 1995.
- [87] V.J. Lewington, *Phys. Med. Biol.*, 1996, **41**, 2027.

- [88] R.H. Larsen, K.M. Murud, G. Akabani, P. Hoff, R.S. Bruland, M.R. Zalutsky, *J. Nucl. Med.*, 1999, **40**, 1197.
- [89] K.M. Murud, R.H. Larsen, P. Hoff, M.R. Zalutsky, *Nucl. Med. Biol.*, 1999, **26**, 397.
- [90] G.W.M. Visser, E.L. Diemer, F.M. Kaspersen *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, 1979, **30**, 749.
- [91] Yu.V. Norseev, D.D. Nhan, V.A. Khalkin, N.Q. Huan, L. Vasarós, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, 1985, **94**, 185.
- [92] I. Brown, R.N. Carpenter, E. Link, J.S. Mitchell, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, 1986, **107**, 337.
- [93] Yu.V. Norseev, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, **237**, 155.
- [94] E.M. Link, I. Brown, R.N. Carpenter, J.S. Mitchell, *Cancer Res.*, 1989, **49**, 4332.
- [95] E.M. Link, R.N. Carpenter, *Cancer Res.*, 1992, **52**, 4385.
- [96] E.M. Link, R.N. Carpenter, G. Hansen, *Eur. J. Cancer*, 1996, **32A**, 1240.
- [97] P. Labarre, J. Papon, M.F. Moreau, N. Moins, A. Veyre, J.C. Madelmont, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1999, **26**, 494.
- [98] K. Rössler, G.J. Meyer, G.J. Stöcklin, *J. Labelled Compd Radiopharm.*, 1977, **13**, 271.
- [99] J. Koziorowski, R. Weinreich, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, **219**, 127.
- [100] J. Koziorowski, O. Labeda, R. Weinreich, *Appl. Radiat. Isotop.*, 1999, **50**, 527.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 stycznia 2004

AZAPEPTYDY

AZAPEPTIDES

Ewa Wieczerzak

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

Praca dedykowana pamięci prof. Leszka Łankiewicza

Abstract

Wstęp

1. Azapeptydy

1.1. Geometria reszty azaaminokwasu

1.2. Konformacja azapeptydów

2. Synteza azapeptydów

2.1. Synteza azapeptydów w roztworze

2.2. Synteza azapeptydów na nośniku stałym

3. Azaanalogi aktywnych biologicznie substancji

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Ewa Wieczerzak jest adiunktem w Katedrze Chemii Organicznej Uniwersytetu Gdańskiego. Główne zainteresowania naukowe to: projektowanie, synteza i badania inhibitorów proteaz cysteinowych, synteza peptydomimetyków i mimetyków niepeptydowych, synteza związków heterocyklicznych.

ABSTRACT

Peptides, as neurotransmitters, neuromodulators and hormones take part in a number of physiological processes and thus are of enormous medical interest. However, the use of peptides as drugs is limited for example by degradation by proteases or poor bioavailability. One of the solutions of these problems seems to be application of peptidomimetics – compounds that act as substitutes for peptides in their interaction with receptors and can show higher metabolic stability, better bioavailability and longer duration of action [1–3].

Azapeptides, peptide analogs in which α -CH group of one or more amino acid residues in the peptide chain is replaced by a nitrogen atom, have proved to be a class of useful peptidomimetics (Figure 1) [4].

Azaamino acids provide unique conformational and configurational properties to the peptide chain which are caused by loss of asymmetry connected with α -carbon and free rotation around $C^\alpha-C'$ bond in the amino acid residue. According to the position of azaamino acid residue in the sequence, azapeptides can adopt different kinds of secondary structures and particularly – β -turns [6–8, 10–20].

This review presents different methods of azapeptide synthesis, either in solution (Figure 3) or on solid-phase [4, 21–36].

Isoelectronic replacement of the α -CH group by nitrogen atom leads to some changes in the direct neighbourhood of the pseudoamide bond, which influence the biological activity of the azaanalogs of the natural substances. Azapeptides were synthesized and tested as analogs of hormones [39–42] as well as inhibitors of different types of enzymes [43–60]. Especially worth noting is application of azapeptides as protease inhibitors. Incorporation of the azaamino acid residue in the P_1 position of an enzyme substrate allows the formation of an acyl-enzyme complex and on the other hand deactivates the complex toward nucleophilic attack of a water molecule in the last step of peptide bond hydrolysis (Figure 11).

In last years azapeptidic compound – ReyatazTM (Atazanavir, BM-232632) has been discovered which seems to be a promising drug in the treatment of AIDS as it acts by blocking the activity of HIV-1 protease (Figure 13) [58–60].

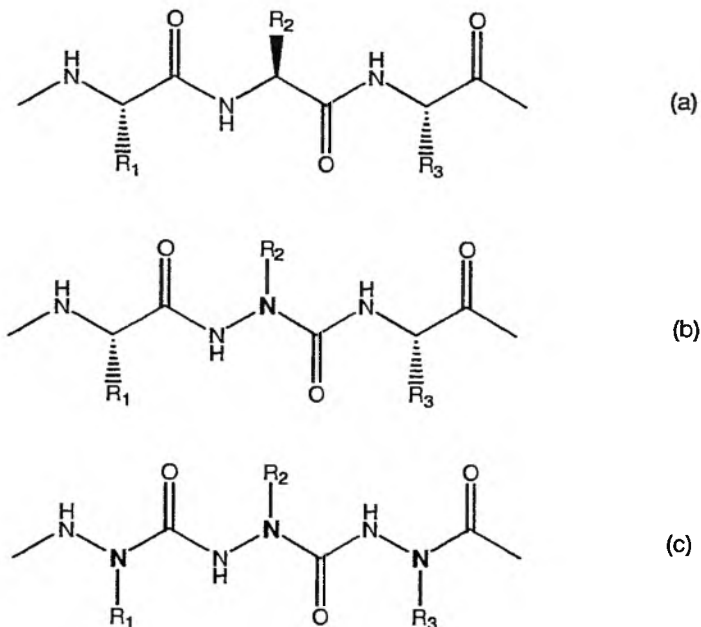
WSTĘP

Peptydy, jako neurotransmitery, neuromodulatory i hormony, biorą udział w szeregu procesów fizjologicznych, co czyni je absolutnie niezbędnymi składnikami organizmu. Ze względu na pełnione przez siebie funkcje, peptydy i ich analogi mają duże zastosowanie w medycynie jako środki terapeutyczne w warunkach patologicznych. Niestety możliwości stosowania peptydów jako leków są ograniczone, co spowodowane jest: a) ich niską stabilnością metaboliczną; b) słabym wchłanianiem po podaniu doustnym, związanym głównie ze stosunkowo wysoką masą cząsteczkową peptydów oraz brakiem specyficznych systemów transportujących; c) szybkim wydalaniem przez wątrobę i nerki, a także d) niepożądanymi efektami wywołanymi przez oddziaływanie konformacyjnie labilnych peptydów z różnymi receptormi [1].

Jednym z rozwiązań powyższych problemów wydaje się być zsyntezowanie i użycie tak zwanych peptydomimetyków. Są to substancje, które posiadają cechy strukturalne analogiczne do cech oryginalnego peptydu, co umożliwia jego zastąpienie w oddziaływaniach z receptorem czy enzymem. W rezultacie aktywność naturalnego peptydu jest hamowana (mamy do czynienia z antagonistą, inhibitorem) lub też zwielokrotniana (agonista) [2]. Peptydomimetyki mogą nie tylko działać z większą efektywnością i selektywnością w stosunku do oryginalnych peptydów, ale także, co jest szczególnie ważne, wykazywać większą przyswajalność i dłuższy czas działania przez zwiększoną odporność na degradację enzymatyczną.

1. AZAPEPTYDY

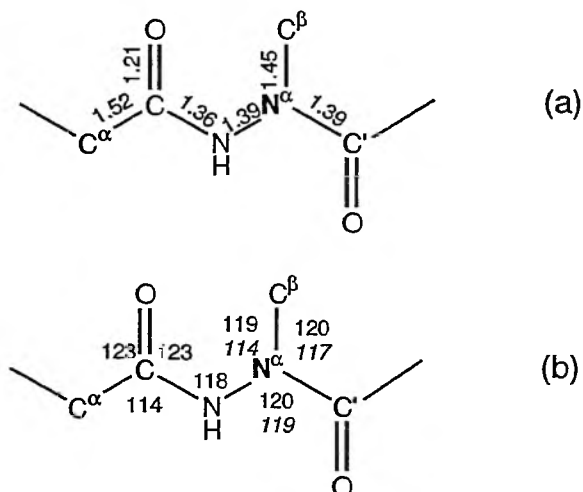
Jedną z klas peptydomimetyków stanowią pseudopeptydy, czyli analogi zawierające zmodyfikowany szkielet peptydowy [3]. Należą do nich między innymi azapeptydy. Są one analogami peptydowymi, w których grupa α -metinowa jednej lub kilku reszt aminokwasowych wchodzących w skład łańcucha peptydowego została zastąpiona atomem azotu [4]. Związki składające się jedynie z reszt azaaminokwasów nazywane są również azatydami (Rys. 1) [5].



Rysunek 1. Porównanie struktury peptydu (a), azapeptydu (b) i azatydu (c)

1.1. GEOMETRIA RESZTY AZAAMINOKWASU

Zamiana grupy α -metinowej na atom azotu, prowadząca do powstania reszty azaaminokwasu jest przyczyną dużych zmian konformacyjnych.



Rysunek 2. Średnie długości wiązań [Å] (a) i wartości kątów [stopnie] reszty azaaminokwasu. Podane wartości kątów odnoszą się odpowiednio do trygonalnej i tetraedycznej (kursywa) geometrii atomu azotu α

W zależności od sekwencji azapeptydu, atom azotu α może przyjmować płaską albo piramidalną strukturę czego wynikiem są dwie serie wartości kątów między wiązaniami wokół tego atomu (Rys. 2). Największe różnice w stosunku do standardowej grupy peptydowej dotyczą długości wiązań i wartości kątów wokół atomu azotu α : (a) wiązania $N-N^\alpha$ i $N^\alpha-C^\beta$ są krótsze o około 0,06 Å niż odpowiadające im wiązania w peptydach; (b) wiązanie $N^\alpha-C'$ jest o około 0,03 Å dłuższe od normalnego wiązania amidowego, ale krótsze o około 0,13 Å od homologicznego wiązania $C^\alpha-C'$ w peptydach; (c) kąt $N-N^\alpha-C'$ jest większy od kąta $N-C^\alpha-C'$ o 4–5° [6].

1.2. KONFORMACJA AZAPEPTYDÓW

Azaaminokwasy wprowadzają unikalne właściwości konformacyjne i konfiguracyjne do szkieletu peptydowego, co spowodowane jest utratą chiralności związanej z atomem węgla α i swobodnej rotacji wokół wiązania $C^\alpha-C'$ w reszcie aminokwasu, prowadzącymi do usztywnienia cząsteczki azaanalogu liniowego peptydu [7, 8].

Jednymi ze struktur drugorzędowych występujących w biologicznie czynnych peptydach i białkach są, tworzone przez cztery reszty aminokwasowe, β -zgięcia [9]. Zostały one podzielone na kilka typów w zależności od wartości kątów torsyjnych drugiej i trzeciej reszty aminokwasowej.

Eksperymentalne badania struktury azapeptydów za pomocą rentgenografii strukturalnej, spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego, jak i obliczenia teoretyczne wykazały, że indukować one mogą powstawanie różnych typów β -zgięć w zależności od pozycji azaaminokwasu w sekwencji [6–8, 10–20]. Rozwiązanie struktury krystalicznej związków zawierających w swojej sekwencji reszty azaalaniny (Aala), kwasu azaasparaginowego (Aasp) czy azaasparaginy (Aasn) pozwoliło na stwierdzenie, że azaaminokwasy znajdujące się w drugiej pozycji β -zgięcia ($i+1$) preferują powstawanie β -zgięć typu I, natomiast znajdujące się w pozycji $i+2$ – β -zgięć typu II [10].

Bardzo interesujące właściwości konformacyjne wykazuje reszta azaproliny (Apro). W przeciwieństwie do proliny indukuje ona powstawanie β -zgięcia w przypadku sekwencji aminokwas-Apro, podczas gdy Apro-aminokwas przyjmuje strukturę rozciągniętą [12–18]. Reszta azaproliny zwiększa skłonność wiązania amidowego poprzedzającego tę resztę do występowania w konfiguracji *cis*, a tym samym – prawdopodobieństwo tworzenia β -zgięcia typu VI [16, 19].

Zamiana ugrupowania azaproliny na resztę *N*-metyloazaalaniny ((Me)Aala) pozbawioną sztywnego pierścienia pirazolidynowego, nie zmienia w zasadniczy sposób konformacji cząsteczki, chociaż obydwa atomy azotu reszty azaaminokwasu są bliższe planarności [16, 17]. *N*-alkilowanie prawdopodobnie odpowiedzialne jest za konfigurację *cis* wiązania amidowego poprzedzającego resztę (Me)Aala, co indukuje powstawanie β -zgięcia typu VI w sekwencji aminokwas-(Me)Aala.

Obliczenia teoretyczne wykazały również, że *N*-metylowane pochodne azapeptydowe mogą przyjmować strukturę poliproliny II, β -zgięć typu I i II, α -helisy, a nawet konformację rozciągniętą w zależności od pozycji grupy *N*-metylowej [20].

Specyficzne właściwości konformacyjne reszt azaaminokwasów czynią je więc bardzo użytecznym narzędziem w projektowaniu pożądanej struktury drugorzędowej peptydów i białek.

2. SYNTEZA AZAPEPTYDÓW

Synteza azaaminokwasów i ich włączenie do łańcucha peptydowego stanowi połączenie chemii peptydów i chemii hydrazyny. Opiera się ona na reakcji hydrazyny z „prekursorem karbonylowym” lub też na wydłużaniu łańcucha peptydowego przy zastosowaniu tradycyjnych metod syntezy peptydów. Wybór metody zależy od pozycji danej reszty azaaminokwasu w łańcuchu azapeptydowym. W ostatnich latach opracowane zostały również metody syntezy azapeptydów na nośniku stałym.

2.1. SYNTEZA AZAPEPTYDÓW W ROZTWORZE

Dotychczas opisane metody syntezy azapeptydów w roztworze są przedstawione na Rys. 3 [4].

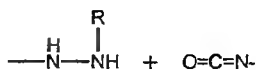
2.1.1. Zastosowanie izocyjanianów (Rysunek 3a)

Jedną z najczęściej stosowanych metod syntezy azapeptydów jest reakcja hydrazyny lub hydrazydów z izocyjanianowymi pochodnymi estrów kwasów karboksylowych. Metoda ta pozwala na otrzymanie azapeptydów z chronioną [21] lub niechronioną [22] resztą azaaminokwasu na *N*-końcu łańcucha.

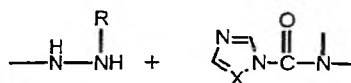
Wyjściowe hydrazydy, umożliwiające syntezę zarówno prostych, jak i bardziej złożonych azaanalogów aminokwasów, można otrzymać poprzez hydrazynolizę estrów peptydów lub w wyniku redukcji hydrazonów otrzymanych w reakcji odpowiednio chronionego hydrazynu aminokwasu czy peptydu z aldehydem lub ketonem (Rys. 4) [21].

Najwięcej trudności syntetycznych dostarcza etap redukcji hydrazonów do odpowiednich hydrazydów. Proponowana przez Dutta i Morleya [21] katalityczna hydrogenacja często wymaga zastosowania bardziej drastycznych warunków, a także ścisłej jej kontroli, tak aby na przykład nie dopuścić do hydrogenolizy benzyłowego wiązania C-N. Wyniki prowadzonych przez nas badań wskazują, że najbardziej dogodnym odczynnikiem redukującym, zarówno dla hydrazonów aromatycznych, jak i alifatycznych, okazuje się być NaBH_3CN [23].

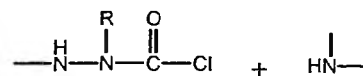
a) zastosowanie izocyanianów



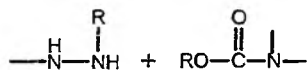
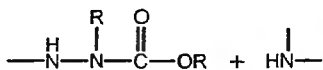
c) zastosowanie 1-acvloazoli



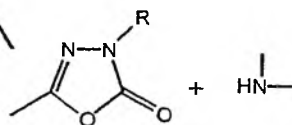
d) zastosowanie chlorków kwasowych



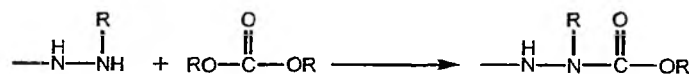
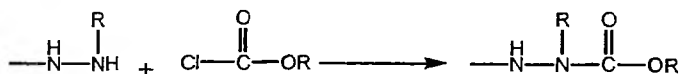
b) zastosowanie estrów aktywnych



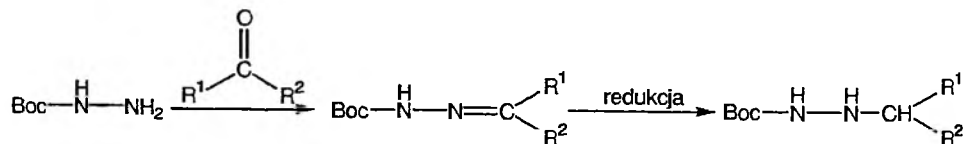
e) zastosowanie oksadiazolonów



f) inne metody syntezy



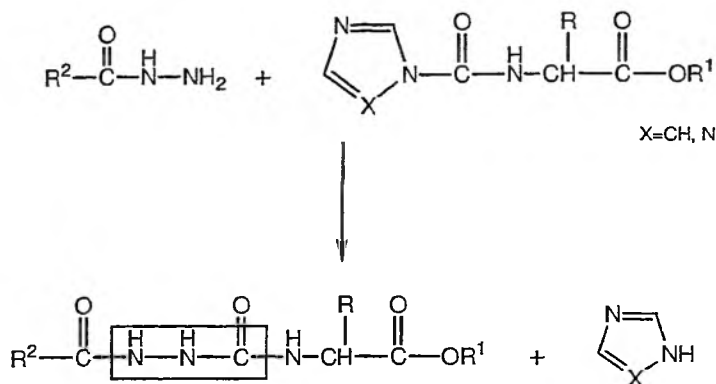
Rysunek 3. Metody syntezy azapcptydów



Rysunek 4. Otrzymywanie hydrazydów

2.1.3. Zastosowanie 1-acyloazoli (Rysunek 3c)

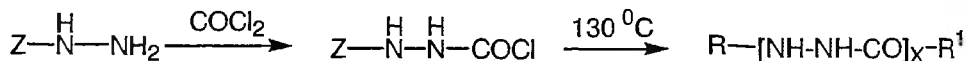
Kolejnym sposobem prowadzącym do otrzymania azapeptydów jest zastosowanie 1-acyloazoli, które poddaje się reakcji z odpowiednimi hydrazydami. W syntezie takiej stosowane były m.in. acylowane: imidazol [30] i 1,2,4-triazol [31] (Rys. 6).



Rysunek 6. Zastosowanie 1-acyloazoli do syntezy azapeptydów

2.1.4. Zastosowanie chlorków kwasowych (Rysunek 3d)

Azapeptydy można również syntezować z zastosowaniem chlorków kwasowych. Benzyloksykarbonylohydrazyd (Z-NH-NH₂), reagując z fosgenem tworzy chlorek Z-azaglicyny. Choć dalsza reakcja sprzęgania z resztą aminokwasu lub azaaminokwasu jest niewykonalna (tworzy się nierozdzielalna mieszanina produktów), ogrzewanie do temp. 100°C i wyższej prowadzi do utworzenia amorficznego produktu, zidentyfikowanego jako poliazaglicyna (Rys. 7) [32].

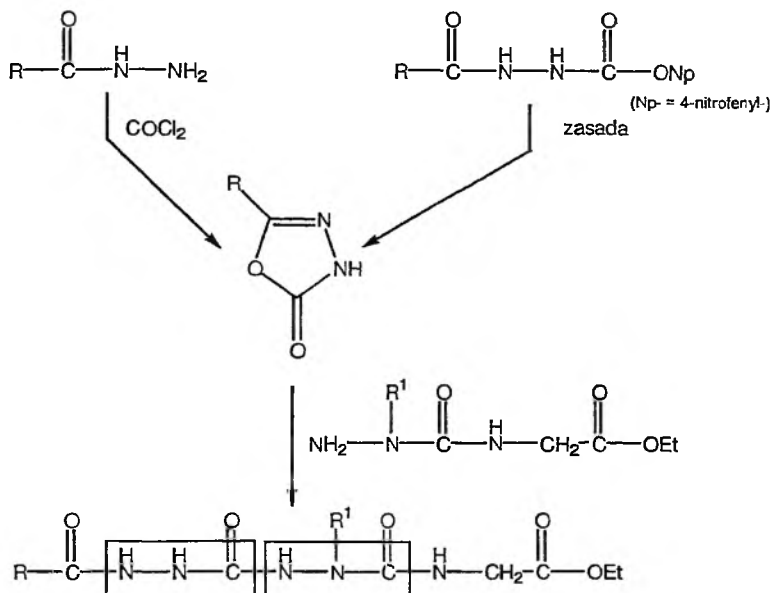


Rysunek 7. Synteza poliazaglicyny

Metoda ta została natomiast w bardziej efektywny sposób wykorzystana do syntezy jednego z inhibitorów reniny, otrzymanego w wyniku sprzęgania chlorku Z-azaleucyny z estrem metylowym leucylo-walilo-fenylalaniny [33].

2.1.5. Zastosowanie oksadiazolonów (Rysunek 3e)

Do syntezy azapeptydów można również wykorzystać reakcję 1,3,4-oksadiazol-2(3H)-onów, podstawionych w pozycji 5 grupą alkilową, arylową lub Z-aminoalkilową, z różnymi niechronionymi na N-końcu azadipeptydami. Te heterocykliczne związki otrzymywane są w reakcji odpowiednich hydrazydów z fosgenem lub estrów 4-nitrofenylowych azaaminokwasów z zasadami (Rys. 8) [22].



Rysunek 8. Synteza azapeptydów z zastosowaniem oksadiazolonów

Ze względu na to, że oksadiazolony są znacznie bardziej stabilne i mniej reaktywne od odpowiadających im oksazolinonów, do zajścia powyższej reakcji wymagana jest temperatura 110–145°C.

2.1.6. Inne metody syntezy (Rysunek 3f)

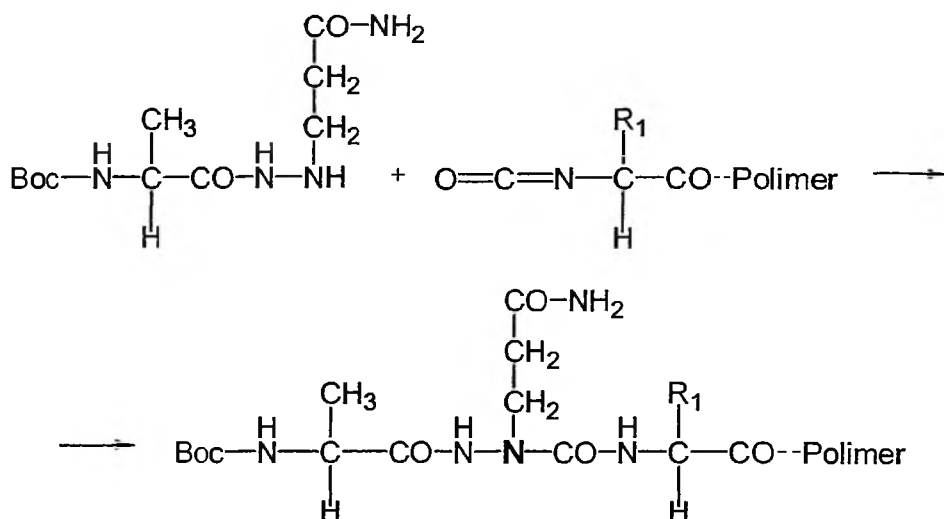
Synteza azapeptydów z C-terminalną resztą azaaminokwasu w postaci amidu czy estru może być przeprowadzona na drodze reakcji odpowiedniego hydrazidu, odpowiednio z kwasem cyjanowym albo chloromrówczanami czy węglanami [21].

Natomiast otrzymywanie azapeptydów z wolną grupą karboksylową w C-terminalnej reszcie azaaminokwasowej nie jest możliwe ze względu na ich spontaniczną dekarboksylację [24].

2.2. SYNTEZA AZAPEPTYDÓW NA NOŚNIKU STAŁYM

Wykorzystanie metodologii syntezy na nośniku stałym do otrzymania azapeptydów zostało po raz pierwszy opisane w 1992 roku [28]. Gray i wsp. porównali pięć możliwych metod prowadzących do wbudowania do łańcucha peptydowego reszty azaglutaminy.

Według autorów najlepsze wyniki syntezy uzyskuje się przy zastosowaniu reakcji odpowiednio chronionego hydrazynu aminokwasu ze związanym z żywicą peptydem, którego N-końcowa grupa aminowa jest aktywowana do postaci izocyjanianu (Rys. 9). Wadą „metody izocyjanianowej” mogą być jednak trudności związane z syntezą peptydów zawierających w swojej sekwencji resztę azaaminokwasu przyłączonego do fragmentu –Gly–Gly–, które spowodowane są natychmiastową cyklizacją powstałego izocyjanianu do hydantoiny [28].



Rysunek 9. Wbudowanie reszty azaglutaminy do łańcucha peptydowego w czasie syntezy na nośniku stałym

W późniejszych pracach wykazano, że uboczna reakcja tworzenia hydantoin uniemożliwiających dalszą syntezę łańcucha peptydowego zachodzi nie tylko w przypadku sekwencji –Gly–Gly–, szczególnie przy zastosowaniu żywic o niższym stopniu osadzenia. Jednym ze sposobów wyeliminowania powyższej reakcji ubocznej jest przeprowadzenie reakcji aktywacji w obecności zasady, co powoduje powstanie w miejsce izocyjanianu aktywnego uretanu, nadal umożliwiającego utworzenie wiązania azapeptydowego, ale znacznie mniej podatnego na formowanie struktury cyklicznej [29].

Obiecującą metodą zapobiegania powstawaniu hydantoin, wydaje się być zastosowanie odwracalnej osłony wiązania amidowego, opisane niedawno przez Lile-*ra* i Johnsona [34]. Wprowadzenie grupy 2-hydroksy-4-metoksybenzylowej (Hmb)

na atom azotu wiązania amidowego poprzedzającego resztę aminokwasu z aktywowaną grupą α -aminową, umożliwia całkowitą eliminację niepożądanego reakcji cyklizacji.

Rozszerzeniem opisanej powyżej metody – z zastosowaniem żywicy poliakryloamidowej i pochodnych aminokwasowych z grupą α -aminową chronioną osłoną *t*-butoksykarbonylową, jest procedura wykorzystująca żywice poliamidowe oraz aminokwasy i hydrazydy z osłoną 9-fluorenylometoksykarbonylową (Fmoc) grupy α -aminowej [29]. Podobnie jak w metodzie zaproponowanej przez Graya i wsp. [28], N-terminalne grupy aminowe aminokwasów związanych z żywicą przekształcono w izocyjaniany za pomocą węgla bis-(2,4-dinitrofenylu), a reakcja z hydrazidem Fmoc-aminokwasu prowadziła do otrzymania peptydu.

Alternatywnym odczynnikiem aktywującym N-końcową grupę aminową aminokwasu czy peptydu związanego z żywicą jest *N,N'*-karbonyldiimidazol (CDI), który był wykorzystywany do syntezy azapeptydów zarówno z zastosowaniem Boc-, jak i Fmoc- chronionych aminokwasów [35].

Strategia Fmoc, powszechnie stosowana w syntezie peptydów na nośniku stałym, wykorzystana została również w pracy Gibsona i współpracowników [36], którzy opracowali dogodne warunki syntezy pochodnych azaaminokwasów, oksadiazolonów lub chlorków kwasowych, w zależności od podstawienia atomów azotu, z zastosowaniem komercyjnie dostępnego roztworu fosgeny w toluenie. Pochodne te były następnie włączane do łańcucha peptydowego z zastosowaniem tradycyjnych metod sprzęgania.

