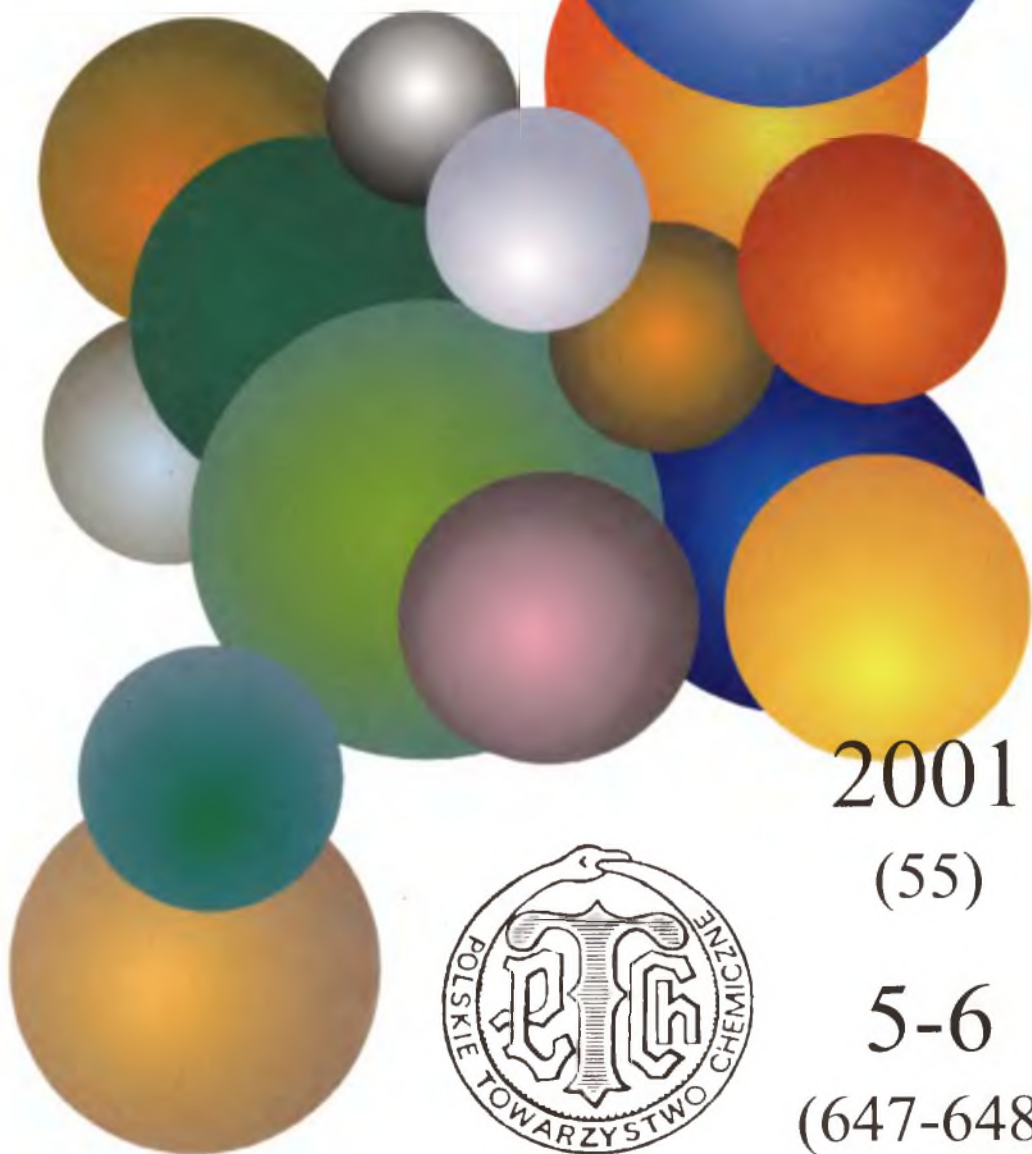


A 1263 II

Dr. 3

# WIADOMOŚCI *chemiczne*



2001

(55)

5-6

(647-648)



# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

Publikacja dotowana przez KBN

## **RADA REDAKCYJNA**

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

## **Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ**

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

## **KOMITET REDAKCYJNY**

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

## **REDAKTOR NACZELNY**

**JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI**

## **SEKRETARZ REDAKCJI**

**KRYSTYNA MARKSOWA**

Korespondencję należy kierować pod adresem:

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

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2001

REDAKTOR WYDAWNICTWA  
AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY  
EWA PRAŻA

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w marcu 2001

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

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

## GLENN THEODORE SEABORG – CHEMIK I FIZYK

### GLENN THEODORE SEABORG – A CHEMIST AND PHYSICIST

**Albert Ghiorso\*, Darleane C. Hoffman\*,  
Adam Sobiczewski\*\***



*\* University of California, Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, USA*

*\*\* Instytut Problemów Jądrowych im. A. Sołtana  
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa*

---

Abstract

Wstęp

1. Szkic biograficzny
  2. Chemik czy fizyk
  3. Synteza pierwiastków transuranowych
  4. Idea aktynowców
  5. Metallurgical Laboratory
  6. Przewodniczący Komisji Energii Atomowej
  7. Doradca prezydentów
  8. Związki z Polską
  9. Uznanie
- Zakończenie  
Piśmiennictwo cytowane
-



**Dr Albert Giorso** był jednym z najbliższych współpracowników i przyjaciół prof. Seaborga. Zetknął się z nim latem 1942 r. w Metallurgical Laboratory w Chicago, gdzie pracował w grupie prof. Seaborga w ramach Projektu Manhattan. Dokonał wspólnie z nim i innymi współpracownikami syntezy 9 nowych pierwiastków chemicznych.



**Prof. Darleane Christian Hoffman** nawiązała bliskie kontakty naukowe z prof. Seaborgiem w 1971 r., kiedy podjęła udaną próbę znalezienia śladowych ilości plutonu-244 w naturze. Kontakty te zacieśniły się od 1978 r., kiedy rozpoczęła ona eksperymenty radiochemiczne w Berkeley, a stały się szczególnie bliskie od 1984 r., gdy przeniosiła się z Los Alamos (gdzie kierowała Oddziałem Chemii i Chemii Jądrowej), obejmując stanowisko profesora chemii na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkeley oraz kierownictwo zespołu chemii jądrowej i radiochemii pierwiastków ciężkich w Lawrence Berkeley Laboratory. Były to obowiązki, które do tego czasu pełnił prof. Seaborg.

Profesor Hoffman prowadzi badania z zakresu radiochemii, fizyki procesu rozszczepienia jądrowego, migracji radionuklidów w środowisku geologicznym oraz z zakresu zagadnień pokrewnych. Ma w swoim dorobku ponad 200 publikacji. Jest członkiem Amerykańskiej Akademii Nauk i Sztuki.



Kontakty **prof. Adama Sobiczewskiego** z prof. Seaborgiem dotyczyły głównie dyskusji nad przewidywanymi własnościami jądrowymi i możliwością syntezy pierwiastków superciężkich. Profesor Seaborg żywo interesował się tym zagadnieniem i był organizatorem kilku specjalistycznych konferencji i sympozjów poświęconych właśnie problemowi tych pierwiastków.

Profesor Sobiczewski jest teoretykiem jądrowym. Zajmuje się strukturą i właściwościami jąder, głównie jąder ciężkich i superciężkich. Są to takie właściwości, jak deformacja, energia wiązania, masa, struktura powłokowa, sposoby rozpadu (rozpad  $\alpha$ , samorzutne rozszczepienie), energia rozpadu i czasy życia ze względu na te rozpad, właściwości rotacyjne itp. Jest autorem ok. 180 prac oryginalnych, przeglądowych i popularnych z zakresu tych zagadnień.

## WSTĘP

Glenn Theodore Seaborg był wybitnym chemikiem i fizykiem minionego wieku, szczególnie w zakresie najcięższych pierwiastków. Stworzył pojęcie aktywnowców, co odegrało istotną rolę w identyfikacji syntetyzowanych sztucznie pierwiastków transuranowych. Był *spiritus movens* tej syntezy prowadzonej w USA i wziął bezpośredni udział w wytworzeniu 10 z nich. Opracował chemię plutonu oraz metodę jego wytwarzania i wydzielania na dużą skalę, co odegrało istotną rolę w budowie bomby jądrowej i w konsekwencji w przyspieszeniu zakończenia II wojny światowej.