3. AZAANALOGI AKTYWNYCH BIOLOGICZNIE SUBSTANCJI

Izoelektronowe zastąpienie grupy α -metinowej atomem azotu prowadzi do kilku zmian w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania pseudoamidowego, mających wpływ na biologiczną aktywność azaanalogów naturalnych substancji. Do zmian tych należą:

- utrata centrum chiralności i możliwość przyjmowania przez resztę azaaminokwasu konfiguracji pośredniej między konfiguracją D i L;
- większe możliwości mezomerii, szczególnie dzięki obecności wolnej pary elektronowej na atomie azotu;
- występowanie bariery rotacji między atomem azotu α i węglem karbonylowym, analogicznej do występującej w amidach [7, 37];
- większa kwasowość hydrazydowej grupy –NH– w stosunku do –NH– peptydowej, a co się z tym wiąże, wzrost właściwości protonodonorowych oraz ochrona przed protonowaniem w fizjologicznym pH [38].

Wprowadzenie reszty α -azaaminokwasu do cząsteczki związku biologicznie czynnego ma między innymi na celu wydłużenie czasu jego działania przez zwiększenie odporności na degradację enzymatyczną. Wiązanie azapeptydowe jest znacznie bardziej odporne od normalnego wiązania amidowego na hydrolizę, zarówno

chemiczna, jak i enzymatyczną. Ponadto obecność α -azaaminokwasu może wpływać na konformację cząsteczki w sposób powodujący zwiększenie jej powinowactwa do odpowiedniego receptora, a więc wyższą aktywność biologiczną.

Pierwszym zsyntezowanym azaanalogiem naturalnej substancji była [Aval³]-angiotensyna II (wołowa) [39]. Azapeptyd ten był mniej aktywny od macierzystego hormonu, ale wykazywał dłuższy czas działania, co stwierdzono na podstawie standardowych testów na ciśnienie krwi.

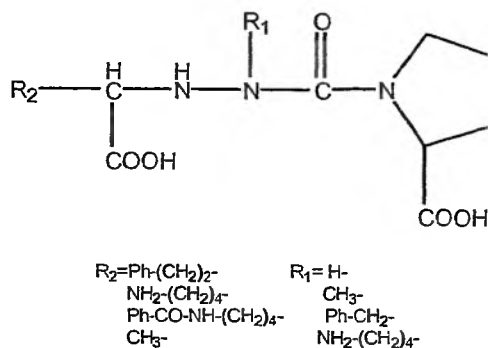
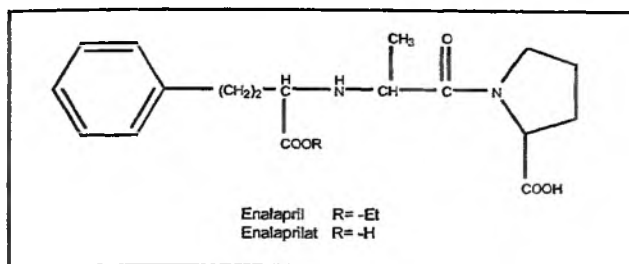
Azaanalogi oksytocyny wykazywały zarówno zwiększoną, jak i obniżoną aktywność biologiczną w porównaniu z natywnym hormonem, w zależności od pozycji wprowadzenia reszty azaaminokwasu. Przykładowo [Aasn⁵]-oksytocyna nie wywoływała skurczy macicy u badanych szczurów, podczas gdy [Agly⁹]-oksytocyna była około półtorakrotnie bardziej aktywna od macierzystego hormonu [40].

Innym hormonem, którego azaanalogi zostały zsyntezowane i zbadane jest dekapeptyd – luliberyna (LH-RH, czynnik peptydowy uwalniający hormon luteinizujący). Analogi tego hormonu zawierające resztę α -azaaminokwasu wykazywały zarówno efekt agonistyczny, poprzez indukowanie owulacji [41], jak i antagonistyczny – przez całkowite jej zahamowanie [41, 42].

Azapeptydy wykazujące aktywność inhibicyjną w stosunku do reniny stanowią grupę substancji potencjalnie mogących obniżyć ciśnienie krwi. Przykładem mogą być analogi silnego inhibitora reniny: Boc-Phe-Gly-ACHPA-Ile-3-pirydylo-metyloamidu (ACHPA – kwas 4-amino-3-hydrokso-5-cykloheksylopentanowy), otrzymane przez zastąpienie poszczególnych reszt aminokwasowych ich azaanalogami [43]. Wykazują one działanie inhibicyjne w stosunku do reniny, jednakże znacznie słabsze od wyjściowego peptydu. Azapeptyd składający się tylko z reszt azaaminokwasów nie inhibituje natomiast reniny, co wynika prawdopodobnie z gorszego dopasowania do centrum aktywnego enzymu i zmienionej liczby tworzonych wiązań wodorowych [44].

Inhibitorem enzymu konwertującego angiotensynę (ACE) wykazującym działanie antyhipertensyjne, jest enalapril. Aby otrzymać związki o zwiększonej stabilności metabolicznej, zsyntezowano szereg azaanalogów aktywnej formy dikarboksyłowej enalaprilu – enalaprilatu (Rysunek 10) [38]. Otrzymane azapeptydy okazały się być silnymi inhibitorami ACE, mimo zwiększonej kwasowości hydrazydowej grupy –NH– w stosunku do –NH– peptydowej, a także różnic konformacyjnych w stosunku do enalaprilatu.

W ostatnich latach opublikowano szereg prac dotyczących zastosowania azapeptydów jako potencjalnych inhibitorów proteaz serynowych i cysteinowych.



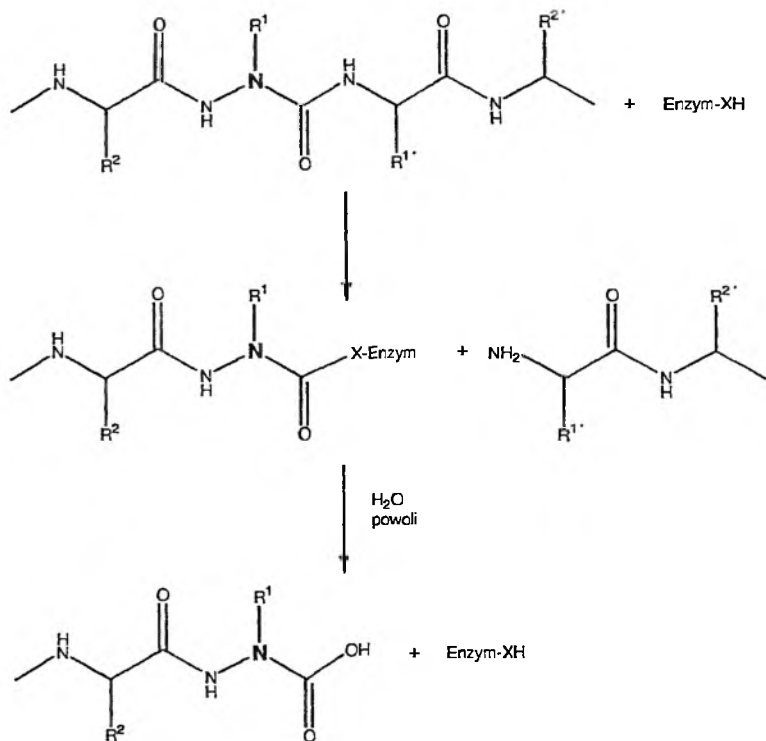
Rysunek 10. Azaanalogi enalaprilu i enalaprilatu

Wprowadzenie azaaminokwasu w pozycję C-kończącą względem hydrolizowanego wiązania peptydowego prowadzi do utworzenia wiązania acyl-enzym, podobnie jak dzieje się to w przypadku substratów. Z kolei drugi etap hydrolizy wiązania peptydowego, tj. nukleofilowy atak cząsteczki wody, dla azapeptydowych inhibitorów zachodzi powoli (Rysunek 11).

Na stabilność acyloenzymów mają wpływ dwa czynniki. Pierwszy z nich, elektronowy, wynika z efektu rezonansowego atomu azotu α , który powoduje, że grupa karbonylowa w azapeptydzie jest zdezaktywowana na podstawienie nukleofilowe. Drugi efekt, steryczny, spowodowany jest zmianą geometrii grupy karbonylowej azapeptydu. Atom węgla α reszty aminokwasu ma budowę tetraedryczną, podczas gdy atom azotu α – bardziej zbliżoną do płaskiej. Oddziaływanie łańcucha bocznego reszty azaaminokwasu w pozycji P_1 z kieszenią S_1 enzymu powoduje zmianę położenia grupy karbonylowej azapeptydu w stosunku do niezmienionego peptydu, co uniemożliwia jej przyjęcie konformacji optymalnej dla reakcji deacylowania [25, 45, 46].

Inhibitorami proteaz serynowych o specyficzności chymotrypsyny okazały się być estry *p*-nitrofenylowe azapeptydów zawierające resztę azaaminokwasu w pozycji P_1 [25]. Enzym ten wykazuje specyficzność substratową dla aromatycznej lub dużej alkilowej reszty aminokwasu w pozycji P_1 . Dlatego też, jedynymi azapepty-

dami nie ulegającymi reakcji z chymotrypsyną były te, które zawierały reszty azaglicyny i azaalaniny.



E-XH = E-OH dla proteaz serynowych
E-SH dla proteaz cysteinowych

Rysunek 11. Mechanizm inhibicji proteaz serynowych i cysteinowych przez azapeptydy

Ważnym zagadnieniem przy projektowaniu inhibitorów proteaz serynowych i cysteinowych jest otrzymywanie inhibitorów selektywnych w stosunku do każdej z tych klas enzymów. Selektywne oddziaływanie proteaz z azapeptydami może być wynikiem większej nukleofilowości grupy tiolowej cysteiny w porównaniu z grupą hydroksylową seryny.

Pierwsze doniesienie dotyczące inhibicji proteaz cysteinowych przez azapeptydy przedstawili Magrath i Abeles w 1992 r. [37]. Ustalenie struktur potencjalnych azainhibitorów zostało oparte na specyficzności papainy dla małych substratów o sekwencji Ac-Phe-Gly-X, gdzie X jest alkoholową, aminową lub też peptydową grupą odchodzącą. Selektywnymi inhibitorami papainy okazały się estry alkilowe azadipeptydów, zawierające resztę azaglicyny w pozycji P₁ (Ac-Phe-Agly-OMe,

Ac-Phe-Agly-OiBu), podczas gdy ester fenylowy (Ac-Phe-Agly-OPh) reagował również z proteazami serynowymi.

Rozszerzeniem powyższych prac było zsyntezowanie potencjalnych inhibitorów proteaz cysteinowych o sekwencji Ac-Phe-Agly-X, gdzie X jest grupą odchodzącą [46]. Od natury tej grupy zależy stopień inaktywacji papainy – najbardziej aktywne inhibitory uzyskano w przypadku, gdy grupę X stanowił peptyd lub aminokwas oddziaływujący z miejscem wiążącym grupy odchodzącej, jak na przykład: Val-OMe czy Val-OBzl.

Kolejna praca dotycząca inhibicji proteaz cysteinowych: papainy i katepsyny B, przez pochodne estrowe i amidowe α -azaglicyny, α -azaalaniny i α -azafenyloalaniny, została opublikowana przez Xinga i Hanzlika [47]. Pochodne estrowe azapeptydów, zawierających resztę azaglicyny, dezaktywowały obydwa enzymy w stopniu zwiększającym się ze wzrostem hydrofobowości i elektroujemności grupy odchodzącej. Amidy i tioamidy, ze względu na zmniejszoną elektrofilowość węgla karbonylowego, nie są natomiast inhibitorami papainy. Efektywne wiązanie analogów zawierających reszty azaalaniny i azafenyloalaniny do papainy, a także katepsyny B było znacznie ograniczone ze względów sterycznych, dlatego też obserwowano gwałtowny spadek wartości stałych inhibicji wraz ze wzrostem wielkości łańcucha bocznego reszty azaaminokwasu.

W pracach naszego zespołu nad inhibitorami papainy, katepsyn B i K zsyntezowaliśmy szereg azapeptydów o strukturach opartych na sekwencjach wiążących cystatyn będących naturalnymi inhibitorami tych proteaz i zawierających w pozycji P_1 resztę azaglicyny [48]. Większość otrzymanych związków wykazuje silne właściwości inhibicyjne w stosunku do papainy, katepsyny B i K, a azapeptyd o sekwencji Z-Arg-Leu-Val-Agly-Ile-Val-OMe okazał się ponad 200 razy bardziej selektywny dla katepsyny B w porównaniu z katepsyną K.

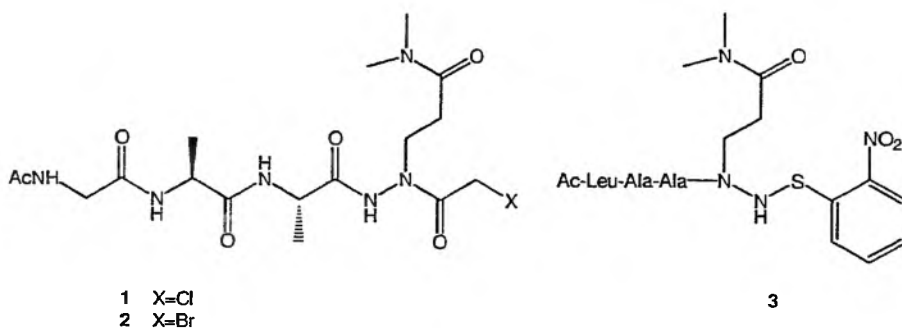
Zastąpienie reszty aminokwasu w pozycji P_2 jego azaanalogiem powodowało całkowitą utratę aktywności inhibicyjnej peptydylometyloketonów o sekwencji Z-azaaminokwas-NH-CH₂-CO-CH₃ w stosunku do papainy i katepsyny B [49]. Grupa -NH- reszty aminokwasu w pozycji P_1 wykazuje słabsze właściwości protonodonorowe, co spowodowane jest występowaniem cząstkowego ładunku ujemnego na atomie azotu α reszty azaaminokwasu w pozycji P_2 .

Grupę azapeptydowych inhibitorów proteaz cysteinowych o odrębnym mechanizmie działania stanowią analogi halometyloketonów. Alkylują one grupę tiolową reszty cysteiny w centrum aktywnym enzymu. Azapeptydylohalometyloketony zawierające resztę Phe w pozycji P_2 i Aala lub Agly w pozycji P_1 całkowicie i nieodwracalnie inhibitowały papainę i katepsynę B na drodze utworzenia odwracalnego, niekowalencyjnego kompleksu enzym-inhibitor [50]. Prace dotyczące inhibicji proteaz cysteinowych: katepsyny B i kalpainy, przez azapeptydylohalometyloketony prowadzone były również przez Graybilla i wsp. [51]. Wykazali oni, że związki te dezaktywują obydwa enzymy w stopniu słabszym niż ich analogi zawierające reszty naturalnych aminokwasów. W celu wy tłumaczenia tego faktu porównane zostały

niskoenergetyczne konformacje modelowych związków zawierających resztę aminokwasu i jego azaanalogu. Uwidocznione w tych badaniach drobne różnice w długości wiązań, wartości kątów między wiązaniami oraz kątów torsyjnych mogą być przyczyną trudności w przyjęciu przez pochodne azapeptydowe odpowiedniej bioaktywnej konformacji, łatwo adaptowanej przez halometyloketony.

Podobne rezultaty uzyskano w badaniach inhibicji enzymu konwertującego interleukinę 1β (ICE) przez analogi halometyloketonów, zawierające w pozycji P_1 resztę kwasu azaasparaginowego [52].

Azapeptydy są również inhibitorami proteaz wirusowych. Proteaza 3C wirusa zapalenia wątroby typu A (HAV) rozpoznaje substraty peptydowe zawierające resztę L-glutaminy w pozycji P_1 . Zastąpienie tego aminokwasu przez jego azaanalog prowadzi do otrzymania związków będących inhibitorami enzymu (Rysunek 12). Tetrapeptydy (**1** i **2** na Rysunku 12) oraz sulfenamidowa pochodna azaglutaminy (**3**) nieodwracalnie reagują z resztą Cys172 w centrum aktywnym proteazy wirusowej [53]. Pochodne azapeptydowe wykazują również właściwości inhibicyjne w stosunku do proteazy serynowej NS3 wirusa zapalenia wątroby typu C (HCV) [54]. Wprowadzenie do pozycji P_1 peptydu reszt azaglicyny, azanorwaliny czy kwasu azaaminomasłowego prowadzi do otrzymania kompetycyjnych inhibitorów omawianego enzymu.

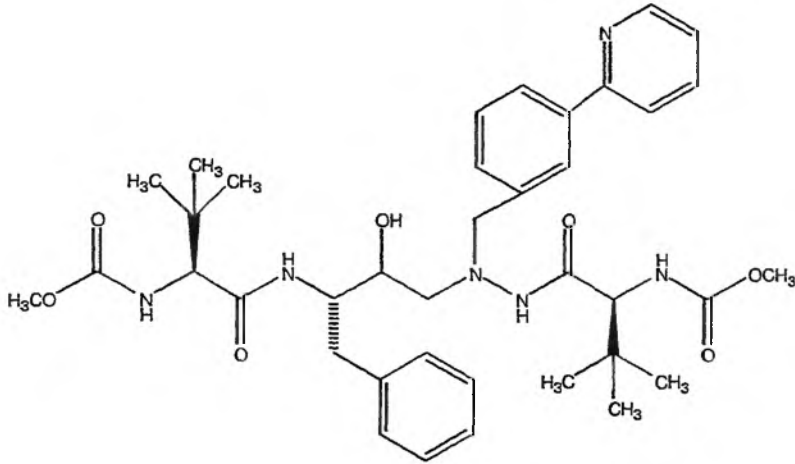


Rysunek 12. Inhibitory proteazy 3C wirusa zapalenia wątroby typu A

W podobny sposób krótkie azapeptydy odpowiadające swoją sekwencją substratom proteazy 3C ludzkiego rinowirusa (HRV), inhibują enzym przez acylowanie reszty cysteiny w jego centrum aktywnym [55]. W tym przypadku niezbędna jest również obecność reaktywnej grupy odchodzącej.

Replikacja wirusa HIV-1, wywołującego u ludzi niedobór odporności immunologicznej jest przyczyną zespołu nabytego niedoboru odporności – AIDS. W procesie namnażania się wirusa decydujące znaczenie ma proteaza HIV-1, dlatego też poszukiwanie skutecznego środka przeciw AIDS koncentruje się na tym właśnie enzymie. Wiele grup badawczych poszukuje inhibitorów omawianej proteazy aspar-

tylowej wśród azapeptydów [56]. Azadipeptydy zawierające ugrupowanie hydroksyetylohydrazynowe, oprócz dobrych właściwości antywirusowych wykazują, po podaniu doustnym przez długi okres czasu, wysokie stężenie we krwi [57]. Badania nad inhibitorami proteazy HIV-1 doprowadziły do wprowadzenia na rynek azapeptydowego leku o nazwie Reyataz™ (Atazanavir, BMS-232632), hamującego replikację wirusa HIV w wyniku inhibicji proteolitycznego rozszczepienia prekursorowej poliproteiny wirusowej gag (Rys. 13) [58–60].



Rysunek 13. Struktura Atazanawiru

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie reszty azaaminokwasu do łańcucha peptydowego zapewnia mu unikalne właściwości konformacyjne i konfiguracyjne, mające wpływ na biologiczną aktywność azaanalogów naturalnych substancji. Ze względu na fakt, że wiązanie azapeptydowe jest znacznie bardziej odporne na hydrolizę zarówno chemiczną, jak i enzymatyczną od normalnego wiązania amidowego, związki te znalazły zastosowanie jako inhibitory różnego typu enzymów. Zmieniona konformacja azapeptydu może mieć również wpływ na zwiększenie jego powinowactwa do odpowiednich receptorów, a przez to wyższą aktywność biologiczną.

W naszej grupie badawczej od lat prowadzone są prace dotyczące poszukiwania silnych i selektywnych inhibitorów proteaz cysteinowych [61–64]. Przeprowadzone przez nas badania dowodzą, że również wśród azapeptydów można poszukiwać potencjalnych inhibitorów wspomnianej klasy enzymów proteolitycznych [48]. Dodatkową zaletą przemawiającą za zastosowaniem tej grupy peptydomimetyków jest łatwość ich syntezy.

Obiecujące wydają się także prowadzone w ostatnich latach próby połączenia układu azapeptydowego z innymi elementami strukturalnymi, co może umożliwić projektowanie bardziej skutecznych analogów substancji naturalnych. Taka sytuacja może mieć miejsce w przypadku związków zawierających w swojej sekwencji resztę azaaminokwasu i ugrupowanie β -laktamu, która to struktura umożliwia wiązanie się związku także po primowanej stronie kieszeni wiążącej enzymów proteolitycznych, a w konsekwencji – potencjalnie silniejszą inhibicję ich działania [65].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A. Giannis, T. Kolter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1244.
- [2] J. Gante, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1699.
- [3] A.F. Spatola, *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides, and Proteins*, Vol. VII, Ed. Weinstein B., Marcel Dekker, New York 1983, 267.
- [4] J. Gante, *Synthesis*, 1989, 405.
- [5] H. Han, K.D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2539.
- [6] F. Andre, G. Boussard, D. Bayeul, C. Didierjean, A. Aubry, M. Marraud, *J. Peptide Res.*, 1997, **49**, 556.
- [7] C.H. Reynolds, R.E. Hormann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9395.
- [8] H.-J. Lee, I.-A. Ahn, S. Ro, K.-H. Choi, Y.-S. Choi, K.-B. Lee, *J. Peptide Res.*, 2000, **56**, 35.
- [9] G.D. Rose, L.M. Gierasch, J.A. Smith, *Adv. Protein Chem.*, 1985, **37**, 1.
- [10] M. Thormann, H.-J. Hofmann, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, **469**, 63.
- [11] F. Andre, A. Vicherat, G. Boussard, A. Aubry, M. Marraud, *J. Peptide Res.*, 1997, **50**, 372.
- [12] A. Lecoq, G. Boussard, M. Marraud, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 5209.
- [13] A. Lecoq, G. Boussard, M. Marraud, A. Aubry, *Peptides 1992*, Ed. Schneider C.H., Eberle A.N., ESCOM, Leiden 1993, 601.
- [14] M. Zouikri, G. Boussard, M. Marraud, C. Didierjean, V. Del Duca, A. Aubry, *Peptides 1994*, Ed. Maia H.L.S., ESCOM, Leiden 1995, 507.
- [15] A. Lecoq, G. Boussard, M. Marraud, A. Aubry, *Biopolymers*, 1993, **33**, 1051.
- [16] C. Didierjean, V. Del Duca, E. Benedetti, A. Aubry, M. Zouikri, M. Marraud, G. Boussard, *J. Peptide Res.*, 1997, **50**, 451.
- [17] M. Zouikri, A. Vicherat, A. Aubry, M. Marraud, G. Boussard, *J. Peptide Res.*, 1998, **52**, 19.
- [18] H.-J. Zhang, A. Berglund, J.L.-F. Kao, J.-P. Conty, M.C. Gershengorn, G.R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1221.
- [19] H.-J. Lee, K.-H. Choi, J.-A. Ahn, S. Ro, H. G. Jang, Y.-S. Choi, K.-B. Lee, *J. Mol. Struct.*, 2001, **569**, 43.
- [20] H.-J. Lee, J.-W. Song, Y.-S. Choi, H.-M. Park, K.-B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11881.
- [21] A.S. Dutta, J.S. Morley, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1975, 1712.
- [22] J. Gante, *Chem. Ber.*, 1965, **98**, 540.
- [23] E. Wiczierzak, J. Kozłowska, L. Łankiewicz, Z. Grzonka, *Pol. J. Chem.*, 2002, **76**, 1693.
- [24] C.J. Gray, J.C. Ireson, R.C. Parker, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 739.
- [25] F. Gupton, D.L. Carroll, P.M. Tuhy, C.-M. Kam, J.C. Powers, *J. Biol. Chem.*, 1984, **259**, 4279.
- [26] T.K. Hansen, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 9119.
- [27] J. Gante, *Chem. Ber.*, 1965, **98**, 3340.
- [28] C.J. Gray, M. Quibell, N. Baggett, T. Hammerle, *Int. J. Peptide Protein Res.*, 1992, **40**, 351.
- [29] M. Quibell, G. Turnell, T. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1993, 2843.

- [30] J. Gante, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 315.
- [31] J. Gante, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 593.
- [32] J. Gante, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 2551.
- [33] M.J. Parry, A.B. Russell, M. Szelke, *Proceedings of the 3rd American Peptide Symposium.*, Ed. Walter R., Meienhofer J., Ann Arbor Science 1972, 541.
- [34] M. Liley, T. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 3983.
- [35] I.-A. Ahn, S.W. Kim, S. Ro, *Molecular Diversity*, 1999, **4**, 23.
- [36] C. Gibson, S.L. Goodman, D. Hahn, G. Hölzemann, H. Kessler, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7388.
- [37] J. Magrath, R.H. Abeles, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 4279.
- [38] W.J. Greenlee, E.D. Thorsett, J.P. Springer, A.A. Patchett, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1984, **122**, 791.
- [39] H.-J. Hess, W.T. Moreland, G.D. Laubach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 4041.
- [40] H.J. Niedrich, *J. Prakt. Chem.*, 1972, **314**, 769.
- [41] A.S. Dutta, B.J.A. Furr, M.B. Giles, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1979, 379.
- [42] A.S. Dutta, B.J.A. Furr, M.B. Giles, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1979, 389.
- [43] J. Gante, H. Kahlenberg, P. Raddatz, R. Weitzel, *Proceedings of the 11th American Peptide Symposium 1989*, Ed. Rivier J.E., Marshall G. R., ESCOM, Leiden 1990, 406.
- [44] J. Gante, M. Krug, G. Lauterbach, R. Weitzel, *Proceedings of the 13th American Peptide Symposium 1993*, Ed. Hodges R.S., Smith J.A., ESCOM, Leiden 1994, 299.
- [45] J.C. Powers, R. Boone, D.L. Carroll, F. Gupton, C.-M. Kam, N. Nishino, M. Sakamoto, P.M. Tuhy, *J. Biol. Chem.*, 1984, **259**, 4288.
- [46] R. Baggio, Y.-Q. Shi, Y.-Q. Wu, R. H. Abeles, *Biochemistry*, 1996, **35**, 3351.
- [47] R. Xing, R. P. Hanzlik, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 1344.
- [48] E. Wiczczak, P. Drabik, L. Łankiewicz, S. Ołdziej, Z. Grzonka, M. Abrahamson, A. Grubb, D. Brömme, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 4202.
- [49] R. Calabretta, C. Giordano, C. Gallina, V. Morea, V. Consalvi, R. Scanurra, *Eur. J. Med. Chem.*, 1995, **30**, 931.
- [50] C. Giordano, R. Calabretta, C. Gallina, V. Consalvi, R. Scandurra, *Il Farmaco*, 1991, **46**, 1497.
- [51] T.L. Graybill, M.J. Ross, B.R. Gauvin, J.S. Gregory, A.L. Harris, M.A. Ator, J.M. Rinker, R.E. Dolle, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1992, **2**, 1375.
- [52] T.L. Graybill, R.E. Dolle, C.T. Helaszek, M.A. Ator, J. Strasters, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1995, **5**, 1197.
- [53] Y. Huang, B.A. Malcolm, J.C. Vederas, *Bioorg. Med. Chem.*, 1999, **7**, 607.
- [54] R. Zhang, J.P. Durkin, W.T. Windsor, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002, **12**, 1005.
- [55] S. Venkatraman, J.-S. Kong, S. Nimkar, Q.M. Wang, J. Aube, R.P. Hanzlik, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1999, **9**, 577.
- [56] A. Fässler, G. Bold, H.-G. Capraro, R. Cozens, J. Mestan, B. Poncioni, J. Rösel, M. Tintelnot-Blomley, M. Lang, *J. Med. Chem.*, 1996, **39**, 3203.
- [57] G. Bold, A. Fässler, H.-G. Capraro, R. Cozens, T. Klimkait, J. Lazdins, J. Mestan, B. Poncioni, J. Rösel, D. Stover, M. Tintelnot-Blomley, F. Acemoglu, W. Beck, E. Boss, M. Eschbach, T. Hürliemann, E. Masso, S. Roussel, K. Ucci-Stoll, D. Wyss, M. Lang, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 3387.
- [58] Y.-F. Gong, B.S. Robinson, R.E. Rose, C. Deminie, T.P. Spicer, D. Stock, R.J. Colonna, P.-F. Lin, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2000, **44**, 2319.
- [59] P.J. Pilliero, *Expert. Opin. Investig. Drugs*, 2002, **11**, 1295.
- [60] D.R. Goldsmith, C.H. Perry, *Drugs*, 2003, **63**, 1679.
- [61] A. Grubb, M. Abrahamson, I. Olafsson, J. Trojnar, R. Kasprzykowska, F. Kasprzykowski, Z. Grzonka, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler (suppl.)*, 1990, **371**, 137.

- [62] F. Kasprzykowski, P. Kania, S. Ołdziej, A. Liwo, M. Tarnowska, Z. Grzonka, M. Abrahamson, I. Olafsson, A. Grubb, J. Trojnar, *Peptides* 1990, 799.
- [63] A. Hall, M. Abrahamson, A. Grubb, J. Trojnar, P. Kania, R. Kasprzykowska, F. Kasprzykowski, *J. Enzyme Inhib.*, 1992, 6, 113.
- [64] Z. Grzonka, E. Jankowska, F. Kasprzykowski, R. Kasprzykowska, L. Łankiewicz, W. Wiczak, E. Wieczerzak, J. Ciarkowski, P. Drabik, R. Janowski, M. Kozak, M. Jaskólski, A. Grubb, *Acta Biochim. Pol.*, 2001, 48, 1.
- [65] W.P. Malachowski, C. Tie, K. Wang, R.L. Broadrup, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 8962.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 marca 2004

**EFEKTY POWIERZCHNIOWEJ STRUKTURY
METALI W PROCESACH
ELEKTROCHEMICZNYCH**

**EFFECTS OF SURFACE STRUCTURE OF METALS IN
ELECTROCHEMICAL PROCESSES**

Jerzy Sobkowski, Maria Jurkiewicz-Herbich

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

Abstract

Wstęp

1. Wpływ struktury metalu na potencjał zerowego ładunku
2. Rekonstrukcja powierzchni elektrod
3. Hydrofilowość powierzchni elektrod
4. Adsorpcja jonów na elektrodach monokrystalicznych
5. Adsorpcja substancji organicznych na elektrodach monokrystalicznych
 - 5.1. Adsorpcja pirydyny
 - 5.1.1. Adsorpcja na Au
 - 5.1.2. Adsorpcja na Ag
 - 5.1.3. Adsorpcja na Bi
 - 5.2. Adsorpcja związków alifatycznych
6. Podpotencjałowe osadzanie wodoru i metali
7. Wpływ struktury elektrod monokrystalicznych na reakcje elektrodowe
 - 7.1. Reakcje utleniania metanolu
 - 7.2. Reakcje utleniania kwasu mrówkowego
 - 7.3. Reakcje tlenków węgla

Piśmiennictwo cytowane

Jerzy Sobkowski – emerytowany profesor zwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Absolwent Uniwersytetu Poznańskiego (1951), doktor (1958), doktor habilitowany (1964), profesor nadzwyczajny (1973) i zwyczajny (1982). Prodzikan Wydziału Chemii UW w latach 1981–1984 i 1990–1993. Był kierownikiem Pracowni Radiochemii i Chemii Radiacyjnej (1969–2000) i Zakładu Fizyki i Radiochemii Wydziału Chemii UW. Kierownik ponad 100 prac magisterskich i promotor kilkunastu prac doktorskich. Przewodniczący Sekcji Elektrochemii Polskiego Towarzystwa Chemicznego (1985–1988) i sekretarz narodowy Międzynarodowego Towarzystwa Elektrochemicznego (1981–1987).

Zainteresowania naukowe: elektrochemia – wpływ struktury metalu na procesy elektrodowe, radiochemia – zastosowanie metod radiochemicznych w elektrochemii. Autor ponad 100 prac naukowych zamieszczonych głównie w „Journal of Electroanalytical Chemistry i Electrochimica Acta”, kilkudziesięciu prac przeglądowych (m.in. w „Wiadomościach Chemicznych” i „Modern Aspects of Electrochemistry”) oraz podręczników akademickich.

Maria Jurkiewicz-Herbich – adiunkt Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Ukończyła studia na Wydziale Chemii UW w 1964 roku; doktorat z wyróżnieniem (nagroda Ministra III stopnia) w 1973 roku; habilitacja w 1988 roku. Kierownik 10 prac magisterskich i promotor jednej pracy doktorskiej.

Zainteresowania naukowe: elektrochemia granic fazowych, a szczególnie badania struktury podwójnej warstwy elektrycznej i adsorpcji na granicy metal/roztwór elektrolitu. Autor, lub współautor 45 oryginalnych prac naukowych oraz opracowań kilku ćwiczeń laboratoryjnych zamieszczonych w podręcznikach dla studentów.

ABSTRACT

It is known that both the nature and structure of a metal have a great influence on electrochemical processes. Interpretation of a mechanism of electrochemical reactions that occur on polycrystalline electrodes is often complicated because of their heterogeneous structure consisting of randomly distributed monocrystals on the surface. To avoid this problem, electrodes with well defined surfaces are commonly used in electrochemical experiments.

In this paper, effects of the surface structure of a metallic electrode on properties of the double layer of the metal/solution interface, electrosorption and also on the electrochemical reactions has been reviewed. The presented data refer mainly to the basic planes of monocrystalline electrodes of face-centered cubic system.

In first three chapters problems of the double layer structure of monocrystalline electrodes, the correlation of the potential of zero charge and work function, and the competition of a substrate and water molecules in the electrosorption process in relation to the hydrophilicity of metals are discussed.

In chapters 4 and 5 the influence of the surface structure on the adsorption of organic molecules, strongly and weakly interacting with the electrode surface, is reviewed. It was shown that the surface concentration of adsorbate depends not only on the number of adsorption sites (assumed as the surface atom density) but also on the geometry of adsorbed molecule as well as on the kind and size of the supporting electrolyte anions. The latter play a very important role when the interaction of an adsorbed molecule and a metal is weak.

Chapter 6 concerns the role of the electrode surface structure in the hydrogen ion discharge and also underpotential deposition of ions.

The relationship between electrocatalytic properties of an electrode and its surface structure is presented in chapter 7. The kinetics of oxidation of methanol and formic acid at different planes of the platinum electrode and various products of the reduction of carbon oxide on copper monocrystalline electrodes are given as examples.

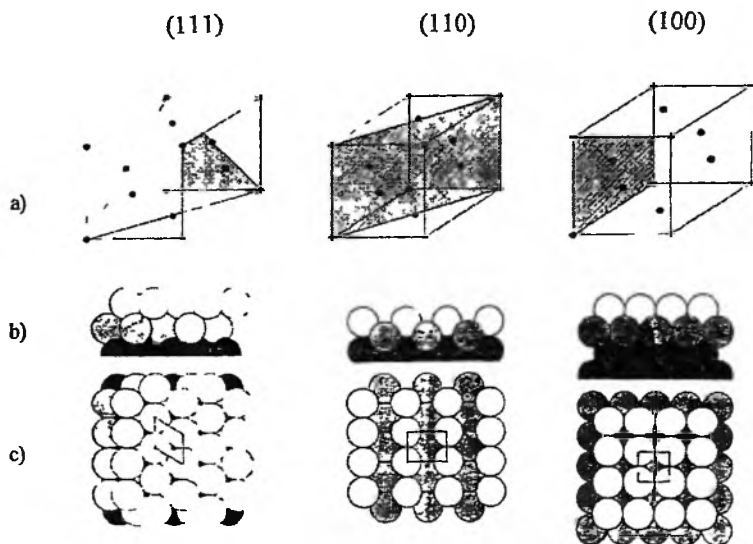
WSTĘP

Od dawna wiadomo, że istnieje silny wpływ struktury powierzchni elektrody na wiele reakcji elektrochemicznych. Jednoznaczna interpretacja przebiegu reakcji elektrochemicznych na elektrodach polikrystalicznych jest utrudniona ponieważ struktura ich powierzchni jest wynikiem nałożenia się struktur monokryształów o różnej orientacji i ich skład jest zależny od sposobu przygotowania elektrody do pomiarów. Dlatego dla lepszego zrozumienia mechanizmu reakcji elektrodowych stosuje się elektrody monokrystaliczne o ściśle zdefiniowanej płaszczyźnie powierzchniowej. Wiele elektrochemicznych reakcji związków organicznych, procesów tworzenia tlenków, osadzania metali itp. wykazuje „wrażliwość” na strukturę powierzchni elektrody. Zwykle zakłada się, że atomy metalu na powierzchni zachowują podobną pozycję jak w głębi kryształu. Często jednak struktura powierzchni znacznie różni się od struktury wewnętrznej metalu. Wynika to z asymetrii sił działających na atomy znajdujące się na powierzchni w odróżnieniu od sytuacji w głębi kryształu, gdzie siły działające na atom są zrównoważone. Ta asymetria sił może prowadzić do zmian strukturalnych powierzchni w stosunku do rozmieszczenia atomów w głębi kryształu. Jednym z objawów tego zjawiska jest kontrakcja przestrzeni pomiędzy atomami na powierzchni i w drugiej warstwie atomów kryształu. Efekt ten nazywa się **relaksacją powierzchniową**. Może być także lokalne zrywanie wiązań pomiędzy atomami na powierzchni i tworzenie nowych wiązań, co jest nazywane **rekonstrukcją powierzchni**. Wreszcie, atomy na powierzchni mogą łatwiej przemieszczać się niż atomy wewnątrz kryształu z powodu znacznych różnic współczynników dyfuzji w fazie powierzchniowej i w głębi fazy. Wędrówka atomów może następować nie tylko w przestrzeni powierzchniowej lecz obejmować także warstwy podpowierzchniowe. Taka rekonstrukcja powierzchni może powodować makroskopowe zmiany w topografii, przejawiające się w tworzeniu stopni, uskoków i tarasów.

Istotnym problemem w elektrochemii jest znajomość rzeczywistej powierzchni elektrody. W wielu pracach przedstawia się krzywe polaryzacji w postaci zależności gęstości prądu od potencjału elektrody. Zwykle przyjmuje się, że powierzchnia geometryczna gładkiej elektrody równa jest jej powierzchni rzeczywistej. Jest to słuszne gdy pomiary prowadzi się na elektrodzie rtęciowej lecz gdy stosuje się elektrody stałe powierzchnia rzeczywista różni się, niekiedy znacznie, od powierzchni geometrycznej. Stosunek obu powierzchni jest charakteryzowany przez tzw. współczynnik szorstkości (współczynnik rozwinięcia powierzchni). Dlatego w wielu, zwłaszcza starszych pracach, przebiegi krzywych polaryzacji dla takich samych układów, przedstawiane w literaturze przez różnych autorów, nie są zgodne. Wynika to głównie z różnego przygotowania powierzchni elektrod do pomiarów. Trudności tych można częściowo uniknąć stosując elektrody monokrystaliczne o zdefiniowanej płaszczyźnie sieciowej, idealnie wypolerowane mechanicznie i chemicznie lub elektrochemicznie. W celu oznaczenia powierzchni rzeczywistej niektórych metali (np. Au) wykorzystuje się pomiary kulometryczne tworzenia monowarstwy

tlenku lub podpotencjałowego osadzania wodoru (np. Pt). Dla innych, mniej szlachetnych metali, metody takie nie mogą być stosowane z powodu zbyt wąskiego zakresu potencjałów „idealnej polaryzacji”.

W badaniach efektów strukturalnych często korzysta się z monokryształów o orientacjach określonych najprostszymi wskaźnikami Millera, tj. (111), (110) i (100). Położenia atomów na tych płaszczyznach dla metali krystalizujących w sieci regularnej, ściennie centrowanej (fcc) przedstawiono r. 1.



Powierzchnia zajmowana przez jeden atom metalu

$$S = (d^2\sqrt{3})/2$$

$$S = d^2\sqrt{2}$$

$$S = d^2$$

Rysunek 1 Struktura płaszczyzn sieciowych metali krystalizujących w układzie regularnym, ściennie (zewnątrznie) centrowanym (Fm3m) a) położenie płaszczyzn o podstawowych wskaźnikach Millera w kryształach o strukturze Fm3m, b) położenie atomów – rzut boczny, c) położenie atomów – rzut pionowy

W tabeli 1 zamieszczono wartości gęstości powierzchniowych atomów na poszczególnych płaszczyznach dla kilku metali, krystalizujących w sieci fcc.

Tabela 1 Gęstość powierzchniowa atomów, σ_{at} na różnych płaszczyznach sieciowych niektórych metali, krystalizujących w układzie regularnym ściennie (zewnątrznie) centrowanym (Fm3m)

Rodzaj metalu	d nm	σ_{at} at \times nm ⁻²		
		(111)	(100)	(110)
Au	0,2884	13,88	12,02	8,50
Ag	0,2889	13,83	11,98	8,47
Cu	0,2556	17,68	15,31	10,82
Pt	0,2746	15,31	13,26	9,38
Pb	0,3500	9,42	8,16	5,77

Gęstości powierzchniowe atomów maleją zgodnie z sekwencją: (111), (100) i (110). Jeżeli atomy znajdujące się na powierzchni potraktować jako np. centra adsorpcji, wtedy można oczekiwać różnych stężeń powierzchniowych danego adsorbentu na poszczególnych płaszczyznach sieciowych metalu, tj. największego na płaszczyźnie (111) i najmniejszego na (110).

1. WPŁYW STRUKTURY METALU NA POTENCJAŁ ZEROWEGO ŁADUNKU

Jednym z podstawowych parametrów elektrochemicznych, charakteryzujących granicę faz metal/roztwór jest potencjał zerowego ładunku (pżł). Wartość pżł zależy zarówno od rodzaju metalu jak i struktury krystalograficznej powierzchni elektrody. Najczęściej, dla metali stałych, wartości pżł wyznaczane są z położenia minimum na krzywych zależności pojemność różniczkowa – potencjał elektrody w rozcieńczonych roztworach nie adsorbujących się elektrolitów. Dane literaturowe wartości pżł tych samych elektrod stałych często różnią się między sobą, czego przyczyną mogą być trudności w oczyszczeniu powierzchni elektrody, łatwym jej utlenianiu, lub w wyniku występowania defektów strukturalnych. Uważa się np., że pofałdowana struktura powierzchni kryształu o płaszczyźnie sieciowej (110) jest trudniejsza do oczyszczenia niż bardziej gładka ściana (111) [1]. Najbardziej wiarygodne wartości pżł opublikowane dla monokrystalicznych elektrod srebrnych i złotych [2,3] zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Potencjały zerowego ładunku, $E_{\sigma=0}$ monokrystalicznych elektrod złotych i srebrnych (względem normalnej elektrody wodorowej)

Płaszczyzna	$E_{\sigma=0}$ V	$E_{\sigma=0}$ V	$E_{\sigma=0}$ V
	0,05 M NaF [2]	0,01 M HClO ₄ [3]	0,01 M KPF ₆ [3]
Au(111)	0,56 ± 0,01	0,52 ± 0,01	–
Au(100)	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,01	–
Au(110)	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01	–
Ag(111)	–	–	– 0,445 ± 0,005
Ag(100)	–	–	– 0,615 ± 0,005
Ag(110)	–	–	– 0,725 ± 0,005

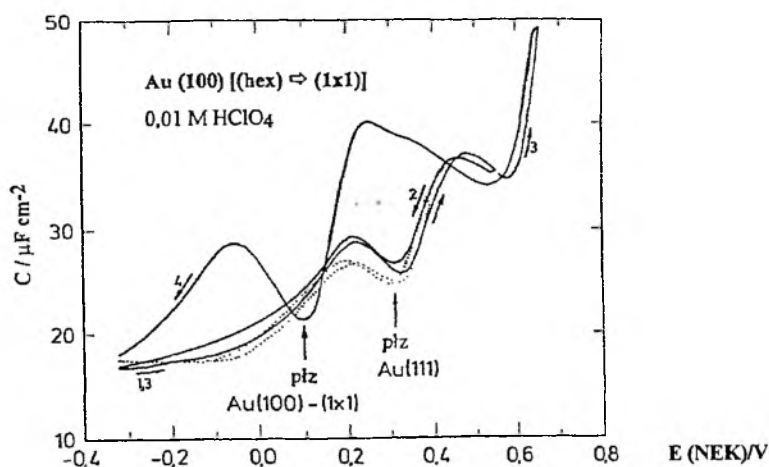
Jak widać im większa jest gęstość powierzchniowa atomów tym bardziej dodatnie są wartości pżł. Różnice w wartościach pżł między różnymi płaszczyznami sieciowymi mogą sięgać kilkuset miliwoltów np.: dla Au[(210)–(111)] ΔE^0 wynosi 0,460 V; a dla Ag[(110)–(111)] 0,290 V, [3]. Dla innych metali stałych dane są znacznie mniej dokładne, a wyjątkiem od powyższej zależności jest Pb dla którego ΔE^0 Pb[(111)–(100)] wynosi –0,06 V [4] czyli pżł zmienia się w przeciwnym kierunku niż dla elektrod srebrnych i złotych. Różnica ΔE^0 ze zmianą gęstości upako-

wania atomów dla metali o niższej temperaturze topnienia, zmniejsza się, a dla Sn jest bliska zeru [4]. Efekt ten tłumaczono większą ruchliwością atomów metalu przy zbliżaniu się do jego temperatury topnienia, a zatem łatwiejszą migracją atomów na powierzchni elektrody i jej rekonstrukcją.

2. REKONSTRUKCJA POWIERZCHNI ELEKTROD

Powierzchnie elektrod, pod wpływem różnych bodźców: temperatury, potencjału, adsorpcji, ulegają rekonstrukcji. Przykładem ilustrującym tego typu zjawiska jest powierzchnia elektrody Au(100) która w wysokich temperaturach ulega rekonstrukcji do struktury bardziej zwartej (upakowanej): Au(100) → Au(hex), a więc struktury podobnej do Au(111). Innym powodem takiej rekonstrukcji powierzchni jest redystrybucja elektronów, zajmujących wolne miejsca w przestrzeniach pomiędzy atomami na powierzchni metalu [5]. Zrekonstruowana powierzchnia jest termodynamicznie bardziej stabilna niż nie zrekonstruowana lecz proces rekonstrukcji nie zachodzi spontanicznie w zwykłej temperaturze z powodu jego wysokiej energii aktywacji. Gęstość upakowania atomów na zrekonstruowanej powierzchni Au(hex) jest ok. 24% większa niż na nie zrekonstruowanej Au(100), co powoduje niekiedy znaczne różnice w ich właściwościach elektrochemicznych.

Uporządkowanie atomów na zrekonstruowanej powierzchni można usunąć i przywrócić pierwotną strukturę Au(100) polaryzując elektrodę do dostatecznie dodatnich potencjałów lub przez adsorpcję jonów i cząsteczek. O zachodzeniu tego zjawiska mogą świadczyć zmiany położenia pżz zrekonstruowanej powierzchni Au(hex) podczas polaryzacji anodowej w stosunku do nie zrekonstruowanej powierzchni. Odpowiednie dane zamieszczono na rysunku 2 [6].



Rysunek 2. Zależność pojemności różniczkowej od potencjału w roztworze 0,01 M HClO₄. Au(100)-(hex) – krzywe 1,2 i 3 oraz Au(100)-(1×1) – krzywa 4. Linia kropkowana obrazuje pojemność pwe Au(111) [6]

Jeżeli polaryzacja nie przekroczy wartości 0,55 V (względem nasyconej elektrody kalomelowej, NEK) wtedy nie obserwuje się zmiany struktury powierzchni, tj. krzywa pojemność–potencjał nie ulega zmianie. Gdy polaryzuje się elektrodę do potencjałów powyżej 0,65 V wtedy następuje zmiana struktury Au(hex) → Au(100) a więc usunięcie rekonstrukcji. Wynik tego eksperymentu był kwestionowany przez Hamelin [7], która stwierdziła, że zasadniczy wpływ na przebieg krzywych pojemność–potencjał ma przygotowanie powierzchni elektrody. Według Hamelin elektroda Au(100) wygrzana w płomieniu i szybko schłodzona nie wykazywała właściwości opisanych w pracy [6]. Jednakże późniejsze prace i zastosowanie skaningowej mikroskopii tunelowania (STM) wykazały, że zmiany powierzchniowe w czasie polaryzacji istotnie następują [8]. Zanik rekonstrukcji powierzchni Au(100) może być spowodowany także przez adsorpcję związków organicznych [9, 10].

Jak już wspomniano, proces rekonstrukcji powierzchni można wywołać także poprzez polaryzację katodową (rekonstrukcja ładunkowa) [11]. Proces rekonstrukcji jest w tym wypadku powolniejszy i chociaż obejmuje całą powierzchnię to, jak wykazały pomiary mikroskopowe (STM), widoczne są różnice w topografii powierzchni przygotowanej w różny sposób. Warto dodać, że struktura powierzchni Au(100) zmienia się w zależności od ładunku powierzchniowego [12]. Nie uwzględnianie procesów rekonstrukcji prowadziło niekiedy do nieprawidłowej interpretacji danych doświadczalnych, (np. przy omawianiu zmian orientacji cząsteczek pirydyny zaadsorbowanych na powierzchni elektrody złotej Au(100) podczas jej polaryzacji [13]).

Szczegółowe omówienie procesów rekonstrukcji powierzchni elektrod zostało przedstawione w pracach przeglądowych [14, 15].

3. HYDROFILOWOŚĆ POWIERZCHNI ELEKTROD

Wpływ struktury krystalograficznej powierzchni elektrody na wyznaczone parametry elektrochemiczne, w sposób wyraźny, przejawia się w różnych wartościach składowych pojemności granicy faz [16] w sytuacji, gdy nie ma specyficznej adsorpcji na powierzchni elektrod. Efekty te świadczą o tym, że struktura warstwy wewnętrznej a także właściwości elektrochemiczne monowarstwy wody obecnej przy powierzchni elektrody są różne na różnych płaszczyznach sieciowych, a zatem inne są oddziaływania metal–cząsteczka wody, co jest charakteryzowane tzw. hydrofiliowością powierzchni metalu. Metal ma właściwości hydrofobowe gdy oddziaływanie metal–cząsteczka wody jest słabsze niż wiązanie cząsteczek woda–woda i hydrofilowe gdy energia wiązania metal–cząsteczka wody jest większa niż woda–woda. Procesy adsorpcji polegają na wypieraniu cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchni elektrody przez jony lub przez cząsteczki adsorbentu. Warto jednak przypomnieć, że energie wiązań zarówno cząsteczek wody jak i adsorbentu z elektrodą zależą od jej powierzchniowego ładunku.

Zależność pżł różnych płaszczyzn sieciowych od energii wiązania metalu z wodą definiuje równanie [17, 18]:

$$E^0_{(hkl)} = \Phi/e_{(hkl)} + [\delta\chi^M - g^S(\text{dip})]_{(hkl)} - E(\text{ref.}) \quad (1)$$

gdzie: litery hkl oznaczają wskaźniki Millera, Φ – pracę wyjścia elektronu z metalu, e – ładunek elektronu, $\delta\chi^M$ – zmianę potencjału powierzchniowego metalu w wyniku zetknięcia metalu z roztworem, powodującego zaburzenie rozkładu elektronów przy powierzchni metalu, $g^S(\text{dip})$ – potencjał powierzchniowy fazy ciekłej po jej zetknięciu z metalem spowodowany orientacją dipoli rozpuszczalnika, $E(\text{ref.})$ – skok potencjału elektrody odniesienia na granicy zetknięcia z roztworem.

O wiązaniu metal–woda decyduje wartość członu w nawiasie kwadratowym. Trasatti [19, 20] nazwał go członem międzyfazowym (*interfacial term*) i oznaczył symbolem X . Wszystkie zjawiska występujące w trakcie formowania granicy faz mają wpływ na wartość X . Wartość X w jednostkach elektrycznych wyraża wszystkie modyfikacje pojawiające się przy zetknięciu 2 faz w stosunku do stanu, gdy są one izolowane. Jeżeli oddziaływania między składnikami obu faz są słabe to wartość X jest mała, a gdy oddziaływania są silne to X jest duże. Aby móc określić wartość X z równania (1) należy znać wartości E^0 i Φ . Wartości pżł można w miarę dokładnie wyznaczyć eksperymentalnie, natomiast wartości Φ określane są na ogół z dużym błędem ($\pm 0,05$ eV) i zależą od stosowanej metody pomiarowej. Ponadto warunki pomiaru Φ odbiegają od warunków prowadzenia eksperymentów z których wyznacza się wartości pżł. Stąd w rozważaniach zmierzających do określenia członu X największe kontrowersje występują w wyborze wartości Φ . Trasatti [21] przyjął, że różnica potencjałów dwóch elektrod dla ujemnego ładunku powierzchniowego ($\sigma < -12 \mu\text{C}\times\text{cm}^{-2}$) równa jest różnicy wartości Φ . Elektroda odniesienia była rtęć. Otrzymaną w ten sposób wartość Φ nazwał „elektrochemiczną pracą wyjścia elektronu”. Zakładając, że zmiana potencjału powierzchniowego metalu, $\delta\chi^M$ nie ulega zmianie ze zmianą ładunku na metalu ($\delta\chi^M = \text{const.}$), Trasatti [21] uszeregował hydrofilowość poszczególnych płaszczyzn elektrod srebrnych w kolejności: $\text{Ag}(110) > \text{Ag}(100) > \text{Ag}(111)$. Odwrotną kolejność zaproponował Valette [18], przyjmując inne wartości Φ (wyznaczone metodą fotoemisji elektronów z metalu do próżni) i uwzględniając zmiany parametru $\delta\chi^M$ na podstawie danych zawartych w pracy Russiera [22]. Uwzględnienie tych zmian prowadzi do wniosku, że energia oddziaływania elektrod srebrnych z wodą spada w kierunku od $\text{Ag}(111)$ do $\text{Ag}(110)$. Przyjęte, przez obu autorów, wartości parametrów występujących w równaniu (1) przytoczono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości parametrów występujących w równaniu (1) przyjętych przez Trasattiego [20] i Valette [18]

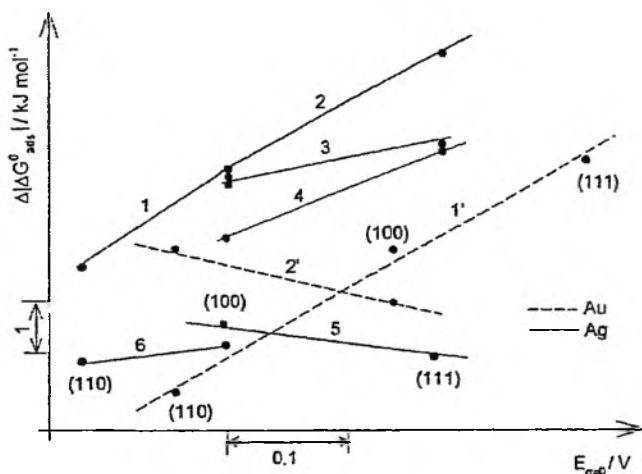
Płaszczyzna	Trasatti			Valette		
	Φ eV	$\delta\chi^M$ V	g^S (dip) V	Φ eV	$\delta\chi^M$ V	g^S (dip) V
Ag(111)	4,40	const	0,26	$4,46 \pm 0,02$	-0,41	0,19
Ag(100)	4,33	const	0,29	$4,22 \pm 0,04$	-0,35	0,17
Ag(110)	4,19	const	0,31	$4,14 \pm 0,04$	-0,33	0,15
	Hydrofilowość Ag(110) > Ag(100) > Ag(111)			Hydrofilowość Ag(111) > Ag(100) > Ag(110)		

Hydrofilowość metali można także oszacować z badań elektrosorpcji substancji słabo adsorbujących się. Słabsza adsorpcja tych substancji tj. niższa wartość energii adsorpcji, jest wynikiem silniejszego oddziaływania metal-woda. Na takim założeniu opiera się inny sposób określania hydrofilowości metali. W tym celu wyznacza się swobodną energię adsorpcji Gibbsa dla substancji nie wykazujących specyficznych oddziaływań z metalem. Najczęściej są to alkohole alifatyczne. Energia adsorpcji Gibbsa, ΔG^0 , jest sumą kilku udziałów oddziaływań, co można zapisać w postaci:

$$\Delta G^0_{\text{ads}} = \Delta G^0(A - W) + \Delta G^0(A - M) + \Delta G^0(M - W) \quad (2)$$

gdzie A – adsorbat, M – metal i W – woda. Pierwszy człon prawej strony równania (2) oznacza energię wiązania adsorbentu z wodą i nie zależy od rodzaju metalu a wartość drugiego członu wobec słabej adsorpcji jest wielkością także mało zależną od metalu. Dlatego, wyznaczone eksperymentalnie różnice wartości energii adsorpcji ΔG^0_{ads} , są w przybliżeniu równe zmianom członu $\Delta G^0(M - W)$ tj. określają różnicę energii desorpcji wody z metalu. Badania adsorpcji *n*-heksanolu [23, 24], izobutanolu [25], butanolu [26] i *n*-pentanolu [27] z roztworów elektrolitów o dużych anionach (PF_6^- , ClO_4^-) na różnych płaszczyznach sieciowych srebra wykazały obniżenie energii adsorpcji *n*-butanolu, *n*-heksanolu i *n*-pentanolu w kierunku Ag(111) > Ag(100) > Ag(110), co oznaczałoby najsilniejsze wiązanie wody z Ag(110). Jednakże nie bez znaczenia jest rodzaj elektrolitu obecnego w roztworze, gdyż wyznaczona energia adsorpcji *n*-pentanolu na elektrodzie Ag(100) z roztworu KF [27] była znacznie większa ($-20,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) niż z roztworu KPF_6 ($-14,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) [28]. Podobne efekty obserwowano w badaniach adsorpcji *n*-butanolu [26] z różnych elektrolitów, co wskazuje na istotny wpływ rodzaju jonów na adsorpcję alkoholi.