Bardzo wczesnie zrozumiał, że opanowanie umiejętności wyzwala energii jądrowej stawia ludzkość w zupełnie nowej sytuacji i mądre istnienie w tych nowych okolicznościach wymaga od nas głębokich, wielostronnych zmian nie tylko w naszej wiedzy, ale i mentalności. Szczególnie dotyczy to polityków i kręgów władzy. Nowa sytuacja daje bowiem ludzkości duże możliwości, ale stwarza też ogromne zagrożenia. Sprawie wykorzystania tych możliwości, a zapobiegania zagrożeniom, poświęcił Seaborg swoją wielostronną działalność: badawczą, organizacyjną, edukacyjną i polityczną. Rozmiar tej działalności nie pozwala na szczegółowe jej przedstawienie w niedużym artykule. Pragniemy więc zwrócić tu uwagę tylko na niektóre jej fragmenty, odsyłając do cytowanej literatury dla szerszych informacji.

Nie powstały jeszcze żadne obszerniejsze opracowania działalności profesora Seaborga. Możemy podać tu jedynie trzy artykuły [1–3], w tym dwa napisane w języku polskim. Jeden z nich [3] jest bardzo zbliżony do niniejszego opracowania. Podaje jednak niektóre inne informacje. Najwięcej szczegółowych wiadomości o działalności prof. Seaborga może znaleźć Czytelnik w jego własnych książkach, z których dużą część cytujemy tutaj.

## 1. SZKIC BIOGRAFICZNY

Glenn T. Seaborg urodził się 19 kwietnia 1912 r. w Ishpeming w stanie Michigan. Jego przodkowie pochodzili ze Szwecji. Studia w zakresie chemii ukończył w 1934 r. na Uniwersytecie Kalifornijskim w Los Angeles, a stopień doktora otrzymał w 1937 r. na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, z którym to Uniwersytetem związał się już na całe życie. Początkowo był asystentem (1937–1939), potem wykładowcą (1939–1941), a następnie (od 1941 r.) docentem (*assistant professor*) i od 1945 r. – profesorem zwyczajnym (*full professor*) tego Uniwersytetu. W latach 1958–1961 pełnił funkcję jego rektora (rys. 1). Udało mu się wtedy zrealizować wiele ważnych dla rozwoju tego Uniwersytetu programów. Okres ten opisał szczegółowo w książce [4]. Uniwersytet Kalifornijski w Berkeley założony został w 1868 r. (ma więc ponad 130 lat) i jest jednym z najbardziej znanych uniwersytetów amerykańskich. Wielu z jego pracowników otrzymało



Rys. 1. Seaborg na terenie Uniwersytetu w Berkeley jako jego rektor (lata 1958–1961)

Nagrodę Nobla. Przypomnijmy może, że Czesław Miłosz, który dostał tę Nagrodę w 1980 r., był w latach 1961–1978 profesorem tego Uniwersytetu. W samym okresie pełnienia przez Seaborga funkcji rektora (2,5 roku) Nagrodą tą wyróżniono trzy osoby. Gdy rozpoczynał pracę na Uniwersytecie w Berkeley (1934 r.), dziekanem College'u Chemii był znakomity fizykochemik Gilbert N. Lewis, a wśród wykładowców tacy chemicy, jak Axel R. Olson czy William F. Giaque. Wśród fizyków zaś byli tak świetni naukowcy, jak Ernest O. Lawrence, J. Robert Oppenheimer czy Luis W. Alvarez. Wszyscy oni tworzyli bardzo ożywczą, działającą pobudzająco na wyobraźnię młodego człowieka atmosferę, co Seaborg niejednokrotnie później podkreślał.

W 1942 r., gdy Stany Zjednoczone były już zaangażowane w wojnę, Seaborg otrzymał urlop na Uniwersytecie i przyłączył się do Projektu Manhattan, pracując nad zagadnieniem uzyskania dużej ilości rozszczepialnego izotopu plutonu  $^{239}\text{Pu}$  w specjalnie utworzonym do tego celu laboratorium (Metallurgical Laboratory) na terenie Uniwersytetu w Chicago. Spędził tam okres od kwietnia 1942 r. do maja 1946 r. W laboratorium tym jeden z nas (A.G.) rozpoczął pracę w grupie Seaborga latem 1942 r. i od tamtego czasu pozostał bliskim jego współpracownikiem do końca jego życia [1].