W pracy na temat adsorpcji 2-etyloeteru na elektrodach Au: (111), (100) i (110) [29] wyznaczono zależność energii adsorpcji Gibbsa od potencjału polaryzacji złota. Energia ta osiągała maksimum w pobliżu pżł lecz malała w kierunku Au(111) > Au(100) > Au(110), co świadczyłoby, że woda jest najsilniej wiązana przez elektrodę Au(110).



Rysunek 3. Standardowa energia adsorpcji Gibbsa w funkcji potencjału zerowego ładunku dla adsorpcji na Ag (—): (1) *n*-pentanolu z roztworów KPF₆ [28]; (2) *n*-pentanolu z KClO₄ [28]; (3) *n*-heksanolu z KClO₄ [58]; (4) *n*-heksanolu z Na₂SO₄ [23]; (5) *n*-pentanolu z KF [27]; (6) *n*-butanolu z NaF [26]; oraz na Au (---): (1') 2-etyloeteru z Na₂SO₄ [29]; (2') 4-pentanolu z KF [62]

Analiza przebiegu zależności ΔG^0_{ads} adsorpcji alkoholi alifatycznych na elektrodach Au i Ag od E^0 (rys. 3) wyraźnie wskazuje, że obecność różnych jonów elektrolitu podstawowego w roztworach wpływa na energię adsorpcji alkoholi zmieniając uszeregowanie wartości ΔG^0_{ads} w zależności od struktury powierzchni elektrody. I tak, w obecności jonów F⁻ wartości ΔG^0_{ads} dla alkoholi alifatycznych maleją przy zmianie orientacji krystalograficznej z (110) do (111) dla Ag i Au, co oznacza, że mniej upakowane powierzchnie metalu słabiej wiążą wodę (są mniej hydrofilne) natomiast w obecności dużych jonów (SO₄²⁻, ClO₄⁻) kolejność ta jest przeciwna. Rola jonów jest więc bezsporna i nie do pominięcia w badaniach zmian wartości ΔG^0_{ads} ze zmianą rodzaju i struktury metalu. Wynika stąd, że energia adsorpcji alkoholi alifatycznych zależy nie tylko od płaszczyzny sieciowej elektrody lecz także od rodzaju a ściślej wielkości anionu elektrolitu podstawowego (efekt wysalania adsorbentu) i dlatego z wyników pomiarów elektrochemicznych nie można jednoznacznie uszeregować zmian hydrofilowości metali w zależności od ich rodzaju i struktury.

4. ADSORPCJA JONÓW NA ELEKTRODACH MONOKRYSTALICZNYCH

Zdolność jonów do adsorpcji (adsorbowność) różnych elektrolitów podstawowych, stosowanych w badaniach elektrochemicznych, była przedmiotem zainteresowania wielu autorów (np. [27, 30–32]). Na podstawie wyznaczonych zależności minimum pojemności od stężenia elektrolitu Valette wykazał [30], że adsorpcja

anionów na elektrodzie Ag(110) zmienia się w kolejności: $F^- > ClO_4^- > PF_6^- = BF_4^- \geq 0$ i dla jonu PF_6^- jest praktycznie niezauważalna. Małe jony F^- łatwiej penetrują warstwę wewnętrzną elektrody Ag(110) umieszczając się w „rowach” pomiędzy powierzchniowymi atomami srebra (por. rys. 1) i stąd wynika ich większa adsorbowalność niż dużych jonów nadchloranowych. W wypadku elektrody Ag(100) kolejność ta ulega zmianie [33], tj. jony ClO_4^- silniej są adsorbowane niż jony F^- . W nieobecności specyficznej adsorpcji (roztwór KPF₆) wartości pojemności warstwy wewnętrznej (C_1) elektrod Ag(111), Ag(100) i Ag(110) rosną odpowiednio: $77 \pm 2 \mu F \times cm^{-2}$, $92 \pm 2 \mu F \times cm^{-2}$ i $112 \pm 2 \mu F \times cm^{-2}$ [34]. Podobnie jest dla roztworów $LiClO_4$, gdzie choć wartości C_1 są mniejsze, to także ze zmianą orientacji krystalograficznej rosną w tym samym kierunku (40, 42, 70 $\mu F \times cm^{-2}$ [16]), co świadczy, że cząsteczki wody znajdują się najbliżej pożądananej powierzchni Ag(110) zmniejszając grubość tej warstwy a najdalej w wypadku gładkiej powierzchni Ag(111).

Wpływ rodzaju elektrolitu podstawowego na wartość pzl, odpowiadającą minimum pojemności różniczkowej elektrody Au(100), był badany przez Hamelin [35]. Wyniki jej pracy przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wpływ elektrolitu podstawowego na wartość potencjału odpowiadającemu występowaniu minimum pojemności elektrody Au(100) (dane dla nie zrekonstruowanej powierzchni) [35].
Potencjały przeliczone względem normalnej elektrody wodorowej

Elektrolit	Stężenie	E_{min} V
KPF ₆	1 mM	+ 0,325 ± 0,005
LiClO ₄	10 mM	+ 0,308 ± 0,01
NaF	10 mM	+ 0,333 ± 0,01
H ₂ SO ₄	2 mM	+ 0,242 ± 0,01
HClO ₄	1 mM	+ 0,253 ± 0,005

Jak widać, aniony siarczanowe adsorbują się silniej na złocie niż fluorkowe i nadchloranowe. Ze wzrostem adsorbowalności anionu następuje coraz większe przesunięcie minimum pojemnościowego w stronę ujemnych potencjałów.

Adsorpcja jonów halogenkowych na różnych płaszczyznach elektrod bizmutowych była badana przez Lusta i współautorów a wyniki tych badań zostały podsumowane w pracy [36]. Stwierdzono, że adsorpcja anionu rośnie gdy wzrasta gęstość powierzchniowa atomów metalu i gdy niższa jest solwatacja anionu (stąd adsorpcja jonów jodkowych jest większa niż chlorkowych). Energia adsorpcji Gibbsa zmniejsza się ze spadkiem upakowania atomów na powierzchni chociaż różnice dla poszczególnych płaszczyzn są niewielkie, co wynika z konkurencji adsorpcji jonów i cząsteczek rozpuszczalnika. Naneva i wsp. [37] zbadali adsorpcję jonów Cl^- , Br^- i I^- na monokrystalicznych elektrodach kadmu i otrzymali podobną kolejność adsorpcji tych jonów jak na elektrodach bizmutowych.

Adsorpcja jonów siarczanowych na różnych płaszczyznach monokrystalicznych elektrod srebra i miedzi była badana metodami elektrochemicznymi [31] i ra-

diometrycznymi [38, 39]. Na podstawie tych ostatnich badań wykazano, że stężenie powierzchniowe jonów siarczanowych na poszczególnych płaszczyznach elektrod Ag i Cu zmieniało się w kolejności $(111) > (110) > (100)$ a więc nie odpowiadało malejącym wartościom gęstości powierzchniowej atomów. Wynika stąd, że nie tylko struktura powierzchni elektrody lecz także struktura adsorbowanego jonu odgrywa dużą rolę w procesach adsorpcji. Warunki geometryczne w układzie elektroda-adsorbat mogą niekiedy przeważać nad czynnikiem energetycznym. Większa adsorpcja jonów siarczanowych na płaszczyźnie (110) niż na (100) wynika z lepszego dopasowania struktury jonu siarczanowego do rozkładu atomów na powierzchni elektrody (110). Niedopasowanie kwadratowej struktury powierzchni elektrody (100) do trójkątnej symetrii atomów tlenu w jonie siarczanowym powoduje względnie niskie stężenie jonów siarczanowych na tej elektrodzie. Ze stosunku maksymalnego stężenia jonów siarczanowych do stężenia powierzchniowego atomów metalu obliczono, że tylko ułamek powierzchni elektrody zajmowany jest przez jony siarczanowe, np. od 0,16 dla Cu(100) do 0,31 dla Cu(110). Podobny wynik uzyskano dla elektrod srebrnych. Ponieważ adsorpcja jonów siarczanowych na Ag i Cu, w zakresie potencjałów idealnej polaryzacji tych elektrod, jest procesem odwracalnym można było wyznaczyć izotermy adsorpcji. Obliczona z nich energia adsorpcji Gibbsa była podobna dla wszystkich trzech płaszczyzn elektrod Ag i Cu.

Obliczenia, wartości energii wiązań alkalicznych kationów (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) oraz halogenkowych anionów (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) z klastkami Cu(100) i Ag(100) dla trzech wybranych miejsc adsorpcji (na szczycie atomu, w pozycji mostkowej i w pozycji „dziury”) [40] wykazały, że energie te zależą od miejsca adsorpcji a ich różnice wynoszą około 5 kJ/mol. Jak wynika z obliczeń uprzywilejowanym miejscem adsorpcji anionów są „dziury”, a kationów pozycja „mostkowa” (z wyjątkiem jonów Li^+ , które najsilniej oddziałują z metalem w miejscu „dziur”) i że struktura powierzchni metalu jest znacznie bardziej istotnym czynnikiem w adsorpcji anionów niż kationów.

5. ADSORPCJA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH NA ELEKTRODACH MONOKRYSTALICZNYCH

Adsorpcja związków organicznych na różnych metalach i o różnej orientacji krystalograficznej zależy od charakteru adsorbentu. Związki alifatyczne (alkohole, kwasy karboksylowe, etery) adsorbują się słabo a siły działające między adsorbentem i elektrodą mają charakter fizyczny. Ich adsorpcja polega głównie na wypieraniu cząsteczek wody z powierzchni elektrody przez adsorbat. Cząsteczki o charakterze aromatycznym często są związane z elektrodą specyficznie i ulegają chemisorpcji.

5.1. ADSORPCJA PIRYDYNY

Najbardziej wszechstronnie t.j. zarówno na różnych metalach jak i na różnych płaszczyznach sieciowych metalu została zbadana adsorpcja pirydyny (Py). Py stanowi doskonały model cząsteczki do badań, gdyż ma sztywny pierścień o strukturze podobnej do benzenu (jedna grupa C-H jest zastąpiona przez atom azotu) i ma duży moment dipolowy ($7,3 \times 10^{-30}$ C×m). Wiązanie cząsteczki Py z powierzchnią metalu może więc następować przez π elektrony pierścienia, lub/i wolną parę elektronów na azocie co powoduje, że możliwe są różne orientacje zaadsorbowanych cząsteczek Py względem powierzchni metalu.

5.1.1. Adsorpcja na Au

W celu określenia wpływu efektu struktury powierzchni metalu na adsorpcję Py stosowano metody elektrochemiczne i spektroskopowe. Metodami elektrochemicznymi wyznaczano parametry adsorpcji Py na Au(100) [41], Au(110) [42], Au(111) [43], Au(311) [44], oraz na Au(210) [45]. Orientację zaadsorbowanych cząsteczek Py na powierzchni metalu określano różnymi metodami: DFG (*Difference Frequency Generation*) na Au(111) [46], SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) na Au(210) [47] oraz IRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) na polikrystalicznej elektrodzie Au [48].

Badania adsorpcji Py na różnych płaszczyznach elektrod złotych pozwoliły ocenić wpływ upakowania atomowego powierzchni elektrod na orientację cząsteczek Py względem powierzchni metalu. Energetykę adsorpcji Py można scharakteryzować przez porównanie wartości $\Delta G^0_{\theta=1}$ dla różnych płaszczyzn sieciowych (tabela 5).

Tabela 5. Wartości energii Gibbsa adsorpcji pirydyny (obliczone dla $\theta \rightarrow 1$) na elektrodach złotych przy potencjale zerowego ładunku (Stan standardowy: ułamek molowy adsorbentu w roztworze $x^0 = 1$, pełne pokrycie powierzchni adsorbentem $\theta^0 = 1$)

Płaszczyzna	$\Delta G^0_{\theta=1}$ kJ mol ⁻¹
Au(210)	-47
Au(110)	-42
Au(311)	-42
Au(100)	-36
Au(111)	-36
Au(poli)	-38

Dane liczbowe wzięto z pracy [45]

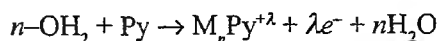
Energia adsorpcji Gibbsa jest coraz mniejsza przy przejściu od gęsto upakowanych powierzchni do bardziej otwartych. Różnica wartości ΔG^0 dla Au(111) i Au(210) wynosi $\sim 11 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ jest więc większa niż, często obserwowana, różnica energii adsorpcji tej samej substancji na różnych metalach. Również w dużym stopniu od struktury powierzchni Au zależy orientacja zaadsorbowanych cząsteczek Py [45, 49]. Z porównania przebiegów zależności powierzchniowych nadmiarów (Γ_{Py}) od potencjału elektrody autorzy [49] wyciągnęli wnioski, że dla płaszczyzn sieciowych o wysokich wskaźnikach Millera (słabo upakowanych atomowo) Py przyjmuje w całym zakresie zmian potencjału polaryzacji elektrody tylko jedną pozycję – dla której płaszczyzna pierścienia jest prostopadła do powierzchni elektrody; natomiast dla płaszczyzn sieciowych o niskich wskaźnikach Au(111) i Au(100) występują dwa załamania na krzywych Γ_{Py} względem potencjału E . Świadczy to o możliwej zmianie pozycji zaadsorbowanych cząsteczek Py z płaskiej (oddziaływania π elektronów pierścienia z metalem), przy ujemnie naładowanej elektrodzie, do prostopadłej przy naładowanej dodatnio, wskutek oddziaływania wolnej pary elektronów atomu N z powierzchnią metalu. W późniejszej pracy [13] wykazano, że zmiana położenia cząsteczki pirydyny na powierzchni elektrody Au(100) nie następuje (tj. pirydyna w całym zakresie potencjałów jest pionowo zorientowana względem powierzchni elektrody) a obserwowane zmiany stężenia powierzchniowego są wynikiem potencjałowej rekonstrukcji Au(100). Na krzywych C vs E elektrody Au(210) w obecności dużych stężeń Py [42] występują dwa obszary, różniące się wartościami pojemności. W zakresie potencjałów bardziej ujemnych niż $-0,2 \text{ V}$ vs NEK, stężenie powierzchniowe cząsteczek Py wynosi $\Gamma_{\text{maks}} = 6,7 \times 10^{-10} \text{ mol} \times \text{cm}^{-2}$, co oznacza, że ustawiają się one prostopadle do powierzchni Au(210). Podczas polaryzacji w kierunku potencjałów bardziej dodatnich niż $-0,1 \text{ V}$ pojemność nieznacznie rośnie (do $C = 7 \mu\text{F} \times \text{cm}^{-2}$), a to może świadczyć o obniżeniu powierzchniowego stężenia Py lub o zmianie ustawienia (orientacji) cząsteczek przy elektrodzie.

5.1.2. Adsorpcja na Ag

Monokrystaliczne elektrody srebrne o niskich wskaźnikach Millera nie ulegają rekonstrukcji potencjałowej i dlatego interpretacja wyników jest bardziej jednoznaczna. Badania adsorpcji Py na srebrze były prowadzane przez Hamelin i wsp. [50–52] na elektrodach o różnej strukturze powierzchniowej – otwartych, schodkowych jak Ag(110) czy Ag(311) a także na bardzo słabo upakowanych atomowo jak Ag(210). Podobnie, jak w wypadku Au o orientacji (210), adsorpcja Py rośnie bardzo szybko ze wzrostem potencjału, od zerowego stężenia do nasycenia powierzchni podczas zmiany potencjału zaledwie o ok. 10 mV . Maksymalne stężenie powierzchniowe odpowiada monowarstwie cząsteczek Py ustawionych prostopadle. Zmiany pżł wskazują, że Py zorientowana jest atomem azotu do powierzchni metalu, a maksymalna adsorpcja występuje głównie na dodatnio naładowanej elektrodzie. Na powierzchniach o strukturze gęstego upakowania atomów Ag [53], podobnie jak

i na Au, obserwowano zmianę orientacji Py z płaskiej, przy ujemnie naładowanej elektrodzie, do prostopadłej przy naładowanej dodatnio. Zasadnicza różnica między adsorpcją Py na Au i na Ag występuje w wartościach energii adsorpcji Gibbsa. Dla elektrod Ag energia ta jest niższa o około $15 \div 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tak duża różnica efektów energetycznych wynika prawdopodobnie z różnic w strukturze elektronowej obu metali [49] to znaczy, że silniejsze wiązanie cząsteczek Py przez Au niż przez Ag można interpretować jako wynik większego nakrywania się orbitali molekularnych Py z orbitalami elektronowymi Au niż z orbitalami Ag.

Adsorpcja pirydyny, podobnie jak większość innych związków organicznych, polega na wypieraniu cząsteczek wody z powierzchni elektrody. Liczba wypieranych cząsteczek wody zależy od orientacji cząsteczek pirydyny względem powierzchni elektrody. Procesowi temu towarzyszy częściowe przeniesienie ładunku, charakteryzowane przez współczynnik λ :



Rola współczynnika λ w procesach elektrosorpcji jest kontrowersyjna ponieważ nie może on być bezpośrednio zmierzony. Określa się go poprzez zmianę gęstości ładunku q , jaka towarzyszy zmianie stężenia powierzchniowego adsorbentu Γ , tzn. przez relację: $(\partial q / \partial \Gamma)_E = -\gamma F$ (gdzie γ jest wartościowością elektrosorpcji – *electrosorption valency* a F stałą Faradaya). Wartości parametrów γ i λ zależą od rodzaju rozpuszczalnika, metalu i struktury powierzchni elektrody. Wpływ rodzaju metalu i struktury powierzchni najlepiej rozpatrywać przy pżł. Dla płaskiej, powierzchniowej orientacji cząsteczek Py wartości parametrów γ i λ są bliskie zera (np. dla Au(111) i Au(100)) natomiast dla cząsteczek zorientowanych pionowo z atomem azotu skierowanym do powierzchni elektrody, obserwuje się, zarówno dla Au jak i Ag, wzrost wartości obu parametrów. Dla Au(110) wartości tych parametrów wynoszą $\gamma = -0,25$ i $\lambda = +0,22$, a dla Au(210) odpowiednio $-0,29$ i $+0,27$. Z powyższych danych wynika, że wartości parametrów γ i λ rosną ze wzrostem wskaźników Millera tj. dla mniej upakowanych struktur powierzchniowych. Dla elektrod Ag wartości γ i λ nie zależą od struktury powierzchniowej srebra [54].

5.1.3. Adsorpcja na Bi

Adsorpcja pirydyny na elektrodach Bi z wodnych roztworów 0.1 M NaF [55], jest bardzo zbliżona do adsorpcji Py na Hg [56]. Maksimum adsorpcji Py występuje przy ujemnie naładowanej powierzchni elektrody ($\sigma_m = -8 \div -10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) podobnie jak na Hg ale odwrotnie niż na elektrodach Au oraz Ag gdzie maksimum obserwuje się przy dodatnim ładunku. Potencjał maksymalnej adsorpcji, E_{max} , dla elektrod bizmutowych przesuwają się w stronę potencjałów bardziej ujemnych ze wzrostem stężenia Py w roztworze czyli także odwrotnie niż w wypadku Au i Ag, gdzie ze wzrostem stężenia Py obserwuje się przesunięcie E_{max} w stronę potencjałów bar-

dziej dodatnich. Przeciwne znaki zmian E_{\max} ze zmianą stężenia Py dla tych dwóch grup metali (Hg i Bi oraz Ag i Au) sugerują, że cząsteczki Py przyjmują w obu wypadkach przeciwne orientacje. Analiza zmian $p\zeta$, ze zmianą stężenia Py pokazuje, że cząsteczka Py jest zorientowana płasko pierścieniem do powierzchni elektrody na Hg i na polikrystalicznym Bi. Porównanie wartości Γ_{\max} dla Py adsorbowanej na różnych metalach prowadzi do wniosku, że liczba zaadsorbowanych cząsteczek Py rośnie ze zmianą rodzaju metalu następująco: $\text{Bi} \leq \text{Hg} < \text{Ag} < \text{Au}$. Porównując wartości Γ_{\max} na różnych płaszczyznach sieciowych Bi stwierdza się ich spadek w kierunku od Bi(111) ($5,4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) do Bi(011) ($4,9 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$), co przypisano bardziej pionowej orientacji cząsteczek Py na płaszczyźnie (111) w stosunku do pozostałych płaszczyzn [55]. Wniosek ten wynika z faktu, że wyznaczone wartości Γ_{\max} są niższe od teoretycznie obliczonych dla prostopadłej orientacji Py ($\Gamma_{\perp} = 6,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) i wyższe niż obliczone dla płaskiej orientacji Py ($\Gamma_{\parallel} = 4,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$). Wartości energii adsorpcji Py na Bi są podobne do uzyskiwanych na Hg i wynoszą: dla Bi(111) $-24,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, dla Bi(001) $-25,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz dla Bi(011) $-26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ wskazując, że energia adsorpcji rośnie wraz ze zmniejszaniem się atomowego upakowania powierzchni Bi. Powyższe wartości są nieco wyższe (o około 3 do 5 kJ mol^{-1}) niż otrzymane dla adsorpcji Py na Ag, co jest prawdopodobnie związane z większą hydrofilowością elektrod srebrnych. Energia adsorpcji Gibbsa Py na Au jest ok. $15 \div 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ większa niż na Bi, Hg i Ag i wskazuje na możliwość słabej chemisorpcji Py. Oddziaływanie Py z poszczególnymi metalami rośnie zatem w szeregu: $\text{Ag} < \text{Hg} < \text{Bi} < \text{Au}$.

5.2. ADSORPCJA ZWIĄZKÓW ALIFATYCZNYCH

Zaadsorbowane cząsteczki alkoholi alifatycznych są zwykle zorientowane końcem hydrofobowej grupy węglowodorowej w kierunku elektrody a końce hydroksylowe skierowane są do roztworu. Siły działające między adsorbatem i metalem są słabe i mają charakter dyspersyjny. Dlatego adsorpcja tych związków zwykle mało zależy od rodzaju a także struktury krystalograficznej metalu i określona jest głównie przez wypieranie z powierzchni elektrody cząsteczki rozpuszczalnika przez cząsteczkę adsorbatu jak również przez efekty związane z rodzajem elektrolitów podstawowych. Wyniki badań adsorpcji alkoholi alifatycznych na różnych płaszczyznach elektrod srebrnych są omówione w pracach [57, 58].

Większość danych na temat adsorpcji związków alifatycznych dotyczy elektrod polikrystalicznych. Adsorpcję kwasów alifatycznych na monokrystalicznych elektrodach złotych badali Dutkiewicz i wsp. [59, 60]. Obszerne badania adsorpcji *tert*-pentanolu na elektrodach złotych o niskich wskaźnikach Millera przeprowadzili Richer i Lipkowski [61, 62]. Wyznaczone izotermy adsorpcji miały esowaty kształt z jednym punktem przegięcia, co wskazuje na brak reorientacji cząsteczek na powierzchni elektrody. Przebieg adsorpcji był podobny jak na elektrodzie rtęciowej. Energia adsorpcji Gibbsa na płaszczyźnie Au(110) była niższa niż na Au(111)

i Au(100). Taki wynik uzasadnili autorzy silniejszym wiązaniem wody przez połączoną powierzchnię Au(110) w porównaniu z bardziej gładkimi powierzchniami Au(111) i Au(100).

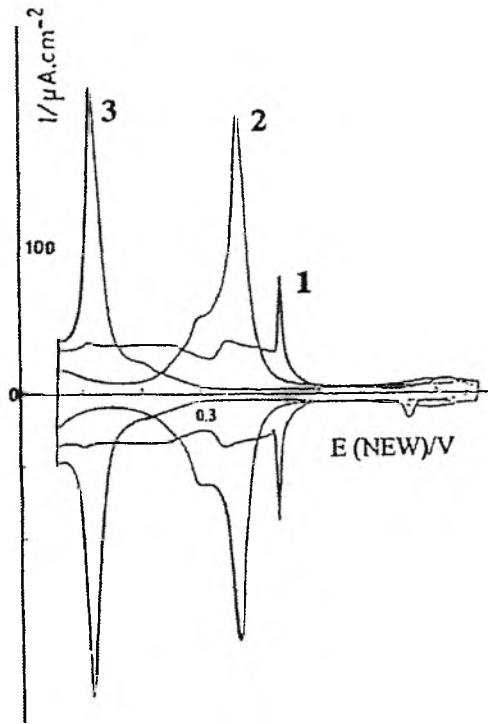
6. PODPOTENCJAŁOWE OSADZANIE WODORU I METALI

Zainteresowanie osadzaniem obcych atomów na podłożu elektrod różnych metali, głównie szlachetnych, wynika z możliwości zwiększania ich aktywności katalitycznych w procesach utleniania i redukcji różnych substancji. Zmiana energii wiązania atomów metalu-podłoża i osadzanego obcego atomu powoduje, że potencjał przy którym następuje rozładowanie jonu różni się od wartości jego standardowego potencjału redoks (ΔE_p). Zjawisko podpotencjałowego osadzania pojawia się wtedy gdy energia wiązania osadzanych atomów (tzw. adatomów) i atomów podłoża jest większa niż takich samych atomów podłoża. Wartość ΔE_p wyraża więc różnicę energii wiązania adatomu z atomami podłoża i wzajemnym wiązaniem atomów podłoża. Klasycznym przykładem jest zjawisko podpotencjałowego osadzania wodoru na wielu metalach szlachetnych. I tak np., dla metali z grupy platynowców jony wodorowe ulegają rozładowaniu przy potencjałach znacznie bardziej dodatnich niż ich standardowy potencjał $H^+ + e \leftrightarrow H$, przyjęty umownie jako równy zero.

Najprostszym sposobem poznania struktury powierzchni elektrody jest rejestracja krzywej chronowoltamperometrycznej, nazywanej niekiedy „widmem elektrochemicznym”¹. Różnice w przebiegu krzywych chronowoltamperometrycznych dla różnych płaszczyzn sieciowych monokrystalicznych elektrod platynowych zaobserwowali już w 1960 roku Will i Knorr [63]. Prezentowane w literaturze przez różnych autorów krzywe chronowoltamperometryczne dla elektrod monokrystalicznych niekiedy znacznie różnią się z powodu różnych sposobów ich przygotowania (dokładność cięcia kryształu wzdłuż płaszczyzn sieciowych o określonej orientacji, oczyszczanie mechaniczne i elektrochemiczne itp.). Metodę przygotowywania monokrystalicznych elektrod metali szlachetnych (platyny, złota, srebra), dających powtarzalne krzywe chronowoltamperometryczne opracował Clavilier [64]. Polega ona na ogrzaniu właściwie zorientowanej powierzchni metalu w płomieniu palnika gazowego dzięki czemu następuje utlenianie i desorpcja zanieczyszczeń. W wysokiej temperaturze atomy metalu stają się ruchliwe i nieuporządkowane przestrzenie na powierzchni zostają uporządkowane.

¹Krzywa chronowoltamperometryczna obrazuje zależność gęstości prądu (czyli liczby elektronów przechodzących przez jednostkową powierzchnię granicy faz w określonym czasie) od potencjału elektrody (lub po pomnożeniu przez stałą Faraday'a od energii) analogicznie jak widmo w spektrometrii, które wyraża zależność natężenia światła (absorbowanego lub emitowanego) czyli liczby kwantów przechodzących przez określoną powierzchnię w jednostce czasu od ich energii.

Następnym etapem jest chłodzenie do temperatury w granicach 200–100°C i zanurzenie do bardzo czystej wody. Elektrode tak przygotowaną przenosi się do naczynia elektrochemicznego pod osłoną kropli wody aby uniknąć zanieczyszczeń z atmosfery. Na rysunku 4 przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne dla trzech monokrystalicznych elektrod platynowych o najniższych wskaźnikach Millera [65]. Znaczne różnice w przebiegu krzywych mogą być czułym wskaźnikiem orientacji określonej płaszczyzny elektrody. Jak widać z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 4, potencjały adsorpcji wodoru (krzywa katodowa) i jonizacji zaadsorbowanego wodoru (krzywa anodowa) dla płaszczyzny Pt(100) w stosunku do płaszczyzny Pt(110) są przesunięte w stronę wartości bardziej dodatnich. Oznacza to, że desorpcja wodoru jest utrudniona w wypadku Pt(100), a więc energia wiązania wodoru z powierzchnią Pt(100) jest znacznie większa niż z Pt(110).

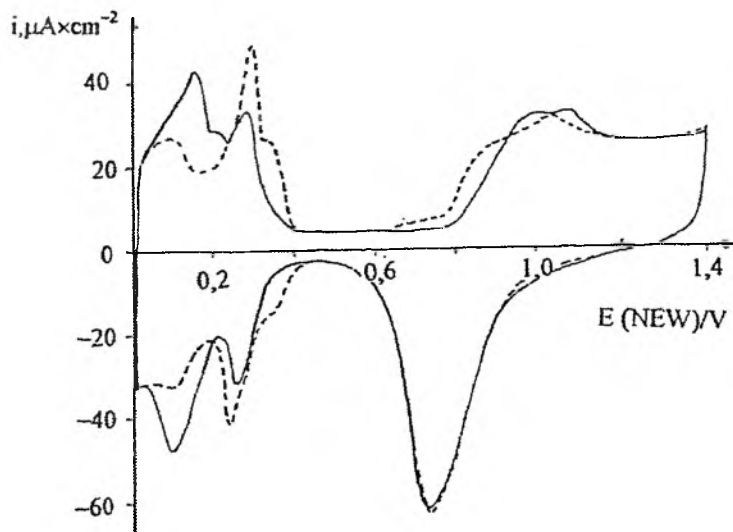


Rysunek 4. Cykliczne woltamogramy monokrystalicznych elektrod platynowych w roztworze 0,5 M H_2SO_4 .
1 – Pt(111), 2 – Pt(100), 3 – Pt(110) [65]

Wielokrotna polaryzacja elektrod w szerokim zakresie potencjałów powoduje duże zmiany strukturalne powierzchni, zwykle od wyższej do niższej symetrii. Na podstawie chemicznej analizy roztworu stwierdzono [66], że podczas jednego cyklu polaryzacji platynowej elektrody polikrystalicznej do wartości 1,46 V wzglę-

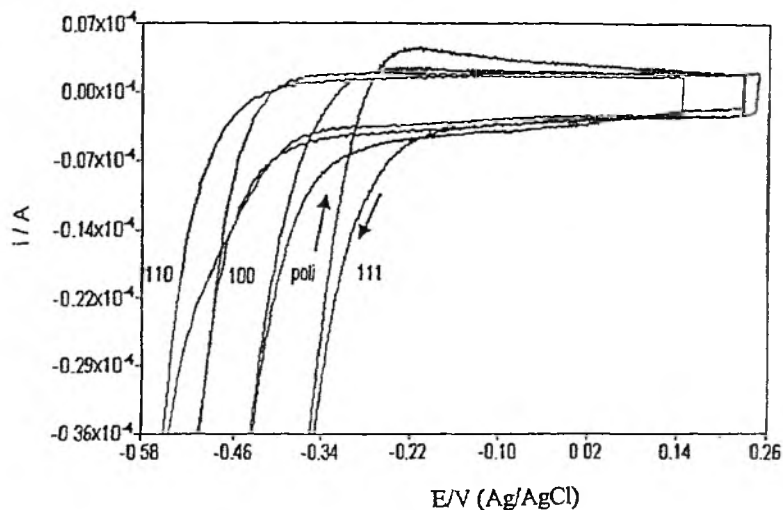
dem normalnej elektrody wodorowej (NEW) następuje utlenienie Pt do postaci Pt(II) (23%) i Pt(IV) w ilości $8,8 \pm 0,3 \mu\text{C} \times \text{cm}^{-2}$. Zmiana struktury powierzchni elektrod platynowych podczas powtarzanej cyklicznej polaryzacji anodowo-katodowej w granicach od 0,05 do 1,45 V została potwierdzona pomiarami metodą dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) [67].

Przez wielokrotną, bardzo szybką polaryzację polikrystalicznej elektrody platynowej, której powierzchnia składa się z wielu przypadkowo zestawionych płaszczyzn sieciowych, można uzyskać zmianę kształtu krzywej na której występują charakterystyczne maksima (rysunek 5) [68]. Na krzywej zarejestrowanej dla szybkiej polaryzacji elektrody polikrystalicznej Pt widać zaakcentowane maksima charakterystyczne dla płaszczyzny Pt(100).



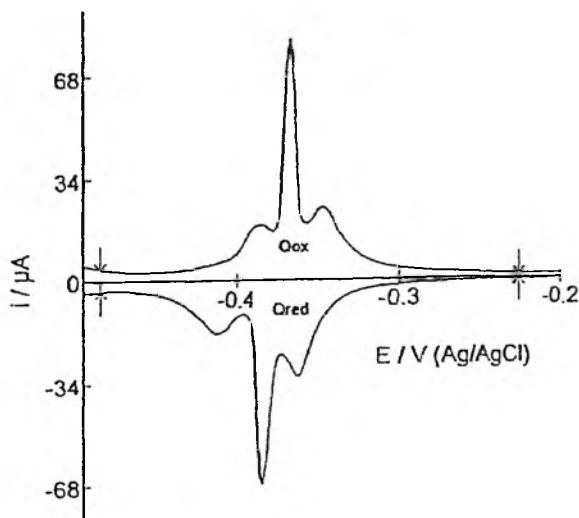
Rysunek 5. Wpływ polaryzacji cyklicznej polikrystalicznej elektrody platynowej na tworzenie zorientowanych struktur powierzchniowych. Krzywa zarejestrowana w roztworze 1 M H_2SO_4 z szybkością $0,1 \text{ V} \times \text{s}^{-1}$ – linia ciągła, i otrzymana w tych samych warunkach po 6 minutach polaryzacji z szybkością $10000 \text{ V} \times \text{s}^{-1}$ – linia przerywana [68]

Także inne metale wykazują zróżnicowaną aktywność w reakcji rozładowania jonu wodorowego w zależności od struktury powierzchniowej elektrody monokrystalicznej. Na rysunku 6 przedstawiono krzywe chronowoltamperometryczne elektrod srebrnych w roztworze HClO_4 [69]. Przebieg krzywych wskazuje, że jon wodorowy najłatwiej rozładowuje się na elektrodzie Ag(111). Aktywność elektrod spada w kierunku: $\text{Ag}(111) > \text{Ag}(\text{poli}) > \text{Ag}(100) > \text{Ag}(110)$ a więc zgodnie z malejącą gęstością atomów na ich powierzchniach.



Rysunek 6. Krzywe chronowoltamperometryczne monokrystalicznych elektrod srebrnych w roztworze 0,1 M HClO_4 . Szybkość polaryzacji: $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ [69]

Przykładem podpotencjalowego osadzania atomów metalu na obcym podłożu jest osadzanie ołowiu na elektrodzie srebrnej Ag(111) w roztworze 0,1 M HClO_4 [69]. Całkowanie krzywych woltamperometrycznych elektrody Ag(111), otrzymanych w wyniku polaryzacji katodowej i anodowej (rys. 7) pokazuje, że proces osadzania i rozpuszczania ołowiu jest odwracalny ($Q_{\text{red}} \approx Q_{\text{ox}}$).



Rysunek 7. Podpotencjalowe osadzanie ołowiu na elektrodzie Ag(111).
Roztwór: 0,1 M HClO_4 + 10^{-3} M Pb^{2+} [69]

Zjawisko to może służyć do określenia powierzchni rzeczywistej elektrody. Zakłada się, że jeżeli osadzane atomy są większe niż atomy podłoża wtedy na powierzchni elektrody tworzy się jednoatomowa, ściśle upakowana warstwa o heksagonalnej strukturze [70]. W tym wypadku $r_{\text{Pb}} > r_{\text{Ag}}$ (gdzie r oznacza promień atomowy) a utworzenie heksagonalnej monowarstwy Pb na Ag(111) wymaga ładunku $302 \mu\text{C cm}^{-2}$ [71], czyli można, na podstawie wyznaczonego ładunku potrzebnego do redukcji jonów Pb^{2+} , określić stopień szorstkości (R) powierzchni elektrody.

7. WPŁYW STRUKTURY ELEKTROD MONOKRYSTALICZNYCH NA REAKCJE ELEKTRODOWE

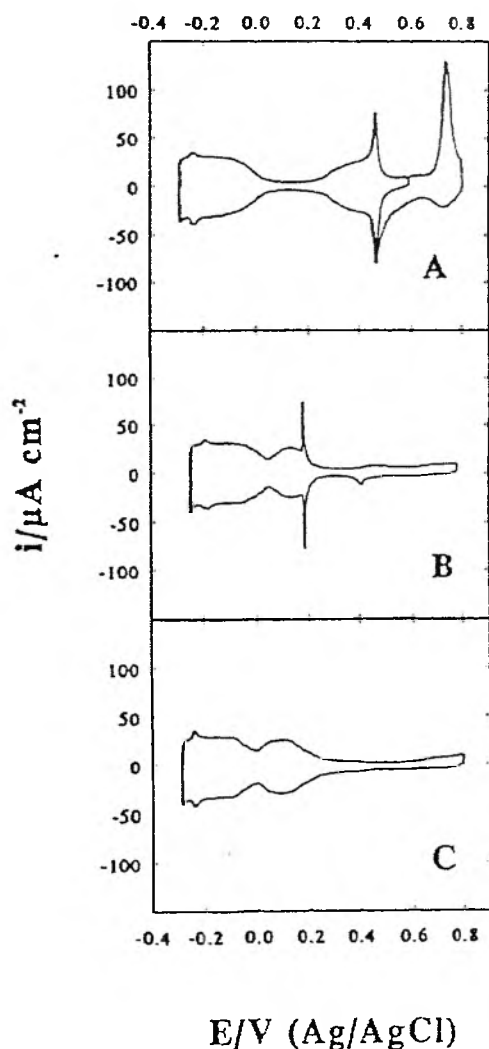
Przebieg wielu reakcji elektrodowych zależy nie tylko od rodzaju lecz także od struktury krystalograficznej elektrody. Elektrody z dużą liczbą pęknięć, nierówności, uskoków są bardziej aktywne elektrochemicznie od elektrod gładkich. Dlatego np. elektrody o orientacji (110), mające na powierzchni nierówności w postaci „rowów” (por. rys. 1), są bardziej elektroaktywne niż gładkie elektrody (111). Nierównomiernie rozłożone na powierzchni defekty powodują znaczne różnice we właściwościach sterycznych i elektronowych (np. poprzez zmianę pracy wyjścia elektronu) centrów katalitycznych, wpływając na reaktywność elektrod. W literaturze opisano wiele przykładów reakcji związków organicznych których kinetyka reakcji utleniania i redukcji a także rodzaj powstających produktów wyraźnie zależą od typu płaszczyzn sieciowych elektrod monokrystalicznych.

7.1. REAKCJA UTLENIANIA METANOLU

Reakcja utleniania metanolu budzi duże zainteresowanie z powodu możliwości jej wykorzystania do bezpośredniego przekształcenia energii wewnętrznej metanolu w energię elektryczną w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 e^-$. Szybkość utleniania metanolu jest ograniczona zatruciem elektrody przez powstające pośrednie produkty reakcji – głównie tlenek węgla. Większość doświadczeń na ten temat przeprowadzono na elektrodach platynowych, ponieważ platyna jest najskuteczniejszym katalizatorem tej reakcji. W celu wyjaśnienia mechanizmu reakcji zbadano utlenianie metanolu na monokrystalicznych elektrodach platynowych o niskich wskaźnikach Millera: Pt(111), Pt(100) i Pt(110) [72]. Najmniej aktywna okazała się gładka i uboga w defekty elektroda Pt(111), a najbardziej aktywna Pt(110). Prądy utleniania przy potencjale $-0,2 \text{ V}$ (względem $\text{Ag}|\text{AgCl}|1 \text{ molowy roztwór jonów Cl}^-$) w roztworze $0,1 \text{ M HClO}_4 + 0,2 \text{ M CH}_3\text{OH}$ wynosiły: $2,8 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$, $72 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$ i $156 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$, odpowiednio dla elektrod Pt(111), Pt(100) i Pt(110). Wynika stąd, że płaszczyzna Pt(111) jest najbardziej wrażliwa na zatrucie powierzchni produktami chemisorpcji metanolu.

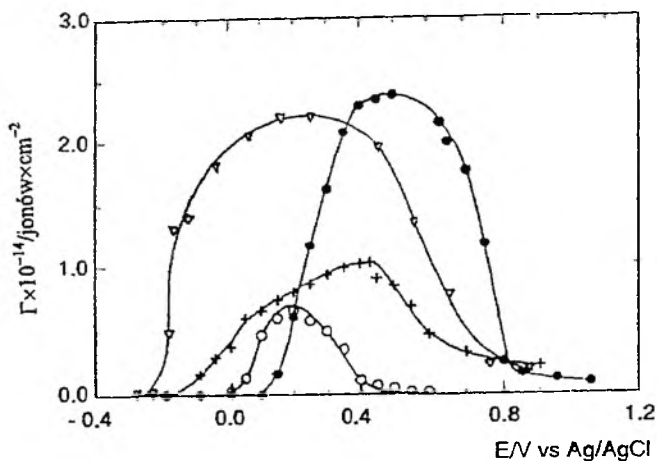
Bardzo duży wpływ na kinetykę utleniania metanolu ma rodzaj elektrolitu podstawowego. Już kształt krzywych chronowoltamperometrycznych poszczególnych

elektrod znacznie zależy od rodzaju elektrolitu. Na rysunku 8 przedstawiono przebieg krzywych woltamperometrycznych elektrody Pt(111) w trzech różnych kwasach: nadchlorowym, siarkowym i fosforowym [72]. Duży wpływ rodzaju kwasu na przebieg krzywych tłumaczy się wzrastającą adsorpcją anionów od prawie nie adsorbujących się nadchloranowych do silnie adsorbowanych jonów fosforanowych. Adsorpcja jonów powoduje znaczne różnice kinetyki utleniania metanolu w różnych kwasach. Prąd utleniania przy potencjale $-0,2$ V spada kilkanaście a nawet kilkadziesiąt razy (w wypadku elektrody Pt(110)) w roztworze $0,1$ M H_3PO_4 w porównaniu z roztworem $0,1$ M $HClO_4$.



Rysunek 8. Woltamogramy elektrody Pt(111) w roztworach: $0,1$ M $HClO_4$ (A), $0,1$ M H_2SO_4 (B) i $0,1$ M H_3PO_4 (C). Szybkość polaryzacji: 50 $mV \times s^{-1}$ [72]

Wpływ zarówno rodzaju jak i stężenia elektrolitu podstawowego na przebieg elektrootleniania metanolu wynika z różnic adsorpcji jonów na różnych płaszczyznach sieciowych elektrod platynowych. Na rysunku 9 przedstawiono zależność zmian stężeń powierzchniowych siarczanów od potencjału polaryzacji różnych monokrystalicznych elektrod platynowych [73]. Krzywe te uzyskano z pomiarów wykonanych metodą radiometryczną [74], która pozwala na bezpośrednią rejestrację zmian stężenia powierzchniowego adsorbentu w czasie polaryzacji elektrody.



Rysunek 9. Zależność stężenia powierzchniowego siarczanów od potencjału na różnych płaszczyznach elektrod platynowych [73]. Roztwór: 0,1 M HClO₄ + 0,001 M H₂SO₄. ▽ – Pt(110), • – Pt(111), o – Pt(100), + – Pt(polikryst.)

W celu przyspieszenia reakcji elektrootleniania metanolu osadza się na powierzchni elektrod platynowych atomy innych pierwiastków. Rola ich polega na usuwaniu, zaadsorbowanego na powierzchni elektrody, tlenku węgla, który stanowi „truciznę” hamującą proces utleniania metanolu. Skuteczne okazało się bezprądowe osadzanie rutenu [75]. Ilość osadzanego rutenu, który tworzy na powierzchni związki typu Pt/RuO_x, zależy od struktury elektrody (najwięcej osadza się na Pt(100) a najmniej na Pt(110)). Utleniona postać rutenu jest donorem tlenu w reakcji: Pt/RuO_x + Pt/CO → Pt/RuO_{x-1} + Pt + CO₂. Uwolnione centra reakcji Pt mogą więc utleniać następne cząsteczki metanolu. Stosunek prądu utleniania metanolu w nieobecności i obecności rutenu na powierzchni platyny rośnie od kilkunastu do kilkuset razy w zależności od ilości naniesionego rutenu, potencjału polaryzacji i struktury elektrody.

7.2. REAKCJA UTLENIANIA KWASU MRÓWKOWEGO

Innym przykładem wpływu struktury powierzchni metalu na właściwości reakcji jest proces utleniania kwasu mrówkowego na różnych płaszczyznach sieciowych elektrod platynowych [76]. Stwierdzono zmniejszanie się szybkości utleniania HCOOH w szeregu: Pt(110) > Pt(111) > Pt(100). Zaobserwowano, że obecność osadzonych atomów antymonu na Pt(110) [77], powodowała zmianę potencjału utleniania HCOOH na Pt(110)/Sb o ponad 0,2 V w kierunku wartości ujemnych; natomiast antymon osadzony na elektrodzie Pt(100) nie powodował wzrostu szybkości utleniania ani nie przesuwał potencjału utleniania. Zdaniem autorów, zmiany właściwości elektronowych układu (antymon jest donorem elektronów) są głównie odpowiedzialne za wzrost aktywności elektrody Pt(110)/Sb natomiast brak wpływu obecności antymonu w układzie Pt(100)/Sb na przebieg reakcji utleniania świadczy o decydującej roli czynników geometrycznych w procesie utleniania.

7.3. REDUKCJA TLENKÓW WĘGLA

Struktura elektrody ma wpływ nie tylko na adsorpcję i kinetykę reakcji elektrochemicznych lecz także na rodzaj powstających produktów. Wykazano to w badaniach elektrochemicznej redukcji tlenków węgla na monokrystalicznych elektrodach miedzianych [78]. Elektrody miedziane mają unikalną właściwość redukcji CO₂ i CO do prostych związków organicznych. W tabeli 6 przedstawiono wydajności prądowe tworzenia wybranych związków, oznaczanych po elektrolizie metodą chromatografii gazowej i cieczerwowej.

Tabela 6. Wydajności prądowe głównych produktów redukcji CO₂ i CO na monokrystalicznych elektrodach miedzianych [78]

Rodzaj elektrody	Potencjał względem NEW	Wydajności prądowe %				
		[CO ₂]				
		CH ₄	C ₂ H ₄	HCOO ⁻	C ₂ H ₅ OH	H ₂
(100)	-1,42	25,0	31,7	5,1	9,8	23,3
(110)	-1,55	49,5	15,1	6,6	7,4	18,8
(111)	-1,56	38,9	4,7	4,8	0,9	56,5
polikryst.	-1,44	33,3	25,5	9,4	5,7	20,5
[CO]						
(100)	-1,35	8,6	23,3	-	0,8	69,8
(110)	-1,38	23,3	18,9	-	2,0	58,0
(111)	-1,41	21,8	10,2	-	2,0	67,3
polikryst.	-1,40	16,3	21,2	-	10,9	49,9

Z danych zamieszczonych w tablicy 6 widać, że najwięcej etylenu powstaje na elektrodzie Cu(100) a metanu na elektrodach Cu(110) i Cu(111). Na krzywych chronowoltamperometrycznych elektrod Cu(100) i Cu(110) w obecności CO pojawiają się piki prądowe, których nie obserwuje się podczas polaryzacji elektrody Cu(111). Stwierdzono, że piki adsorpcji zależą od rodzaju i stężenia anionu elektrolitu podstawowego. Różnice w zachowaniu elektrod wskazują na inny mechanizm redukcji tlenku węgla na tych elektrodach. Redukcja CO na elektrodach Cu(100) i Cu(110) jest poprzedzona adsorpcją, natomiast w wypadku elektrody Cu(111) adsorpcja CO nie jest pośrednim etapem jego redukcji.

Przedstawiony przegląd obejmuje jedynie typowe przykłady z bogatej literatury dotyczącej efektów strukturalnych w elektrochemii. Celem autorów było zwrócenie uwagi na znaczenie i wpływ jakie ma struktura elektrody na właściwości granicy faz metal-roztwór w badaniach adsorpcji, kinetyki reakcji elektrodowych i w powstawaniu prostych produktów elektrolizy.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] M. Chelvayohan, C.H.B. Me, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, **15**, 2305.
- [2] A. Hamelin, J. Lecour, *Surf. Sci.*, 1976, **57**, 771.
- [3] S. Trasatti, E. Lust, [w:] *Modern Aspects of Electrochemistry*, t. 33, R.E. White, J. O'M. Bockris i B.E. Conway (red.), Plenum Press, New York 1999.
- [4] L.P. Khmelevaya, A.W. Chizhov, B.B. Damaskin, *Elektrokhimiya*, 1978, **14**, 1304.
- [5] H. Ibach, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1994, **12**, 2240.
- [6] D.M. Kolb, J. Schneider, *Electrochim. Acta*, 1986, **31**, 929.
- [7] A. Hamelin, *ibid.*, 1986, **31**, 937.
- [8] A.A. Gewirth, B.K. Niece, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1129.
- [9] P. Skořuda, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **381**, 265.
- [10] P. Skořuda, *ibid.*, 1996, **406**, 235.
- [11] J. Schneider, D.M. Kolb, *Surf. Sci.*, 1988, **193**, 579.
- [12] N. Batina, A.S. Dakkouri, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **370**, 1994.
- [13] P. Skořuda, M. Holze, J. Lipkowski, D.M. Kolb, *ibid.*, 1993, **358**, 343.
- [14] A.S. Dakkouri, D.M. Kolb, *Reconstruction of Gold Surfaces*, s. 151, [w:] *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, A. Więckowski (red.), Marcel Dekker Inc., New York 1999.
- [15] P. Skořuda, *Wiad. Chem.*, 1999, **53**, 115.
- [16] M. Jurkiewicz-Herbich, M. Miłkowska, *J. Solid State Electrochem.*, 2001, **5**, 36.
- [17] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **150**, 1.
- [18] G. Valette, *ibid.*, 1987, **230**, 189.
- [19] S. Trasatti, *ibid.*, 1992, **329**, 237.
- [20] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 2317.
- [21] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **172**, 27.
- [22] V. Russier, *These*, Paris, 1986.
- [23] T. Vitanov, A. Popov, *Elektrokhimiya*, 1974, **10**, 1373.
- [24] B.N. Afanasjev, Ju. P. Akcłova, *Elektrokhimiya*, 1994, **30**, 1357.
- [25] T. Vitanov, A. Popov, *Elektrokhimiya*, 1976, **12**, 319.

- [26] M. Jurkiewicz-Herbich, M. Miłkowska, R. Słojkowska, *Colloids and Surfaces A*, 2002, **197**, 235.
- [27] A. Popov, O. Velez, T. Vitanov, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **256**, 405.
- [28] L.M. Doubova, A. De Battisti, S. Daolio, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **500**, 134.
- [29] J. Lipkowski, Van Houg, C.N. Hinnen, R. Parsosns, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 143, **1983**, 375.
- [30] G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **122**, 285.
- [31] T. Vitanov, A. Popov, E. S. Sevastyanov, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **142**, 289.
- [32] F. Veggini, S. Trasatti, L. M. Doubova, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **378**, 125.
- [33] G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **138**, 37.
- [34] G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **224**, 285.
- [35] A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **386**, 1.
- [36] K. Lust, M. Vaartanou, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **532**, 303.
- [37] R. Naneva, D. Dimitrov, O. Popov, T. Vitanov, V. Bostonov, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **362**, 281.
- [38] S. Smoliński, P. Zelenay, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **442**, 41.
- [39] S. Smoliński, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **463**, 1.
- [40] A. Ignaczak, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **495**, 160.
- [41] L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **238**, 333.
- [42] L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **296**, 171.
- [43] L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **307**, 241.
- [44] L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **322**, 357.
- [45] D.F. Yang, L. Stolberg, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **329**, 259.
- [46] P. Hebert, A. Le Rille, W.Q. Zeng, A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **447**, 5.
- [47] A.G. Brolo, D.E. Irish, J. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3906.
- [48] N. Nanbu, F. Kitama, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **470**, 136.
- [49] J. Lipkowski, L. Stolberg [w:] *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, J. Lipkowski, P.N. Ross (red.), rozdz. 4, VCH Publishers Inc., 1992.
- [50] A. Hamelin, S. Morin, J. Richer, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **272**, 241.
- [51] A. Hamelin, S. Morin, J. Richer, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **285**, 249.
- [52] A. Hamelin, S. Morin, J. Richer, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **304**, 195.
- [53] S. Morin, *M. Sc. Thesis*, University of Guelph, 1991.
- [54] J.W. Schultze, D. Rolle, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **552**, 63.
- [55] E. Lust, A. Janes, P. Miidla, K. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **425**, 25.
- [56] D. Rolle, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **229**, 141.
- [57] L.M. Doubova, S. Valcher, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **376**, 73.
- [58] M.L. Foresti, M. Innocenti, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **376**, 85.
- [59] E. Dutkiewicz, P. Skołodą, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **240**, 291.
- [60] E. Dutkiewicz, P. Skołodą, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **248**, 209.
- [61] J. Richer, *J. Lipkowski, Langmuir*, 1986, **2**, 630.
- [62] J. Richer, *J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem.*, 1988, **251**, 217.
- [63] F.G. Will, C.A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 1960, **64**, 258.
- [64] J. Clavilier, *Flame Annealing and Cleaning Technique*, s. 231 [w:] *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, A. Więckowski (red.), Marcel Dekker Inc., New York 1999.
- [65] B.E. Conway, *Electrochemical Processes Involving H Adsorbed at Metal Electrode Surfaces*, s. 131, *ibid.*
- [66] D.A. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **35**, 209.
- [67] P.N. Ross, *J. Chim. Phys.*, 1991, **88**, 1353.
- [68] R.M. Cervino, W.E. Triaca, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **35**, 209.
- [69] S. Smoliński, J. Sobkowski, *Pol. J. Chem.*, 2001, **75**, 1493.

- [70] D.M. Kolb [w:] *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, H. Gerischer, C.W. Tobias (red.), tom 11, s. 125, Wiley, New York 1978.
- [71] K. Juttner, W.J. Lorenz, *Z. phys. Chem. NF*, 1980, **122**, 163.
- [72] E. Hererro, K. Franaszczuk, A. Więckowski, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5074.
- [73] M.E. Gamboa-Aldeco, E. Hererro, P. Zelenay, A. Więckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **348**, 451.
- [74] E.K. Krauskopf, A. Więckowski, [w:] *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, J. I ipkowski, P.N. Ross (red.), rozdz. 3, VCH Publisher Inc., 1992.
- [75] W. Chrzanowski, *Badania mechanizmu reakcji elektrotleniania metanolu na elektrodach platynowych i platynowo-rutenowych z uwzględnieniem krytalograficznej orientacji powierzchni elektrod*, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej Nr 47, Gdańsk 2000.
- [76] S.G. Sun, Y.Y. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **467**, 121.
- [77] Y.Y. Yang, S.G. Sun, Y.J. Gu, Z.Y. Zhou, C.H. Zhen, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 4339.
- [78] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Surf. Sci.*, 1995, **335**, 258.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 lutego 2004

**O ZJAWISKU *SPIN-CROSSOVER*.
POLIMERYCZNE KOMPLEKSY Fe(II)
Z POCHODNYMI 1,2,4-TRIAZOLU**

ON SPIN-CROSSOVER PHENOMENA.
POLYMERIC COMPLEXES OF IRON(II)
WITH 1,2,4-TRIAZOLE DERIVATIVES

Piotr Połomka

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

Abstract

Wstęp

1. O zjawisku *spin-crossover*

1.1. Wprowadzenie

1.2. Najczęściej stosowane techniki śledzenia przemiany SCO

1.3. Kryteria zastosowań związków SCO

2. 1,2,4-Triazole jako ligandy „kooperatywne”

2.1. Krótko o 1,2,4-triazolach

2.2. Polimery kooperatywne

Podsumowanie

Pismienictwo cytowane



Dr Piotr Połomka jest asystentem w Zakładzie Podstaw Chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Pracuje w Zespole Struktury i Dynamiki Związków Koordynacyjnych kierowanym przez Dr hab. Mikołaja F. Rudolfa. Prowadzone przez niego badania dotyczą syntezy i właściwości związków koordynacyjnych metali bloku 3d z ligandami należącymi do grupy azoli. Szczególną uwagę poświęca badaniu kompleksów Fe(II) wykazujących zjawisko *spin-crossover*. Ze względu na szerokie możliwości zastosowań materiałów tego typu, pracę

badawczą koncentruje na określeniu czynników kontrolujących parametry przemiany spinowej.