Wielką pasją Seaborga była synteza pierwiastków transuranowych. Wziął bezpośredni udział w wytworzeniu 10 nowych pierwiastków, z których najlżej-

szy był pluton ( $Z = 94$ ), a najcięższy pierwiastek o liczbie atomowej  $Z = 106$ , nazwany później jego nazwiskiem (seaborg). Był także współautorem syntezy izotopu  $^{267}_{110}$  pierwiastka 110 [5]. Izotopy  $^{269,271}_{110}$  zostały otrzymane w Instytucie Ciężkich Jonów (GSI) w Darmstadcie (RFN), a izotop  $^{273}_{110}$  – w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej (Rosja). Cokolwiek przyszło mu robić, synteza nigdy nie wychodziła poza krąg jego zainteresowań i uwagi.

Owoce jego prac badawczych jest ponad 400 artykułów naukowych, wiele książek i 43 patenty. Był chyba jedynym chemikiem, który miał patenty na pierwiastki chemiczne (ameryk i kiur). Wiele sił poświęcił różnorodnej dydaktyce, był promotorem ok. 65 prac doktorskich.

Dużo czasu poświęcił opracowywaniu, wspólnie ze współautorami, tablic nuklidów, podających główne ich właściwości. Pierwszych pięć ich wydań ukazało się w latach 1940–1958 w „Reviews of Modern Physics”. Już te 5 wydań tablic, o bardzo szybko rosnących rozmiarach, dobrze ilustruje dynamikę rozwoju badań jądrowych i jednocześnie rosnący rozmiar prac związanych z ich opracowywaniem. Później, przejęte przez innych autorów, rozrosły się one do rozmiarów oddzielnych książek. Najnowsza z nich (1996 r.) to dwa grube tomy. Są to książki o niezwyklej użyteczności dla fizyka jądrowego i znajdują się na biurku bardzo wielu z nich.

Zorganizował wiele konferencji, w tym pierwszą konferencję poświęconą pierwiastkom superciężkim, która odbyła się w Houston (Teksas) w 1969 r. [6]. Dwie następne z tej serii odbyły się również w Houston w latach 1990 i 1997. Sfinansowane one zostały przez bardzo zamożną fundację założoną przez amerykańskiego chemika i przemysłowca Roberta A. Welcha, w której Seaborg był do końca życia członkiem Naukowego Komitetu Doradczego. Celem tej Fundacji jest wspieranie rozwoju nauk chemicznych, głównie w stanie Teksas.

W latach 1961–1971 pełnił niezwykle obciążającą, ale też i niezwykle ważną i odpowiedzialną funkcję przewodniczącego Komisji Energii Atomowej USA. Praktycznie cały ten czas spędził w Waszyngtonie. Pełnił też obowiązki doradcy, głównie w sprawach energii jądrowej i kontroli zbrojeń jądrowych, ale także w sprawach kształcenia, dziesięciu kolejnych prezydentów USA. Działał również w Amerykańskim Towarzystwie Chemicznym; w roku 1976 był jego prezesem.

Lubił sport i w młodości uprawiał go dość intensywnie. Później nadal interesował się nim i starał się go rozwijać wśród młodzieży akademickiej.

O kilku wybranych kierunkach działalności Seaborga chcielibyśmy opowiedzieć nieco szerzej w dalszej części artykułu. Są one ściśle związane z rozwojem nauk jądrowych minionego wieku i są w dużej mierze ilustracją tego rozwoju, szczególnie w zakresie pierwiastków najcięższych. Jednocześnie jednak nie opisują one pełnej działalności tego człowieka wielkiej pracy i zaangażowania.

Seaborg był aktywny niemal do końca swego długiego życia. Kryzys przeszedł 24 sierpnia 1998 r. podczas Zjazdu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego w Bostonie, w którym brał udział. Doznał wtedy wylewu krwi do mózgu, w którego ostatecznym wyniku nastąpiła śmierć. Zmarł 25 lutego 1999 r. w swoim domu w Lafayette niedaleko Berkeley.

## 2. CHEMIK CZY FIZYK

Kiedy rozpatrujemy dokonania Seaborga, nie mamy wątpliwości, że był zarówno chemikiem, jak i fizykiem. Ciekawe jest jednak, co stosunkowo niedawno powiedział on sam np. o swoim doktoracie, który formalnie był z chemii, choć faktycznie dotyczył badań fizycznych, mianowicie badań niesprężystego rozpraszania szybkich neutronów. Otóż podczas swego wykładu, wygłoszonego w sierpniu 1996 r. z okazji 65-lecia LBL (Lawrence Berkeley Laboratory), powiedział o tym tak: „Po przyjeździe do Berkeley jako kierunek mojej pracy podyplomowej wybrałem fizykę jądrową. Pracowałem jednak na Wydziale Chemii i doktorat otrzymałem z chemii. W Berkeley jest bowiem tak, że można prowadzić badania z fizyki jądrowej, a dostać za to doktorat z chemii”.