ABSTRACT

This paper is a short review of a spin-crossover phenomenon in complexes of iron(II). This phenomenon is related to the thermally induced transition between a diamagnetic low spin ground state (LS or $S = 0$) and the excited paramagnetic high spin state (HS or $S = 2$). Numerous compounds switch from a stable electronic state to another state in a reversible and detectable fashion in response to an appropriate and controllable external perturbation. This transition is accompanied by a strong thermochromism between rose and white colors. In certain cases, a hysteresis effect is accompanying this transition, which confers a memory effect to the system. The potential applications of spin transition (ST) molecular materials in the field of display and data processing has led to intensive studies of this phenomenon in the last ten years. For this purpose the compounds need to show a large thermal hysteresis, with the middle of the hysteresis loop falling as close as possible to room temperature. To achieve this goal iron(II) ST molecular materials are designed and synthesized as polymers in order to increase intermolecular interactions. In this paper some polymers based on 1,2,4-triazole derivatives are described because of their bridging nature leading to a strong cooperativity. The influence of various parameters, namely type of counter ion, R substituent in 4- position in the triazole ring, number of noncoordinated lattice water molecules, on the structure and ST regime of Fe(II)-1,2,4-triazole polymers is depicted. Some of the compounds presented might be of potential use as the electronic displays or switches.

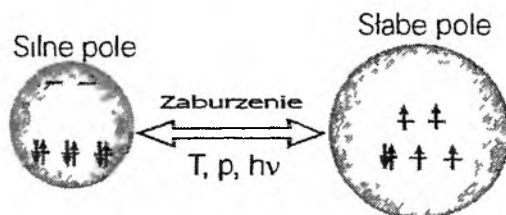
WSTĘP

Badania nad zjawiskiem krzyżowania się elektronowych stanów spinowych (*spin-crossover*, SCO) w niektórych związkach kompleksowych metali przejściowych, prowadzone już od prawie siedemdziesięciu lat [1–2] przeżywają ostatnio burzliwy rozwój. Związany jest on z odkryciem materiałów wykazujących zdolność do zmiany barwy podczas przemiany spinowej (ST) [3]. Właściwości te stwarzają potencjalne możliwości zastosowania odpowiednich układów jako urządzeń elektroniki molekularnej [4] (przełączniki molekularne, urządzenia wyświetlające, a nawet elementy pamięci).

1. O ZJAWISKU *SPIN-CROSSOVER*

1.1. WPROWADZENIE

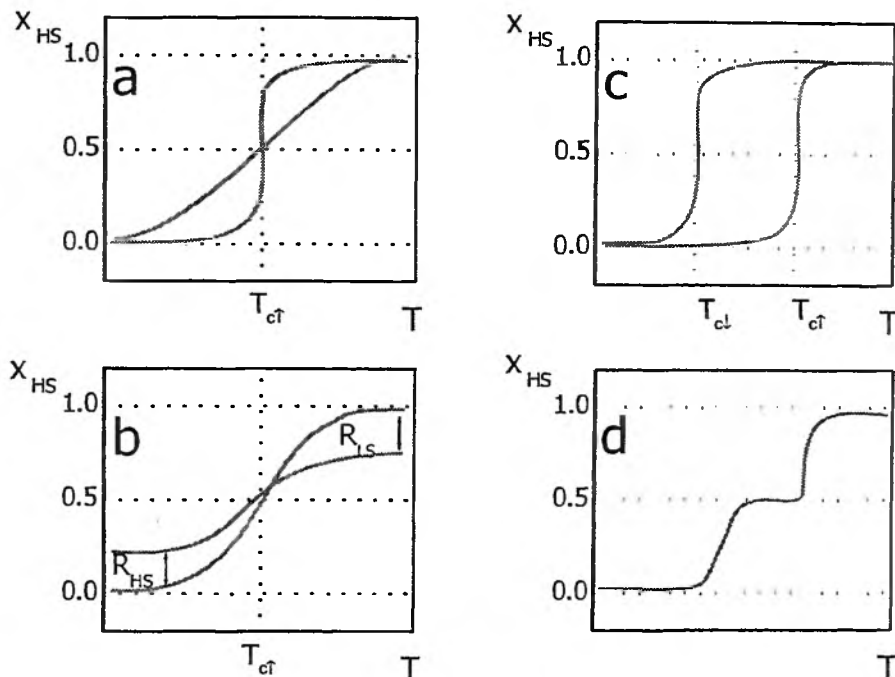
Oktaedrycznie skoordynowane jony metali przejściowych o konfiguracji elektronowej d^4 – d^7 mogą istnieć w dwóch różnych formach: niskospinowej (LS – *low spin*) i wysokospinowej (HS – *high spin*). Stabilizacja jednej lub drugiej zależy, w pierwszym przybliżeniu, od siły pola ligandów i średniej energii sparowania elektronów. Jeśli wielkości te są porównywalne (ich różnica jest rzędu $k_B T$), to obie formy mogą ze sobą współistnieć. Ponadto układ można przeprowadzić z jednej formy w drugą poprzez przyłożenie zaburzenia zewnętrznego (temperatura, ciśnienie, światło) (Rys.1).



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie konfiguracji LS i HS dla Fe(II) w polu o symetrii oktaedrycznej

Szczególnie intensywnie badanymi układami SCO są związki kompleksowe żelaza(II) [5]. Stany diamagnetyczny (LS) i paramagnetyczny (HS) charakteryzują się sumarycznym spinem równym odpowiednio $S = 0$ i $S = 2$. SCO ma naturę molekularną, ale temperaturowa zależność ułamka molowego molekuł znajdujących się w stanie wysokospinowym $x_{HS} = f(T)$ silnie zależy od oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Kiedy ich wielkość przekracza pewną wartość, mówimy o kooperatywności, co oznacza zaangażowanie w proces całej sieci krystalicznej. W takim przypadku mamy już do czynienia z przejściami spinowymi. Termicznie indu-

kowane przejście spinowe między stanami LS i HS może nie tylko być ostre (zachodzić w wąskim przedziale temperatur), lecz także charakteryzować się efektem histerezy. W takim przypadku temperatura przejścia $T_{c\uparrow}$ ($T = f(x_{HS}=0,5)$) w cyklu grzania jest wyższa niż temperatura $T_{c\downarrow}$ w cyklu chłodzenia, a w zakresie temperatur pomiędzy tymi wartościami można obserwować bistabilność związku SCO. Wtedy obecność układu w danym stanie spinowym (LS bądź HS) zależy od jego historii, a zatem jest informacją przez niego pamiętaną.



Rysunek 2. Przebiegi zależności temperaturowej ułamka molowego frakcji wysokospinowej $x_{HS} = f(T)$

W ciałach stałych z powodu oddziaływań kooperatywnych dalekiego zasięgu obserwuje się różne zależności $x_{HS}(T)$. Ich charakterystyczne przebiegi pozwalają zakwalifikować przejścia spinowe do kilku typów (Rys. 2):

a) Ostre, w których przejście spinowe zachodzi w zakresie kilku kelwinów ($< 10K$) lub łagodne, zachodzące w szerokim zakresie temperatur (Rys. 2a).

b) Niekompletne, w których nie obserwuje się pełnej konwersji jednej fazy do drugiej (cechujące się występowaniem resztkowego para/diamagnetyzmu $R_{HS/LS}$) (Rys. 2b) Przejścia niekompletne mogą być ostre, łagodne, a także zachodzić z efektem histerezy.

c) Z efektem histerezy, ($T_{c\uparrow} > T_{c\downarrow}$) (Rys. 2c).

d) Dwustopniowe (łagodne lub ostre), w których można wyróżnić dwa etapy z widocznym plateau na krzywej $x_{HS}(T)$ (Rys. 2d).

1.2. NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANE TECHNIKI ŚLEDZENIA PRZEMIANY SCO

Pomiary podatności magnetycznej

Zmiennotemperaturowe pomiary podatności magnetycznej pozwalają na wygodne i bardzo szybkie śledzenie przejść spinowych. Zmianie stanu podstawowego jonu żelaza(II) towarzyszy zmiana wartości iloczynu $\chi_M T$ z charakterystycznej dla stanu wysokospinowego wartości 3,2–3,5 [cm³Kmol⁻¹] do, w przypadku kompletnych przemian spinowych, wartości 0–0,20 [cm³Kmol⁻¹] odpowiadającej formie niskospinowej. Aby w pełni scharakteryzować przebieg ST wyznacza się następujące parametry:

ułamek molowy formy wysokospinowej:

$$x_{\text{HS}}(T) = \frac{\chi_M T - (\chi_M T)_{\text{LS}}}{(\chi_M T)_{\text{HS}} - (\chi_M T)_{\text{LS}}} \quad (1)$$

temperaturę przejścia spinowego:

$$T_C = f(x_{\text{HS}} = 0,5) \quad (2)$$

szerokość pętli histerezy:

$$\Delta T_C = T_{C\uparrow} - T_{C\downarrow} \quad (3)$$

ostrość przemiany:

$$\Delta T_{80} = T(x_{\text{HS}} = 0,9) - T(x_{\text{HS}} = 0,1) \quad (4)$$

Spektroskopia Mössbauera

Spektroskopia Mössbauera związków koordynacyjnych żelaza(II) umożliwia określenie symetrii chromoforu, stanu spinowego metalu oraz charakteru wiązania chemicznego, w którym ten metal bierze udział. Dzięki temu jest doskonałym narzędziem do jednoczesnego śledzenia obu form spinowych, pozwalającym na wyliczenie ilościowego udziału każdej z nich. Ponadto metoda ta zapewnia możliwość śledzenia procesów niemagnetycznych, którym towarzyszą zmiany najbliższego otoczenia jonu Fe(II). Technika ta potrafi także rozróżnić nierównoważne centra żelaza(II) o identycznym stanie spinowym. Kolejną zaletą jest możliwość jakościowej oceny materiału. Dotyczy to szczególnie obecności zanieczyszczeń układów Fe(II) domieszkami związków Fe(III) powstałych w wyniku częściowego utlenienia. Należy jednak zwrócić uwagę, że pomiar wykonany tylko w jednej temperaturze

rzc nie rozstrzyga, czy mamy do czynienia ze związkiem niskospinowym Fe(II) czy wysokospinowym Fe(III). Ułamek x_{HS} wyznacza się najczęściej z przybliżenia [5, 6]:

$$x_{HS} = \frac{A_{HS}}{A_{HS} + A_{LS}}$$

gdzie $A_{LS,HS}$ oznacza powierzchnię składowej widma Mössbauera.

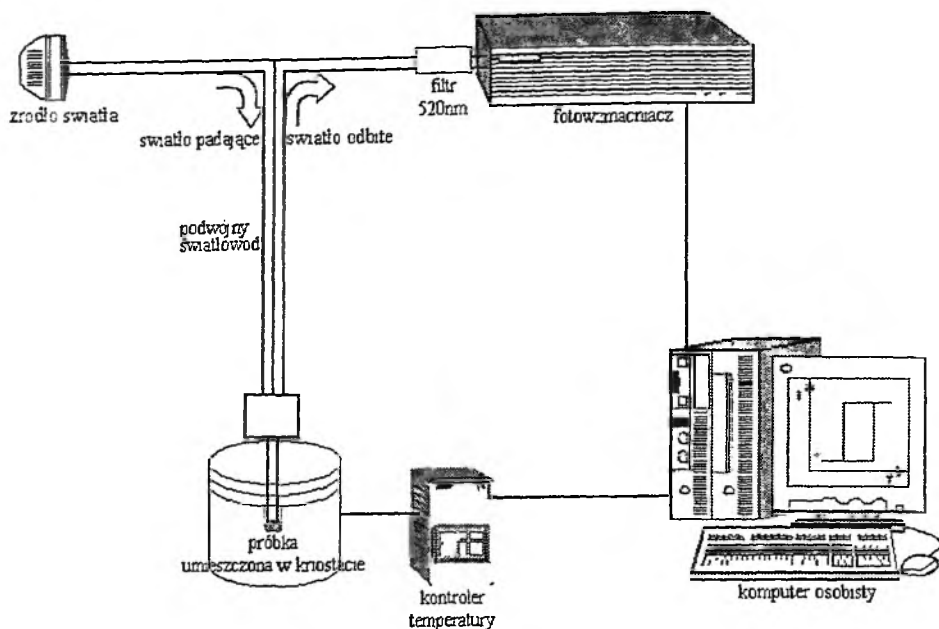
Otrzymywana na ogół bardzo dobra zgodność w wynikami uzyskanymi z innych metod pomiarowych pozwala uznać to przybliżenie za dobre.

Technika różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

Technika kalorymetryczna DSC pozwala na ilościowe oszacowanie parametrów termodynamicznych przemiany spinowej. Stanowi ona bardzo szybkie narzędzie pozwalające na wyznaczenie przybliżonej wartości efektów cieplnych towarzyszących przejściu SCO oraz temperatury T_C tego przejścia. Metoda ta dostrzega inne, niemagnetyczne przemiany zachodzące poza obszarem przejścia spinowego. Niewątpliwą jej zaletą jest fakt, że do wykonania pomiaru wystarcza niewielka ilość próbki (kilka mg).

Metoda detekcji optycznej przejść spinowych [3, 7]

Wyraźny termochromizm towarzyszący przejściom spinowym umożliwia śledzenie ich na drodze optycznej przy użyciu prostej, aczkolwiek bardzo przydatnej aparatury, specjalnie skonstruowanej do tego celu (Rys. 3) Do naczynka pomiarowego zawierającego ok. 50 mg próbki wprowadzona jest końcówka światłowodu (źródłem światła białego jest lampa QTH Oriol 77500 o mocy 100W), a całość umieszczona w kriostacie. Do ogrzewania próbki używa się stopu oporowego (konstantanu), a zmiana temperatury odbywa się z ustaloną prędkością (zazwyczaj 1 lub 2 K/min), co kontroluje regulator PID sprzężony z czujnikiem oporowym Fe-Rh (Oxford Instruments). Fotowzmacniacz wyposażony w filtr interferencyjny 520 nm zamienia odbite światło na prąd elektryczny, którego natężenie zależy od aktualnego koloru próbki. Maksymalną absorpcję światła obserwuje się przy ok. 520 nm, gdy związek znajduje się w stanie niskospinowym LS (kolor różowy), minimalną w stanie wysokospinowym HS (kolor biały). Zatem natężenie prądu jest prawie zerowe dla koloru różowego i maksymalne dla białego. Kontrolę procesu i zapis danych umożliwiają użycie interfejsu RS232. Dane konwertuje i normalizuje się do postaci ułamka molowego formy wysokospinowej x_{HS} , identycznej z otrzymanymi z innych metod pomiarowych.

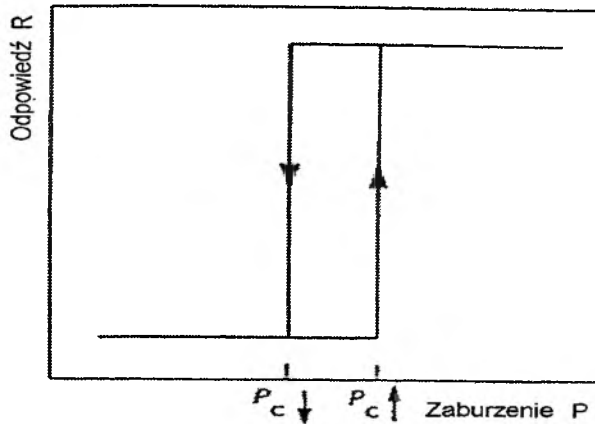


Rysunek 3 Aparatura stosowana do optycznej detekcji przejść spinowych, którym towarzyszy termochromizm

1.3. KRYTERIA ZASTOSOWAŃ ZWIĄZKÓW SCO

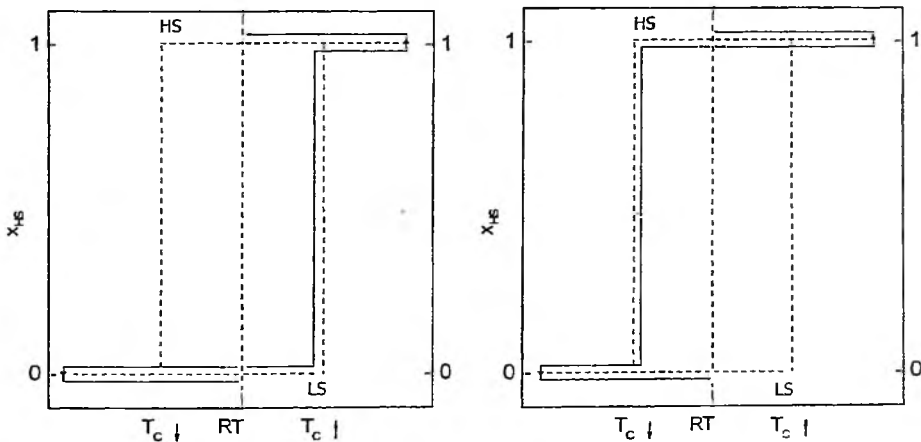
Badania zjawiska SCO nie ograniczają się tylko do śledzenia właściwości układów na poziomie molekularnym, bowiem kooperatywność rozszerza je na makroskalę, co stanowi znakomity przykład połączenia nauki z technologią. Znajduje to potwierdzenie we wzrastającym zainteresowaniu przemysłu w tym obszarze [8]. Oczywiście jest, że równoległe z rozwojem nowych metod syntezy związków posiadających określone właściwości SCO, muszą być prowadzone podstawowe badania naukowe, polegające przede wszystkim na śledzeniu odpowiedzi tych układów na zewnętrzne zaburzenia takie jak ciśnienie, temperatura, światło, pole magnetyczne czy elektryczne.

Aby zespoły molekuł mogły mieć zastosowanie jako materiały elektroniki molekularnej (przełączniki, wyświetlacze, pamięci) muszą charakteryzować się możliwością istnienia w co najmniej dwóch różnych, stabilnych stanach elektronowych przy niezmiennych parametrach zewnętrznych układu. Właściwość tę określa się jako bistabilność molekularną. Z pojęciem tym w sposób oczywisty wiąże się zjawisko histerezy. Ewolucja od jednego trwałego do innego trwałego stanu elektronowego odbywa się po nałożeniu na układ odpowiedniego, kontrolowanego zaburzenia P , w sposób odwracalny i umożliwiający śledzenie odpowiedzi układu R [7]. Parametrem zaburzającym może być temperatura, ciśnienie lub światło, a odpowiedzią R zmiana barwy lub właściwości magnetycznych układu. Przypadek idealnego okna bistabilności ilustruje rysunek 4.



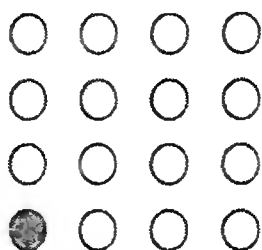
Rysunek 4. Zależność $R(P)$ dla układu cchującego się bistabilnością (widoczna jest nieodzowna w tym przypadku pętla histerczy o szerokości $\Delta P = P_{c\uparrow} - P_{c\downarrow}$)

Wynika z niego, że istnieje możliwość zdefiniowania dwóch wartości zaburzenia $P_{c\uparrow}$ i $P_{c\downarrow}$, którym odpowiadają przejścia między stanami układu. Dla dowolnej wartości $P_{c\uparrow} < P < P_{c\downarrow}$ możliwe jest współistnienie dwóch trwałych stanów 0 i 1. Jeśli stany te są fizycznie rozróżnialne, materiał w tym przedziale „pamięta swoją historię”. Wynikającą z tego faktu możliwość adresowania i zapisania w układzie SCO informacji binarnej odczytywalnej w obszarze bistabilności przedstawiono na rysunku 5.

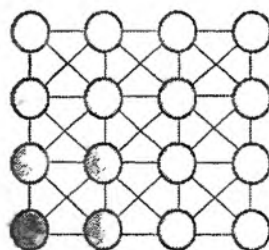


Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie odpowiedzi (stan spinowy) układu SCO na zaburzenie (temperatura). Sekwencja zaburzeń $+\Delta T, -\Delta T$ (gdzie $\Delta T > T_{c\uparrow} - T_{c\downarrow}$) nałożona na układ znajdujący się w temperaturze pokojowej prowadzi do stanu HS niezależnie od stanu początkowego układu. Z kolei wynikiem operacji $-\Delta T, +\Delta T$ jest stan niskospinowy. Dzięki łatwej rozróżnialności obu stanów możliwe jest adresowanie termiczne

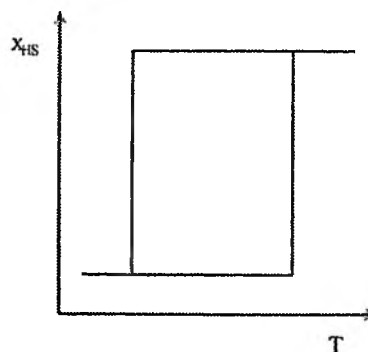
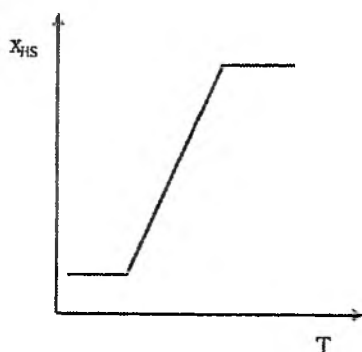
Materiał SCO użyty do konstrukcji urządzeń elektroniki molekularnej powinien spełniać kilka zasadniczych kryteriów. Przede wszystkim powinien cechować się ostrymi przejściami spinowymi (zarówno w cyklu grzania jak i chłodzenia), którym towarzyszyłaby szeroka pętla histerezy termicznej z obszarem bistabilności pomiędzy temperaturami $T_{C\uparrow}$ a $T_{C\downarrow}$. Dla zastosowań temperatura przejścia spinowego musi być bliska temperaturze pokojowej (RT); idealna sytuacja jest wtedy, gdy RT leży w środku pętli histerezy termicznej. Zaznaczyć należy, że pętla ta powinna być szeroka na tyle, by niewielkie zmiany temperatury otoczenia nie wpływały na pracę urządzenia i jednocześnie nie za szeroka, by adresowanie nie wymagało zbyt wysokich nakładów energetycznych. Histereza o szerokości ok. 50K wydaje się rozsądnym kompromisem. Ponadto oba stany spinowe powinny być łatwo rozróżnialne; dzieje się tak wówczas, gdy przejściu spinowemu towarzyszy termochromizm. Wreszcie układ powinien być fizycznie i chemicznie stabilny, tzn. nie powinien wykazywać zmiany własności w czasie i nie powinien ulegać rozkładowi.



układ jednorodzeniowy
mała kooperatywność
brak histerezy



polimer
duża kooperatywność
szeroka histereza

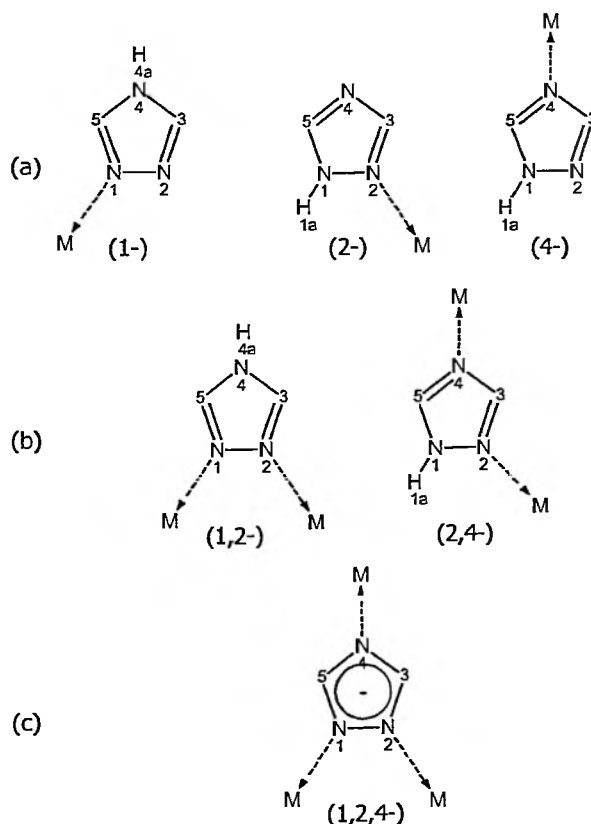


Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie kooperatywności przejść spinowych w układach: monomerycznym (z lewej) i polimerycznym (z prawej)

W układach jednordzeniowych (monomerycznych), w których centra SCO są izolowane generalnie obserwuje się bardzo słabe oddziaływania międzymolekularne, co sprawia, że nie spełniają one wymogów stawianych materiałom elektroniki molekularnej. Najsilniejsze oddziaływania pomiędzy centrami uzyskuje się poprzez połączenie ich wiązaniami kowalencyjnymi w polimery koordynacyjne, dzięki czemu obserwuje się wzrost kooperatywności przemiany spinowej (Rys. 6). Ligandami, które znakomicie się do tego nadają są 1,2,4-triazol i jego pochodne.

2. 1,2,4-TRIAZOLE JAKO LIGANDY „KOOPERATYWNE”

2.1. KRÓTKO O 1,2,4-TRIAZOLACH



Rysunek 7. Sposoby koordynacji 1,2,4-triazoli: (a) monodentny, (b) bidentny, (c) tridentny

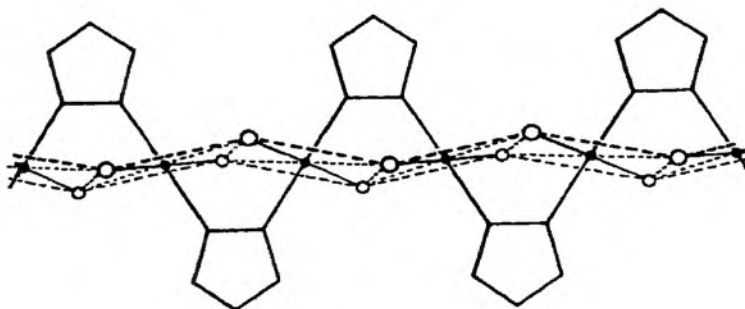
1,2,4-Triazole należą do grupy azoli, aromatycznych pięciocłonowych związków heterocyklicznych, zawierających przynajmniej jeden atom azotu w pierście-

niu. Do grupy tej należą także pirole, pirazole, imidazole, 1,2,3-triazole, tetrazole, oksazole, oksadiazole i tiazole. Nazwa „triazol” została po raz pierwszy użyta przez Bładina, który opisał pochodne tego związku już w 1885 [9, 10]. Ważną właściwością 1,2,4-triazolu jest duża polarność, która umożliwiając zarówno protonację, jak i deprotonację jego molekuł, nadaje im amfoteryczny charakter. 1,2,4-triazole i ich 3,(5)-(di)-podstawione pochodne występują jako trzy tautomery. Dwa z nich są tożsame, jeśli podstawniki w pozycjach 3 i 5 pierścienia triazolowego są identyczne. Konsekwencją zjawisk tautomerii i deprotonacji jest możliwość różnych sposobów koordynacji 1,2,4-triazoli do jonów metali (Rys. 7).

Geometrię związków kompleksowych 1,2,4-triazoli można kontrolować poprzez wprowadzenie jednego lub więcej podstawników do pierścienia, co „zmusza” molekułę do koordynacji w pewien zaplanowany sposób.

2.2. POLIMERY KOOPERATYWNE

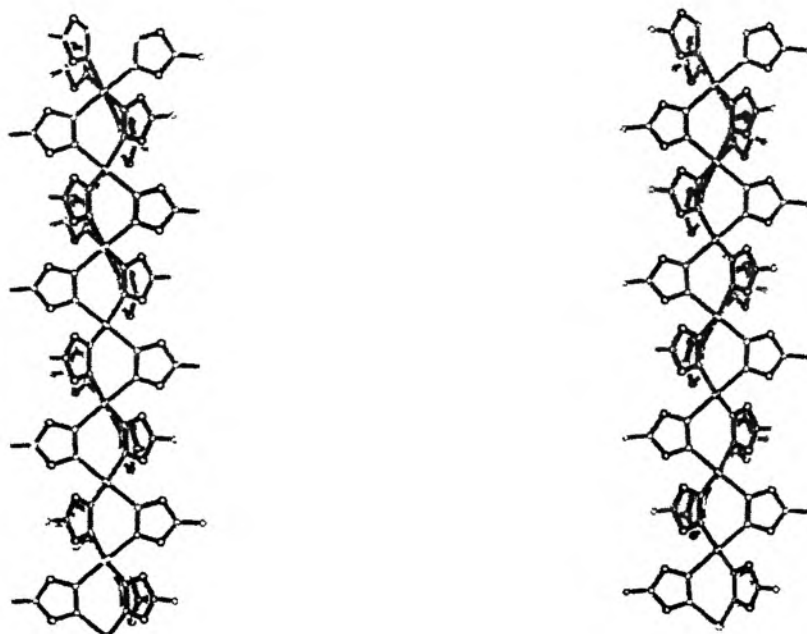
Wybór 1,2,4-triazoli jako ligandów „kooperatywnych” jest nieprzypadkowy. Już w 1962 roku Jarvis [11] otrzymał $[\text{CuCl}_2(\text{Htrz})]$ – polimeryczny łańcuch, w którym jony Cu^{2+} były potrójnie mostkowane: przez 1,2,4-triazol (Htrz) koordynujący w pozycjach 1,2- oraz dwa jony chlorkowe (Rys. 8). Badania właściwości magnetycznych tego układu wykazały, że pomiędzy jonami $\text{Cu}(\text{II})$ zachodzi wymiana antyferromagnetyczna [12].



Rysunek 8. Fragment polimeru łańcuchowego $[\text{CuCl}_2(\text{Htrz})]$

W 1976, w laboratorium w Leiden, Haasnoot, Groeneveld i Engelfriet [13–21] rozpoczęli intensywne badania chemii koordynacyjnej 1,2,4-triazoli, skupiając swoje zainteresowania na syntezie i badaniu właściwości ich związków kompleksowych z pierwiastkami bloku 3d. Zastosowanie tiocyjanianu NCS^- zamiast Cl^- zaowocowało otrzymaniem serii związków typu $[\text{M}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2]$, gdzie $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, tworzących dwuwymiarowe sieci, w których każdy jon metalu połączony jest z czterema sąsiadami poprzez mostki triazolowe (koordynacja 2,4). Odległość pomiędzy poszczególnymi warstwami determinują aksjalnie N-skoordyno-

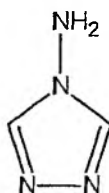
wane jony tiocyjanianowe, tworząc z prostopadłą do warstw kąt 30° . Komunikacja pomiędzy sąsiadującymi warstwami odbywa się za pośrednictwem wiązań wodorowych S...H, bowiem atom wodoru znajdujący się w pozycji N1 pierścienia triazolowego jest zaangażowany w słabe wiązanie wodorowe z siarką. W przypadku układu $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2]$ podczas chłodzenia do 1,5K nie obserwuje się jednak przejścia spinowego. Rezygnacja z jonów tiocyjanianowych na rzecz trzeciej molekuly triazolu doprowadziła do otrzymania $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ [22] – pierwszego polimerycznego układu SCO. Liniowy polimer $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ jest niskospinowy w temperaturze pokojowej. Przemiana spinowa następuje dopiero w $T_{\text{CT}} = 385\text{K}$. Towarzyszy jej silny termochromizm (barwa próbki zmienia się z różowej na białą) i histereza termiczna znacznej szerokości $\Delta T_c = 40\text{K}$. Mimo, że 1/3 molekul liganda w $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ stanowi zdeprotonowany triazol, układ ten powstaje nawet w środowisku kwaśnym. Sugiyarto i Goodwin wykazali, że jest on izomorficzny z analogami manganowym, kobaltowym i cynkowym, a dalsze badania zaowocowały otrzymaniem układów z anionami PF_6^- i ClO_4^- [23]. Próby syntezy związku o składzie $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ kończyły się niepowodzeniem lub dawały rezultaty niepowtarzalne. W 1990 roku Larionov [24] stwierdził: „Z niewiadomych przyczyn synteza prowadziła do otrzymania różnych faz zawierających oprócz $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ jeszcze inne kompleksy”.



Rysunek 9. Struktura polimerycznego łańcucha typu $[\text{M}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Rysunek stereo

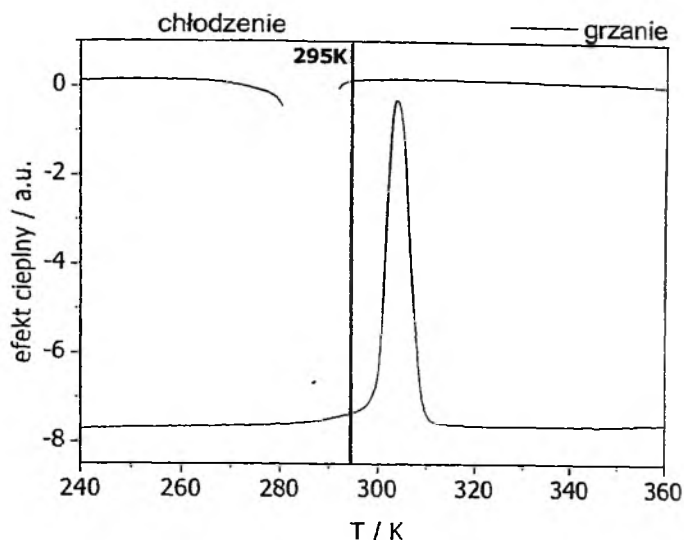
Aby zapobiec deprotonacji wprowadza się podstawnik R w pozycję 4 liganda. Faworyzuje to dodatkowo koordynację poprzez atomy N-1 i N-2 molekuly 1,2,4-triazolu. Powstają wówczas wielordzeniowe kompleksy typu $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w których centra metalu są połączone przez sprzężone ze sobą mostki triazolowe [25–29] (Rys. 9)

Te mikrokrystaliczne, czy wręcz amorficzne układy mogą mieć w temperaturze pokojowej, w zależności od stanu spinowego, w jakim się znajdują, białą lub różową barwę. Obserwowany termochromizm, a zwłaszcza ich jednowymiarowa architektura upodabniają je do wspomnianych kompleksów niepodstawionego triazolu, co pozwala spodziewać się również zbliżonej kooperatywności zjawiska SCO [8, 24, 30, 31]. I rzeczywiście obserwowane przejścia spinowe są ostre, a ich parametry zmieniają się, w zależności od rodzaju podstawnika R w pozycji 4 liganda, rodzaju anionu i obecności niekoordynujących cząsteczek wody w sieci krystalicznej kompleksu [32, 33]. Najbardziej znanym przedstawicielem tej grupy ligandów jest 4-amino-1,2,4H-triazol:



Schemat 1. 4-amino-1,2,4H-triazol (NH_2trz)

Po raz pierwszy do syntezy kompleksów użyli go chemicy z Nowosybirsk [34, 35]. Temperatura przemian spinowych w układach typu $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](A)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zmienia się, w zależności od rodzaju anionu A^- , w bardzo szerokich granicach: NO_3^- ($T_{c\uparrow} = 342\text{K}$, $T_{c\downarrow} = 310\text{K}$), ClO_4^- ($T_c = 210\text{K}$), BF_4^- ($T_{c\uparrow} = 335\text{K}$, $T_{c\downarrow} = 307\text{K}$), I^- ($T_{c\downarrow} = 260\text{K}$, $T_{c\uparrow} = 280\text{K}$) [24, 33]. Obserwowane przejścia są ostre i wykazują histerzę termiczną powtarzalną w wielu cyklach temperaturowych. Bez wątpienia bardzo ciekawym układem jest $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ [36]. Ulega on przemianie spinowej w temperaturze $T_{c\uparrow} = 300\text{K}$, a podczas chłodzenia w $T_{c\downarrow} = 290\text{K}$. Wyznaczona na podstawie tych wartości temperatura przejścia spinowego $T_{1/2} = (T_{c\downarrow} + T_{c\uparrow})/2$ jest dokładnie równa RT (Rys. 10). Obserwowana histerza nie przekracza szerokości $\Delta T_c = 10\text{K}$, jednak ze względu na bardzo dużą ostrość przemiany, możliwa staje się obserwacja bistabilności układu w temperaturze pokojowej. Potwierdza to prosty eksperyment: porównanie dwóch próbek związku $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ o różnej historii termicznej. Jedną z nich ogrzano do temperatury 320K, a drugą schłodzono do 260K, po czym obie pozostawiono w temperaturze pokojowej (295K). Po ok. 30 minutach sfotografowano obie próbki (Rys. 11). Obserwowane różnice barw potwierdziły bistabilność $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ w RT. Formy LS i HS są w tej temperaturze praktycznie nieograniczenie trwałe, dzięki czemu układ ten można traktować jako modelowy materiał pamięci molekularnej.



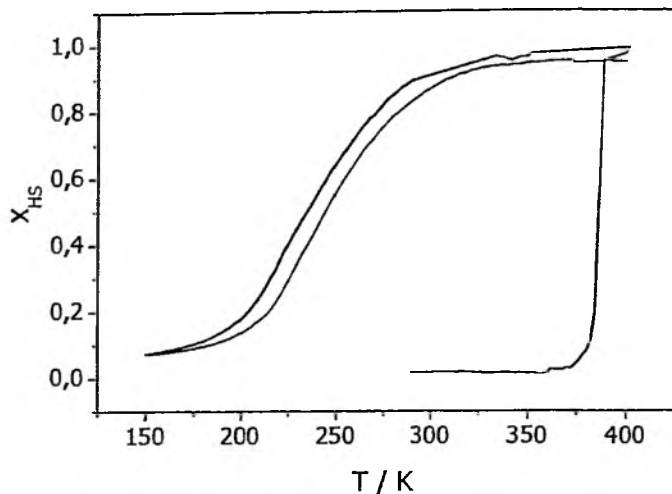
Rysunek 10 Przebieg przejścia spinowego w cyklu grzania i chłodzenia dla układu $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Pomiar DSC



Rysunek 11 Zdjęcie potwierdzające bistabilność kompleksu $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ w temperaturze pokojowej 22°C (295K)

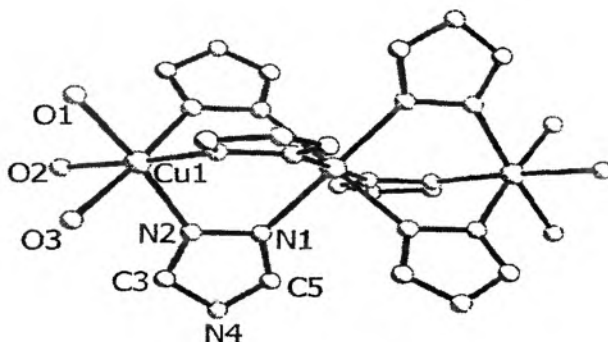
Niektóre przejścia spinowe są związane z przebiegającym procesem dehydratacji. Takie zachowanie obserwuje się np. prawie dla wszystkich hydratów typu $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie R = 2-hydroksyetyl, niezależnie od użytego anionu [37]. Właściwości SCO większości z nich można opisać następująco: obecność molekuł wody w sieci polimeru stabilizuje w RT stan niskospinowy. Podczas ogrzewania hydrat zaczyna tracić molekuły rozpuszczalnika, co powoduje destabilizację stanu LS i przejście układu do stanu wysokospinowego HS. Towarzyszy temu zmiana barwy – związek staje się biały. Zachowanie takie nazwano przejściem spinowym indukowanym dehydratacją [38] (DISC). Dla większości hydratów DISC zachodzi w przedziale temperatur 350–390K. Otrzymane bezwodne układy wysokospinowe są już innymi związkami. Obserwowane dla nich przejścia spinowe przebiegają w znacznie niższym zakresie temperatur (dla niektórych układów nawet poniżej tem-

peratury 77K), a pętle histerezy im towarzyszące mają szerokość kilkunastu kelwinów. Kontrastuje to z obserwowanymi przy pierwszych cyklach grzania i chłodzenia „pozornymi” (przejście LS→HS zachodzi dla innego związku, niż przejście HS→LS) pętlami o znacznej (do 200K) szerokości (Rys. 12).



Rysunek 12. Przebieg przejścia spinowego dla układu $[\text{Fe}(\text{OHcttrz})](\text{ctphSO}_3)_2 \times 1,5\text{H}_2\text{O}$ (gdzie $\text{OHcttrz} = 4\text{-(2'-hydroksyetylo)-1,2,4-triazol}$, $\text{ctphSO}_3 = 4\text{-ctylobenczo-1-sulfonian}$). Pierwsze przejście $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ indukowane jest dchhydratacją. Pomiar optyczny

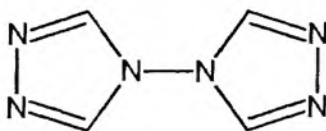
Ten sposób koordynacji triazoli, prowadzący do otrzymania polimerów o bardzo silnych właściwościach kooperatywnych, dominuje w ich chemii z żelazem(II). Rozmiar podstawnika R może jednak ograniczyć długość powstającego polimeru [39], wpływając dodatkowo na kompletność i ostrość przejścia spinowego. Użycie zbyt objętościowego podstawnika prowadzi może nawet do powstania trimerów [40]. Prowadząc syntezę w innym stosunku stechiometrycznym (dwa mole 4-podstawionego triazolu przypadają na jeden mol soli żelaza o niekoordynującym anionie), także bardzo często otrzymuje się układy trójrdzeniowe [41, 42]. W układach tego typu terminalne jony $\text{Fe}(\text{II})$ mają mieszane otoczenie (chromofor FeN_3O_3). Połączone są z trzema cząsteczkami wody oraz z trzema pierścieniami triazolowymi mostkującymi centralny jon $\text{Fe}(\text{II})$. Ten z kolei połączony jest wyłącznie z ligandami triazolowymi (chromofor FeN_6). Przypomina to układ heterordzeniowy o strukturze $\text{M}'\text{-M-M}'$ [43] (Rys. 13).



Rysunek 13. Motyw struktury układów trójrdzeniowych typu $[M_3(Rtrz)_6(H_2O)_6]A_6$ na przykładzie kompleksu miedzi(II). Podstawniki w pozycji 4-triazolu i atomy wodoru pominięto

Gdy miejsce jednej molekuly wody przy terminalnych atomach żelaza zajmuje monodentnie koordynujący triazol otrzymuje się chromofory FeN_4O_2 . Badania rentgenostrukturalne trimerów typu $[Fe_3(Rtrz)_6(H_2O)_6]A_6$ i $[Fe_3(Rtrz)_8(H_2O)_4]A_6$ powyżej i poniżej temperatury przemiany spinowej oraz temperaturowe pomiary widm Mössbauera wykazały, że przejście spinowe zachodzi tylko na środkowym atomie żelaza. We wszystkich badanych związkach stwierdzono małą kooperatywność efektu SCO, związaną z obecnością dwóch rodzajów jonów Fe(II) i brakiem oddziaływań pomiędzy aktywnymi centrami. Wynikiem tego był bardzo łagodny przebieg przemian spinowych i brak histerezy termicznej [44].

Bardzo interesującym ligandem jest 4,4'-bitriazol. Zaprojektowano go, aby uzyskać tetradentny typ koordynacji, nieznanym dotychczas w układach triazolowych.



Schemat 2. 4,4'-bitriazol (btrz)

Ligand ten łączy jednak jony metali tylko w pozycjach 1,1', dając jedno, dwu i trójwymiarowe struktury. Tioocyanian manganu tworzy z btrz w roztworze wodnym kompleks o składzie $[Mn(btrz)(H_2O)_2(NCS)_2]$, będący jednowymiarowym łańcuchem [45]. Inaczej wygląda kompleks żelaza(II)[46]: tu także 4,4'-bitriazol mostkuje jony Fe(II) przez atomy azotu N-1 i N-1', lecz pozycje aksjalne zajęte są przez rodanki, tworząc dwuwymiarowy polimer o wzorze $[Fe(btrz)_2(NCS)_2] \times H_2O$. Jest to pierwszy znany układ *crossover* z ligandami rodankowymi w pozycjach *trans* względem siebie [47]. Atomy azotu N-2 i N-2' bitriazolu są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych z cząsteczkami wody. Dzięki temu obserwuje się znaczną kooperatywność procesu pomiędzy warstwami, co objawia się bardzo ostrym przejściem i znaczną szerokością pętli histerezy ($T_{cl} = 123.5K$, $T_{cf} = 144.5K$, $\Delta T_c = 21K$).

Ze sproszkowanej fazy wysokospinowej łatwo jest usunąć molekuly wody. Po dehydratacji siła pola ligandów maleje, co powoduje, że układ traci własności *crossover*. Analog selenocyjanianowy tego układu, $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCSe})_2] \times \text{H}_2\text{O}$, wykazuje przemianę spinową w wyższej temperaturze ($T_c = 214\text{K}$).

Gdy dwa aniony NCS^- zastąpi się kolejną molekułą bitriazolu, a ładunek skompensuje niekoordynującymi anionami CF_3SO_3^- , otrzymuje się wysokospinowy w całym zakresie temperatur $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [48]. Z kolei jego analog nadchloranowy, $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ [49], cechuje się dwustopniowym przejściem spinowym, o $T_{c1} = 184\text{K}$ i $T_{c2} = 222\text{K}$, charakterystycznym dla obecności dwóch różnych centrów $\text{Fe}(\text{II})$. Różnice te przypisuje się niejednakowym oddziaływaniom tych centrów z jonami nadchloranowymi.

PODSUMOWANIE

Mimo iż w niniejszej pracy opisano wybrane właściwości tylko kilkunastu przedstawicieli polimerycznych związków koordynacyjnych żelaza z 1,2,4-triazolami, łatwo zauważyć jak wielka różnorodność strukturalna je cechuje [50]. Jest ona m.in. wynikiem kilku różnych możliwości koordynacji molekuł triazoli.

Poszukiwania nowych układów SCO oraz badanie czynników kontrolujących przemianę spinową mają głównie na celu otrzymanie związków kompleksowych o pożądanym właściwościach termicznych i optycznych w pobliżu temperatury pokojowej. Cel ten można osiągnąć poprzez połączenie centrów *crossover* wiązaniami kowalencyjnymi za pomocą ligandów mostkujących. Wśród 1,2,4-triazoli najlepiej nadają się do tego ich podstawione w pozycji 4 pochodne. Umożliwia to powstanie polimerów koordynacyjnych o bardzo silnych właściwościach kooperatywnych [51, 52], dla których obserwuje się najczęściej ostre przejścia spinowe ($\Delta T_{\text{SD}} = 5\text{--}15\text{K}$) i szerokie pętle histerezy termicznej ($\Delta T_c = 10\text{--}20\text{K}$). Dodatkowo, użycie do konstrukcji układów SCO różnych anionów oraz kontrolowana obecność molekuł wody w sieciach kompleksów pozwalają na wygodne sterowanie parametrami przemiany spinowej. Stwarza to możliwość przesunięcia wartości T_c przejść spinowych w pobliże temperatury pokojowej. Związki należące do tej rodziny mogą zatem służyć jako modelowe materiały elektroniki molekularnej. Współpraca grupy naukowców z Bordeaux z dwoma przedsiębiorstwami: France Telecom i Philips, zwieńczona konstrukcją prototypowego wyświetlacza pracującego w temperaturze pokojowej, potwierdziła realne możliwości zastosowań tych związków.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] L. Cambi, A. Cagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei, 1931, **13**, 809.
- [2] L. Cambi, L. Szegő, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1931, **64**, 2591.
- [3] O. Kahn, Bulletin De L'Union Des Physiciens, 1997, **91**, 1695.

- [4] C. Jay, F. Groliere, O. Kahn, J. Kröber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **234**, 255.
- [5] P. Gülich, *Struct. Bonding*, 1981, **44**, 83.
- [6] Z. Yu, G. Schmitt, S. Hofmann, H. Spiering, Y. F. Hia, P. Gülich, *Hyp. Interact.*, 1994, **93**, 1459.
- [7] O. Kahn, *Chemtronics*, 1988, **6**, 140.
- [8] O. Kahn, *Chemistry in Britain*, 1999, **2**, 24.
- [9] J.A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1885, **18**, 1544.
- [10] J.A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1886, **19**, 2598.
- [11] J.A.J. Jarvis, *Acta. Cryst.*, 1962, **15**, 964.
- [12] M. Inoue, M. Kubi, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **21**, 1.
- [13] J.G. Haasnoot, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.*, 1977, **32B**, 533.
- [14] D.W. Engelfriet, W den Brinker, G.C. Verschoor, S. Gorter, *Acta. Cryst.*, 1979, **B35**, 2922.
- [15] D.W. Engelfriet, G.C. Verschoor, *Acta. Cryst.*, 1981, **B37**, 237.
- [16] D.W. Engelfriet, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch.*, 1978, **33A**, 848.
- [17] D.W. Engelfriet, W.L. Groeneveld, G.M. Nap, *Z. Naturforsch.*, 1980, **35A**, 1382.
- [18] D.W. Engelfriet, W.L. Groeneveld, H.A. Groenendijk, J.J. Smit, G.M. Nap, *Z. Naturforsch.*, 1980, **35A**, 115.
- [19] D.W. Engelfriet, W.L. Groeneveld, G.M. Nap, *Z. Naturforsch.*, 1980, **35A**, 852.
- [20] D.W. Engelfriet, W.L. Groeneveld, G.M. Nap, *Z. Naturforsch.*, 1980, **35A**, 1387.
- [21] D.W. Engelfriet, *Praca Doktorska*, Uniwersytet w Leiden, Holandia, 1980.
- [22] J. Kröber, J. Audiere, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J.G. Haasnoot, F. Gloriere, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonther-Vassal, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1404.
- [23] K.H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 1994, **47**, 263.
- [24] L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim.*, 1990, **16**, 654.
- [25] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Matter.*, 1995, **7**, 1833.
- [26] Y. Garcia, P.J. Van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G.L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalovicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6357.
- [27] T. Yokoyama, Y. Murakami, M. Kiguch, T. Komatsu, N. Kojima, *Phys. Rev. B.*, 1998, **58**, 14238.
- [28] K. Drabent, Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, 2001, 1254.
- [29] P. Połomka, M. F. Rudolf, Z. Ciunik, rezultaty niepublikowane.
- [30] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science*, 1998, **279**, 44.
- [31] V.A. Varnek, L.G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.*, 1995, **34**, 105.
- [32] L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, W.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim.*, 1990, **5**, 654.
- [33] L.G. Lavrenova, N.G. Yudina, V.I. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1333.
- [34] L.G. Lavrenova, S.V. Larionov, Z.A. Garkina, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1979, **5**, 88.
- [35] L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim.*, 1986, **12**, 207.
- [36] R. Bronisz, K. Drabent, P. Połomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME 95*, 1996, **50**, 11.
- [37] P. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2069.
- [38] O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, *Molecule-Based Magnetic Materials, Symposium Series*, 1996, **644**, 298.
- [39] M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 6029.
- [40] E. Codjovi, rezultaty niepublikowane, 1999.

- [41] G. Vos, R.A. Le Febre, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1682.
- [42] G. Vos, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, A.M. Van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2905.
- [43] P. Połomka, *Praca Doktorska*, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 2003.
- [44] M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 6029.
- [45] M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Gazz. Chim. Ital.*, 1994, **124**, 509.
- [46] W. Vreugdenhil, S. Gorter, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron*, 1985, **4**, 1769.
- [47] W. Vreugdenhil, W.J.H. Van Diemen, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, 1990, **24**, 2971.
- [48] W. Vreugdenhil, *Praca Doktorska*, Uniwersytet w Leiden, Holandia, 1987.
- [49] Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4663.
- [50] J.G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **200-202**, 131.
- [51] J. Linares, H. Spiering, F. Varret, *Eur. J. Phys. B*, 1999, **10**, 271.
- [52] K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering, F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, 2000, **15**, 317.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 marca 2004

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE LII. O SZTUCE FORMUŁOWANIA PYTAŃ

Ignacy Z. Siemion

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

συ δ', ην γ' ερωτας εικοτ', εικοτ' αν κλυοις.

... zadaj właściwe pytanie a dostaniesz właściwą odpowiedź.
(Eurypides, *Ifigenia w Aulidzie*)



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, 260 prac oryginalnych i ponad 100 artykułów przeglądowych oraz dotyczących

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

– A cóż to za sztuka – zapyta każdy rodzic, który doświadczył tysięcy pytań ze strony własnych dzieci. Pytań, które stopniowo zmieniały swój charakter: od najprostszego – co to? do bardziej złożonego – po co to? i w końcu do – dlaczego to się stało? dlaczego to takie? Te pytania są reakcją dzieci na dziesiątki odkryć, których one dokonują w otaczającym je świecie. A bywają wśród nich odkrycia przyrodnicze o niezapomnianym dla dziecka znaczeniu. Ze swoich własnych dziecięcych lat pamiętam ciągle dwa takie odkrycia. Pierwsze było odkryciem własnego cienia. Że jest coś takiego, co za mną chodzi. Ciągle, bądź co bądź w wieku już emerytalnym, pamiętam swoje ówczesne zdumienie, ba, nawet okoliczności mojego odkrycia. Było to w dzień słoneczny, kiedy bawiłem się na udeptanej ścieżce, prowadzącej obok drogi idącej od szosy, koło dołu po zwalonej starej lipie. Drugie z tych odkryć było późniejsze. Ściany stodół na wsi buduje się z luźno zespolonych desek, tak, by istniał przewiew pomiędzy wnętrzem budynku i jego otoczeniem. Wpadające szparami światło słoneczne, rozpraszane na drobinkach zawieszonych w powietrzu kurzu, tworzy przepyszne świetliste smugi, w których owe drobinki wirują we wszystkie strony. Godzinami się mogłem w te smugi wpatrywać. Nie miałem, rzecz jasna, pojęcia o tym, że obserwuję prosty model zjawiska Tyndalla: rozpraszania promieniowania świetlnego na cząstkach kurzu.

Wspominam o tym tutaj, bo właśnie John Tyndall (1820–1893) nadaje się świetnie na patrona tej notatki. Był on wybitnym fizykiem i wspaniałym eksperymentatorem. O wielkości jego kunsztu doświadczalnego przekonać się może każdy, kto rzuci okiem na wydaną niegdyś po polsku książkę Tyndalla pt. *Ciepło jako rodzaj ruchu* [1]. Tyndall znakomicie rozumiał istotę pracy badawczej. Uważał, że jest to rodzaj rozmowy z Przyrodą, która pytana udziela odpowiedzi typu „tak” lub „nie”. Dla wyników badań najwyższe znaczenie ma zatem właściwe sformułowanie zadawanych Przyrodzie pytań. „Doświadczenie, któreśmy wykonali – pisze Tyndall – możemy uważać jako pytanie zadane przyrodzie, a jej milczenie znaczy na pozór tyle co przeczenie. Lecz sumienny badacz nie powinien tak łatwo poprzestać na tej odpowiedzi, gdyż nie jest pewny, czy pytanie swoje sformułował dobrze – i zanim wyprowadzi wniosek, powinien się przekonać, czy środki, jakimi się posługiwał, użyte zostały w odpowiedni sposób” [2]. Jeśli zaś chodzi o samo sformułowanie pytań, to był zdania, że „główna zasada dobrego badania przyrody polega na tem, żeby pytania zadawane jej były jasne i proste, wolne od wszelkich ubocznych wpływów mogących je zaciemnić” [3].

Trzeba tu zauważyć, że nasza rozmowa z przyrodą to bardzo dziwna rozmowa. Bo w całości odbywa się przecież w umyśle badacza. Formułując określone pytanie mamy już przecież gotową przypuszczalną odpowiedź. Jest nią nasza hipoteza badawcza i chodzi nam o to, by jej zasadność sprawdzić. W tym celu naszemu pytaniu nadajemy postać układu doświadczalnego. Budujemy model badanego zjawiska i sprawdzamy przy jego pomocy naszą hipotezę. Poprawnie zadane pytanie jest więc w istocie rzeczą poprawnym doбором modelu doświadczalnego. I takie właśnie są istotne treści naukowej metody badawczej.

Naukowa metoda badawcza jest źródłem nieustannych sukcesów cywilizacji europejskiej. O drogach jej powstania w ten sposób mówił Albert Einstein: „Rozwój zachodniej nauki bazował na dwóch osiągnięciach: odkryciu przez filozofów greckich logiki formalnej (w geometrii Euklidesa) oraz na dostrzeżeniu możliwości wykrycia związków przyczynowych za pomocą systematycznych doświadczeń (w renesansie). Moim zdaniem nie ma potrzeby dziwić się, że chińscy mędrcy nie uczynili podobnych postępów. Zdumiewa raczej to, że odkrycia te w ogóle zostały dokonane” [4]. To bardzo ciekawe stwierdzenie i postaramy się pójść jego śladem.



Pomnik Alberta Einsteina w Waszyngtonie autorstwa Roberta Berksa (www.nationalacademies.org)



Karykatura Einsteina Sidncy'a Harria [7]

U starożytnych można oczywiście znaleźć pierwociny eksperymentu naukowego, skierowanego na poznanie, czy raczej rozpoznanie elementów zewnętrznego świata. Ale pytania, które sobie i innym zadawali, dotyczyły raczej myślowych konstrukcji wytworzonych przez człowieka, znaczenia i zakresu pojęć, którymi operowano, logicznych więzi pomiędzy nimi. W ten sposób zbudowali m.in. idealny świat

pojęć matematycznych, odzwierciedlony w geometrii Euklidesa. Starożytni stworzyli całe szkoły stawiania takich pytań. Wystarczy wspomnieć o sokratesowym kunszcie zadawania pytań, wspaniale opisanym przez Platona. Swoimi pytaniami dochodzi Sokrates sensowności przekonań, głoszonych przez współobywateli. Spójrzmy na przykład na tekst dialogu pt. „Eutyfron” [5]. Sokrates zgłębia tam pojęcia zbożności i bezbożności. Jego rozmówca, Eutyfron właśnie, uważa, że „cokolwiek jest miłe bogom, to jest zbożne, a co nie miłe, to bezbożne”. Ale przecież – oponuje Sokrates – wiadomo, że bogowie kłócą się między sobą o rozmaite sprawy. „Zatem – konkluduje Sokrates – do jednego i tego samego, widać, zwraca się nienawiść bogów i miłość. I to, czego bogowie nienawidzą, i to, co im miłe, byłoby jednym i tym samym”. Skąd wynika, że zbożne i bezbożne oznacza w gruncie rzeczy jedno i to samo. Aby uciec od relatywizmu tej oceny rozmowcy dochodzą w końcu do wniosku, że zbożnym jest to, co „wszyscy bogowie lubią”. Lecz zaraz pojawia się komplikacja, bo trzeba wyjaśnić, „czy bogowie lubią to co zbożne, dlatego jest zbożne, czy też ono jest zbożne, że je bogowie lubią?” I dysputa trwa dalej. Rozmówcom nie udaje się ustalić zadawalającej definicji zbożności i bezbożności.

Oto dość typowy przykład kunsztu zadawania pytań u starożytnych filozofów. Sprawy, które ich interesują dotyczą życia społecznego i świata myśli ludzkiej, sprawy te odzwierciedlającego. Sokrates wie oczywiście, że o słuszności niektórych stwierdzeń, dotyczących świata zewnętrznego, skutecznie rozstrzyga pomiar, nieodłączny przecież składnik eksperymentu. Że rozstrzyga on np. o tym, co jest cięższe, a co lżejsze, co jest dłuższe, a co krótsze. Pomiar (eksperyment) u starożytnych jest więc używany do udokładniania opisu zewnętrznego świata, ale nie rozstrzyga jeszcze o prawdziwości przypuszczeń (hipotez), które miały by wyjaśnić zaobserwowane w tym świecie zjawiska.

Społeczność rzymska sformułowała jeszcze inny kanon pytań: kanon pytań stawianych w dobrze przeprowadzonym procesie sądowym. Retorzy rzymscy zestawili je nawet w rodzaj wiersza: *Quis, quid, ubi, quibus auxiliis, cur, quomodo, quando?* (kto? co? gdzie? jakimi środkami? po co? w jaki sposób? kiedy?) Zestaw tych pytań jeszcze dziś, bez powoływania się na prastare źródło, służy do oceny należyłości doniesienia prasowego. Dobrze napisane, powinno ono zawierać odpowiedź na wszystkie te pytania.

Eksperyment naukowy, jako metodę orzekania o przyczynach zjawisk obserwowanych w świecie Przyrody, odkryły na dobre czasy Odrodzenia. Ogrom przykładów takiego działania należć można chociażby w sztandarowym dziele tego okresu, w galileuszowym *Dialogu o dwu najważniejszych układach świata* [6]. Spójrzmy choćby na „dzień drugi” toczącej się tam dyskusji. Rozmowa dotyczy ruchów Ziemi. Zwolennicy fizyki Arystotelesa upierają się przy jej nieruchomości. „Przytacza się powszechnie – mówi prowadzący dysputę Salviati – jako najmocniejszy ze wszystkich argument, że ciała ciężkie, spadające z góry w dół, poruszają się po linii prostej i prostopadłej do powierzchni Ziemi, i uważa się to za bezsporny dowód, że Ziemia jest nieruchoma: gdyż jeśli podlegałaby dziennemu ruchowi, to wieża, z wierzchołka której zrzuca się kamień, byłaby przeniesiona ruchem obrotowym

Ziemi, w czasie gdy kamień odbywa swoją drogę, o wiele setek łokci ku wschodowi, toteż o tyle dalej od podnóża wieży musiałyby ten kamień uderzyć o ziemię. Potwierdzenia tego szukają w innym doświadczeniu, a mianowicie w zrzucaniu ołowianej kuli z wierzchołka masztu nieruchomo stojącego okrętu i zaznaczaniu miejsca, w którym uderza ona o pokład, bardzo blisko podstawy masztu. Jeżeli jednak później z tego samego miejsca zrzuci się tę samą kulę, gdy okręt jest w ruchu, miejsce zderzenia z pokładem okaże się oddalone od poprzedniego o taką odległość, jaką ten statek przebył w czasie spadania ołowianej kuli”.

Taki obraz zjawiska przewidywała fizyka Arystotelesa. Salviati proponuje jednak, by przewidywanie potwierdzić eksperymentem. „Czy przeprowadziliście kiedy – pyta – doświadczenie z okrętem?” Na co jego oponent, Simplicio: „Nie przeprowadzałem, lecz jestem przekonany, że autorzy, którzy je przytaczają, dokładnie je zbadali. A w dodatku, przyczyny sprawiające tę różnicę są tak wyraźne i znane, że nie pozostawiają żadnych wątpliwości”. Wtedy dopiero Salviati może „przygwoździć” swojego interlokutora. „Że autorzy ci – mówi – mogli się powoływać na to doświadczenie bez przeprowadzenia go – wy sami jesteście tego doskonałym dowodem, gdyż nie dokonywaliście go, a przytaczacie jako pewne, opierając się w dobrej wierze na cudzych opowiadaniach. Jest rzeczą prawdopodobną, a nawet pewną, że tak samo postępowali tamci, powołując się na swych poprzedników i nie natrafili nigdy na kogoś, kto doświadczenie to przeprowadziłby na prawdę. Albowiem gdyby tylko ktoś wykonał to doświadczenie, musiałyby się przekonać, że wykazuje ono coś wręcz przeciwnego, co pisano, a mianowicie, że kamień spada zawsze w to samo miejsce okrętu, czy stoi on nieruchomo, czy też porusza się z dowolną szybkością”.

Zauważmy, że sprawdzianem hipotezy Simplicia jest tu modelowy układ doświadczalny – ów okręt nieruchomy, bądź będący w ruchu. Eksperyment zaś służy tu falsyfikacji tej hipotezy. Eksperyment gra zaś oczywiście rolę pytania postawionego Przyrodzie. Napotykały tu, w skrócie, zarys najistotniejszych cech tego, co nazywamy naukową metodą badawczą.

Właściwie postawione, dotyczące ważnych w nauce problemów, pytania, są nie do przecenienia w naszej pracy. Wskazują one, młodym zwłaszcza adeptom naszego zawodu, ważne problemy, których oni nie znali, bądź nie dostrzegali. Otwierają szanse rozwiązania nierozwiązanych jeszcze problemów naukowych. A w każdym razie przystąpienia do pracy nad ich rozwiązaniem. Każdy nierozwiązany problem to właściwie pytanie do Przyrody. G. Vollmar, w interesującym szkicu o nierozwiązanych problemach [7], radzi, by je formułować właśnie w formie pytań. To jego zdaniem dodatnio wpływa na jasność sformułowania problemu. Kiedy zaś mamy do czynienia z problemem złożonym, pozwala rozłożyć problem na „części składowe”, na pojedyncze kwestie, które trzeba rozwiązać. Wtedy też możemy lepiej ocenić skalę trudności rozwiązania problemu, i zastanowić się, czy jest on w ogóle rozwiązalny. Bo dobrze sformułowane zadanie badawcze powinno, zdaniem Vollmera, zawierać ocenę jego złożoności i trudności. Powinno się też ocenić, jakie jest miej-

sce postawionego problemu (pytania) w nauce. Czy dotyczy on spraw partykularnych, czy może jest generalnej natury? I czy rozwiązanie problemu (odpowiedź na pytanie) zrodzić może dalsze, pochodne pytania? Sformułowanie pytania winno też sugerować, o ile to możliwe, drogi, na których trzeba szukać odpowiedzi. Bo bywa, że drobna nawet uwaga specjalisty może zaoszczędzić potencjalnemu wykonawcy badań i pół roku pracy. Formułując problem (pytanie) powinniśmy więc mieć na uwadze pomoc, jaką możemy wyświadczyć tym badaczom, których nasz problem zainteresował. Wskazanie drogi, idąc którą możemy znaleźć rozwiązanie, to nic innego, jak postawienie hipotezy roboczej na temat badanego zjawiska.

Najtrudniejszą sprawą przy takim formułowaniu pytań jest zapewne ocena trudności, i w ogóle rozwiązywalności problemu. W historii nauki jest sporo sytuacji, kiedy wiekami próbowano atakować problemy nie mające rozwiązania – przynajmniej w ramach proponowanych do tego celu środków. Wystarczy przypomnieć dzieje alchemii. Ileż wieków alchemicy, nie tylko Europy, biedzili się nad odpowiedzią na pytanie: czy można przy pomocy operacji chemicznych przekształcić metale nieszlachetne w szlachetne? I dopiero u schyłku XVIII wieku nauka udzieliła negatywnej odpowiedzi na to pytanie. A przecież z uporem maniaka pokolenie za pokoleniem oferowało niemałe środki na ten cel. Po prostu – konkluzja, że zadanie jest nierozwiązywalne środkami chemicznymi nie była możliwa w ramach panujących wówczas i dotyczących struktury materii pojęć i teorii.

Tutaj trzeba zrobić jeszcze jedną uwagę. Negatywna odpowiedź na postawione w postaci zadania badawczego pytanie nie jest powodem do chluby w naukach doświadczalnych. U nas liczą się tylko pozytywne odpowiedzi, negatywne się pomija i nie publikuje. Zupełnie inaczej wygląda ta sprawa w matematyce. Tam odpowiedź negatywne liczy się tak samo jak i pozytywna. Wykazanie, że jakiś problem nie ma rozwiązania, ma w matematyce takie samo wzięcie, jak i podanie rozwiązania. Ba, samo postawienie nowego pytania cieszy się u matematyków znacznie większą estymą, niż u doświadczalników. Na Drugim Międzynarodowym Kongresie Matematycznym w Paryżu (odbył się on w roku 1900) wielki matematyk, Dawid Hilbert (1862–1943), przedstawił listę 23 nierozwiązanych jeszcze ważnych problemów matematycznych i wezwał społeczność matematyczną do ich rozwiązania. Pod koniec wieku XX pozostawały jeszcze ciągle trzy nierozwiązane problemy z listy Hilberta. Mają one na tej liście numery 8, 12 i 13. Nic lepiej, jak to wydarzenie, nie odzwierciedla owej rewerencji, jaką matematycy otaczają sprawę formułowania pytań.

Podobna historia dotyczy wybitnego węgierskiego matematyka, Paula Erdosa (1913–1996). Sformułował on własną listę nierozwiązanych problemów a nawet wyznaczył nagrody za ich rozwiązanie. Wysokość nagród dostosował do swojej oceny stopnia trudności każdego konkretnego zadania. Wynosiły one od jednego dolara do 25 tys. dolarów. Co ciekawsze, nagrody za znalezienie rozwiązania były niekiedy znacznie niższe, niż nagrody za wykazanie, że zadanie rozwiązania nie ma, bądź mieć nie może. W pierwszym przypadku mogły one np. wynosić 10 dola-

rów, gdy w drugim nawet 25 tys. dolarów. Większość wypłaconych przez Erdosa nagród nie przekraczała jednak kwoty tysiąca dolarów, co znaczy, że miał on wyjątkowo dobre wyczucie skali trudności swoich pytań.

Rodzi się tu jednak inna jeszcze kwestia. Dlaczego właściwie matematycy w równym stopniu cenią postawienie pytania-zadania, jak i jego rozwiązanie? Wiemy przecież, że w naukach doświadczalnych jest inaczej. Młody badacz, poświęcający miesiące pracy na sprawdzenie zasadności hipotezy mistrza, tkwi w przekonaniu, że to właśnie jego praca zadecydowała o sukcesie i sprawę wagi postawienia problemu badawczego zwykł na ogół świdomie, czy też podświadomie, negliżować. A przecież, jak pisał jeszcze J.J. Rousseau, „sztuka pytania nie jest tak łatwa, jak się zdaje. To raczej umiejętność nauczycieli niż uczniów; trzeba się nauczyć wielu rzeczy, aby umieć się pytać o to, czego się nie wie. „Uczony wie i dowiadyuje się” mówi indyjskie przysłowie; ale nieuk nie wie nawet, o co się dowiadywać” [8].

Myślę, że wysoka estyma, jaką matematycy otaczają formułowanie pytań, rodzi się z podobnego charakteru tej pracy, jaką wykonuje stawiający pytanie i ten, który znajduje rozwiązanie. Obydwaj poruszają się w obszarze konstrukcji myślowych, i logicznych pomiędzy nimi więzi, obydwoj swoją działalnością tkwią w idealnym świecie pojęć matematycznych. Sposób ich działania przypomina sposób działania myślicieli starożytności. Nie ma przecież zasadniczej różnicy pomiędzy sposobem dowodzenia Euklidesa i sposobem dowodzenia u współczesnych matematyków. Można więc powiedzieć, że materia pytań, jak i odpowiedzi, jest u matematyków tego samego rodzaju. Zupełnie inaczej wygląda ta sprawa w naukach doświadczalnych. Między postawieniem pytania a odpowiedzią na nie rozciąga się przestrzeń żmudnej i trudnej roboty doświadczalnej. Jest ona charakterem swym odmienna od myślowej pracy tego, kto sformułował pytanie. Może zresztą rzeczywiście stawianie pytań jest u nas łatwiejsze, niż przeprowadzenie dowodu doświadczalnego? Bo pytań jest przecież tak wiele. Ale i odpowiedzi są zawsze obciążone ładunkiem niepewności, mają przemijającą przecież wartość. Świat doświadczalnyka jest z gruntu inny od krystalicznego świata matematyka.

Na tym polu: co jest ważniejsze, sformułowanie zadania, czy też jego rozwiązanie, powstają w naukach doświadczalnych nierzadkie animozje i nieporozumienia. Bo obie strony mają tendencje do przeceniania wartości swojego udziału we wspólnej pracy. Powiedzmy zresztą szczerze, że pretensje wykonawcy badań są niekiedy zupełnie uzasadnione. Pamiętam, jak kiedyś pewien poznany przeze mnie w Tybindze „Privatdozent” tłumaczył mi, dlaczego doszło do waśni między nim a szefem katedry. „Bo widzi pan – mówił – udział kogokolwiek w firmowaniu swoim nazwiskiem publikacji naukowej jest wtedy uzasadniony, jeżeli ten ktoś wniósł albo pomysł, albo pracę, albo pieniądze na badania. A on nie wniósł żadnej z tych trzech rzeczy, a chce, żebym go umieścił w publikacji jako współautora. Z jakiej racji?”

Z drugiej jednak strony trzeba też zauważyć, że bezpośredni wykonawca badań często nie docenia roli ich inicjatora. Bo widzi, że ten inicjator ma często bar-

dzo duży zapas godnych uwagi pomysłów, a skoro tyle ich ma, to ich miewanie musi być łatwe? Często zresztą starsi pracownicy chętnie dzielą się takimi pomysłami z młodszymi kolegami. Kiedy kończyłem własne studia chemiczne, mój starszy kolega zapytał mnie o to, co będę po powrocie do kraju robił. Nie chodziło mu bynajmniej o rodzaj etatu, jaki chciałbym dla siebie zdobyć, ale o zagadnienie badawcze, które podejmę. To znaczy, że nie powstało mu w głowie, bym miał robić coś innego, niż pracować badawczo. I radził mi, żebym poszedł do szefa zespołu i opiekuna mojej pracy magisterskiej. – „On musi przecież mieć – mówił – dużo niezrealizowanych pomysłów. Niech ci coś podpowie, bo przecież na początku nie wie się samemu, w co warto ręce włożyć”. Moim opiekunem był profesor A.P. Tjerentjew, dobry organik o stereochemicznym nachyleniu, i rzeczywiście mógł być w tej sprawie bardzo pomocny. Ale jakoś się bez tego obyło.

Znałem wielu badaczy, którzy mieli zwyczaj zapisywania swoich pomysłów. Kiedyś poznałem w Heidelbergu pewnego, znanego zresztą organika, który przechowywał pięknie oprawioną księgę z zapisem własnych pomysłów, odkładanych na przyszłość. Kiedy go poznałem, zaniechał już dalszych zapisów. – „Widzi pan – klarował mi – tego się nie daje w ogóle wykorzystać. Czas biegnie, a wraz z nim dawne pomysły starzeją się, przestają być dla nas interesujące, nie budzą już emocji. Bo pojawiły się już inne, nowe problemy, ba, nieraz cała nasza tematyka badawcza się gruntownie zmienia. Coś innego już zaprzęta naszą głowę”. Było w tym dużo racji. „Księga pomysłów” pozostaje wtedy już tylko dokumentem naszego intelektualnego rozwoju i jeśli może kogoś zainteresować, to po latach - historyka, idącego śladem naszych prac.

Jak powiedziałem wyżej, starsi badacze na ogół dość chętnie dzielą się z innymi takimi „nie obrobionymi” problemami. Ale zdarzają się i wyjątki. W swoim czasie znałem niezłe pewnego naszego biochemika, który imponował mi szybkością, z jaką potrafił wejść w nowe, nieznane sobie zagadnienie i przeprowadzić rzeczową krytykę przedstawianych mu wyników. – To jego bardzo mocna strona – mówiłem kiedyś pracującemu tam koledze – gorzej, że brak mu własnych pomysłów badawczych. – „Ależ on je ma – stwierdził wtedy mój rozmówca – i to nawet bardzo dobre. Ale tak mu ich żal, tak nie jest w stanie komukolwiek ich oddać, że wydawać się może, że istotnie pomysłów nie ma. Jest o nie zazdrosny, jak o swoją wyłączną własność”.

Taka sytuacja jest odwrotnością przedstawionej wyżej – kiedy to młody pracownik neglizuje intelektualny wkład do pracy swego preceptora. Cóż, każda moneta ma dwie strony.

Jakąś pociechą dla obu stron może być refleksja, iż pytania się nigdy nie kończą, że z jednych rodzą się następne, a odpowiedzi na nie, z trudem uzyskiwane, mają znaczenie przejściowe. Dlatego kończąc ten tekst wspomnę jeszcze o jednej sprawie. W pierwszej połowie XIX wieku działał w Lublinie lekarz o zacięciu (czy może – pretensjach) naukowych. Napisał i wydał dwie książki. Pierwsza nosi tytuł: *O przyczynie atrakcji i repulsji, czyli rzut uwag do ogólnej zasady przyrodoznictwa*

(Lublin, 1820), a druga: *Rzut uwag do ogólnej zasady przyrodoznictwa* (Warszawa, 1823). Nie radzę komukolwiek, by do tych książek zaglądał. Jest to zdumiewające bredzenie o fizyce i jej prawach. Ale znalazłem tam epigram w sam raz pasujący tutaj, jako zakończenie tego tekstu:

„Cóż jest siła? co ciało? co je razem łączy?
Jest to coś, działa jakoś, i na tym się kończy”.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Tyndall, *Ciepło jako rodzaj ruchu*, T. I Biblioteki Umiejętności Przyrodniczych, Kraków 1873.
- [2] Jak wyżej, s. 281.
- [3] J.w., s. 331.
- [4] Cytuję za: L. Wolpert, *Nienaturalna historia nauki*, Gdańsk 1996, s. 62.
- [5] Platon, Eutyfron, Obrona Sokratesa, Kriton, PWN, Warszawa 1958.
- [6] Galileo Galilei, *Dialog o dwu najważniejszych układach świata Ptolemeuszowym i Kopernikowym*, PWN, Warszawa 1953.
- [7] G. Vollmer, *Faszination durch ungelöste Probleme*, A.v.Humboldt Stiftung Mitteilungen, Nr 74, Dez. 1999, s. 17-26.
- [8] J.J. Rousseau, *Nowa Heloiza*, Oss., Wrocław 1962, s. 361.

NOWE WYDAWNICTWA



Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, praca zbiorowa, red. Jacek Namieśnik, Wojciech Chrzanowski i Patrycja Szpinek, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk.

To obszerne opracowanie powstało dzięki 5. Programowi Ramowemu Unii Europejskiej, a dokładniej akcji tworzenia tzw. Centrów Doskonałości w krajach kandydujących do UE. Jedno z takich centrów powstało przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, zaś wydanie kompendium – podsumowania najważniejszych i najbardziej aktualnych zagadnień w dziedzinach będących przedmiotem zainteresowania tego Centrum – było jednym z celów, które znalazły się we wniosku.

Ciekawe, że omawiana książka jest właściwie powtórzeniem i rozwinięciem (dodano aż 12 rozdziałów) już poprzednio wydanej wersji anglojęzycznej.

Nowe horyzonty... są pracą zbiorową i składa się na nią aż 36 rozdziałów, napisanych przez niemal 80 autorów. Nie można więc w krótkiej recenzji omówić merytorycznej strony każdego z rozdziałów. Można natomiast odnieść się do całości przedsięwzięcia.

Układ rozdziałów jest naturalny. Pierwszy rozdział traktuje o analityce jako odrębnej dziedzinie wiedzy, wymieniając podziały, trendy, zastosowania, wprowadzając zupełnie nieraz podstawowe pojęcia. Jest to rozdział napisany ze znanstwem i zamiłowaniem przez profesora Jacka Namieśnika, i może być, minimalnie zmieniony, podstawą osobnego wykładu specjalizacyjnego z analityki ogólnej i środowiskowej.

Kolejne rozdziały dotyczą już zagadnień mniej czy więcej szczegółowych i sięgną do nich bezpośrednio zainteresowani. Znajdziemy tu więc rozdziały przeglądowe (np. wspomniany wyżej wykład o analityce środowiskowej w ogóle czy rozdział 2 o współczesnych technikach chromatograficznych) jak i zdecydowanie specjalistyczne; tych ostatnich jest zresztą większość. Redaktorzy starali się, aby poziom poszczególnych rozdziałów nie był za bardzo zróżnicowany i to się bez wątpienia udało. Właściwie trudno znaleźć rozdział, który by wyraźnie odbiegał na niekorzyść pozostałych pod jakimkolwiek względem.

Świetnym pomysłem było umieszczenie na końcu książki wyboru terminologii fachowej. I nie jest to wcale klasyczny słowniczek, bowiem mamy tu podział na kalki z języków obcych, terminy będące po prostu błędnym tłumaczeniem z innych języków, skróty myślowe czy zwykły żargon. Całość uzupełnia alfabetyczny wykaz akronimów i skrótów, z jakimi można się spotkać w literaturze fachowej (tak polskiej jak angielskiej).

Trudno jest znaleźć słabe punkty omawianej książki. Ma ona jednak pewny mankament, o którym nie można tu nie wspomnieć. Jest to drobny druk, bardzo męczący dla oczu przy dłuższym czytaniu. Biorąc pod uwagę rozmiary (prawie 800 stron) można przypuszczać, że strona edytorska została zdomi-

nowana przez rozmiar tekstu. Oszczędność miejsca dotknęła także (a może przede wszystkim) ilustracje: niektóre są po prostu mało czytelne przy tak znacznym pomniejszeniu (np. rysunki w rozdziale 24.). Ubocznym efektem tego mankamentu są odwrócone lustrzanie rysunki na stronie 605: Redaktorzy i korektorzy nie zauważyli tego błędu, zapewne właśnie z powodu nadmiernego pomniejszenia. Oszczędność miejsca i związana z tym nadmierna miniaturyzacja zamieniła sympatyczny pomysł – umieszczenie fotografii Autorów na stronach V–XII w karykaturę, bo zdjęcia formatu 10×13 mm powielone średniej jakości drukiem nie mają prawa przypominać oryginałów. I nie przypominają...

Niezależnie jednak od powyższej krytyki trzeba podkreślić ogrom pracy edytorskiej Redaktorów, dzięki czemu książka nie sprawia wcale wrażenia zlepku niezależnych od siebie artykułów różnych autorów, ale wręcz przeciwnie – jest zwartą, przemyślaną całością. Jeśli zaś dodać do tego trudności, jakie się przed Redaktorami piętrzyły oraz ograniczenia czasowe (wszystko to opisano w słowie wstępnym), można jedynie wyrazić podziw dla tego przedsięwzięcia, a ściślej do jego wyników.

Nowe horyzonty... powinny znaleźć się w bibliotece każdej instytucji zajmującej się analizą chemiczną, a już z pewnością tych zainteresowanych analityką środowiskową.

Jacek Gliński

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 lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

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

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

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych 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.

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.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

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

Rysunki (mogą być kolorowe, ale za dopłatą do druku) 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 rysunki. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych**, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

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

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

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

Bożena ZIÓŁEK: Aleksander Bogacz (1933–1994) – życie i działalność naukowa	351
Stanisław MALINOWSKI: Powstawanie węglowodorów w materiałach nieorganicznych	373
Marek PRUSZYŃSKI, Aleksander BILEWICZ: Astat w chemii i medycynie	403
Ewa WIECZERZAK: Azapeptydy	427
Jerzy SOBKOWSKI, Maria JURKIEWICZ-HERBICH: Efekty powierzchniowej struktury metali w procesach elektrochemicznych	449
Piotr POŁOMKA: O zjawisku <i>spin-crossover</i> . Polimeryczne kompleksy Fe(II) z pochodnymi 1,2,4-triazolu	477
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LII. O sztuce formułowania pytań	497
Nowe wydawnictwa	507

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Mirosław JABŁOŃSKI: Niekonwencjonalne wiązania wodorowe. I. Przegląd wyników teoretycznych
- Marcin BRONIAŁOWSKI, Patrycja DYNAROWICZ-ŁĄTKA: Semifluorowane alkanany (SFA) – właściwości w ciele stałym, roztworach i na granicach międzyfazowych
- Barbara MAŁAWSKA, Krzysztof WIĘCKOWSKI: Ligandy receptorów gabaergicznyc – struktura, właściwości, możliwości zastosowania w terapii
- Andrzej ORZESZKO: Wybrane bioaktywne pochodne adamantanu
- Małgorzata GRABARCZYK: Związki naturalne z układem gem-dimetylocykloheksanu
- Krzysztof BRODZIK, Marek STOLARSKI, Jerzy WALENDZIEWSKI: Aerozele organiczne i węglowe

Z bieżących prac chemików polskich

- Maria KOPACZ, Dorota NOWAK: Sulfonowe pochodne niektórych flawonoidów i ich właściwości

Felieton naukowy

- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LIII. Doktor Piotr