## 3. SYNTEZA PIERWIASTKÓW TRANSURANOWYCH

Wydaje się niewątpliwe, że największą pasją Seaborga była synteza pierwiastków transuranowych. W Stanach Zjednoczonych historia tej syntezy rozpoczęła się w 1940 r. od udanej próby wytworzenia neptunu ( $Z = 93$ ), pierwszego pierwiastka transuranowego (zob. np. [7–10]). W Europie próby takie, prowadzone od 1934 r., nie dały rezultatu (zob. np. [10]), choć zaowocowały ważnym odkryciem zjawiska rozszczepienia jądrowego przez Hahna i Strassmanna w 1938 r. Syntezy neptunu ( $^{239}\text{Np}$ ) dokonali w Berkeley E.M. MacMillan, który od 1939 r. prowadził na Uniwersytecie w Berkeley badania nad świeżo odkrytym rozszczepieniem, i P.H. Abelson, który do badań tych się dołączył. Bezpośrednio po odkryciu neptunu MacMillan przystąpił do prac nad syntezą plutonu ( $Z = 94$ ). Prace te musiał jednak przerwać, gdyż został odwołany do MIT (Massachusetts Institute of Technology) do pracy nad radarem, ważnej ze względu na sprawę obronności. Seaborg, zainteresowany syntezą i rozumiejąc ważność także tej sprawy, poprosił MacMillana o pozwolenie kontynuowania jego badań nad syntezą plutonu. Wkrótce wspólnie z A.C. Wahlem i J.W. Kennedym otrzymali ten pierwiastek (1940 r.) i zidentyfikowali go chemicznie w lutym 1941 r. Był to stosunkowo szybko rozpadający się ( $T_{1/2}$  ok. 90 lat) izotop  $^{238}\text{Pu}$ ; izotop rozszczepialny  $^{239}\text{Pu}$ , który rozpada się znacznie wolniej ( $T_{1/2}$  ok. 24 tys. lat), został odkryty kilka miesięcy później, wiosną 1941 r. Potem przyszły: ameryk i kiur (1944), berkele (1949), kaliforn (1950), einstein (1952), ferm (1953), mendelew (1955), nobel (1958) i seaborg (1974) [7–10]. W syntezie wszystkich tych 10 pierwiastków, poczynając od plutonu, a kończąc na seaborgu, Seaborg odegrał istotną rolę i jest tych odkryć współautorem.

Jest godne uwagi, że prawie żadne zajęcia i obowiązki nie potrafiły odciągnąć go od prac nad syntezą transuranowców. Jedyne pełnienie funkcji przewodniczącego Komisji Energii Atomowej USA (1961–1971), związane z koniecznością właściwie ciągłego przebywania w Waszyngtonie, nie pozwoliło mu na



wzięcie udziału w pracach nad syntezą pierwiastków 103, 104 i 105, prowadzonych w Berkeley właśnie w tym okresie.

Obecnie tak bardzo faworyzowane i rozwijane przez Seaborga w Berkeley prace nad syntezą pierwiastków transuranowych są kontynuowane i zaowocowały ostatnio otrzymaniem pierwiastków 116 i 118 oraz izotopu  $^{285}114$  pierwiastka 114 [11] (por. też [12]). Izotopy  $^{287,288,289}114$  tego pierwiastka zostały otrzymane w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej.

Należy jednak dodać, że oprócz wielu pierwiastków transuranowych, Seaborg jest współodkrywcą ponad 100 izotopów różnych pierwiastków z różnych obszarów układu okresowego, w tym takich izotopów, jak: jod-131, żelazo-55, żelazo-59, kobalt-60, mangan-54 czy antymon-124, mających bardzo ważne zastosowanie w medycynie. Jest także współodkrywcą (1941 r.) ważnego dla energetyki (tj. dającego możliwość samopodtrzymującej się reakcji łańcuchowej) izotopu uranu:  $^{233}\text{U}$ . Jest to jeden spośród tylko trzech takich izotopów:  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{239}\text{Pu}$ , w tym te dwa, które wytworzono sztucznie ( $^{233}\text{U}$  oraz  $^{239}\text{Pu}$ ), zostały otrzymane właśnie przez Seaborga ze współpracownikami. Wszystko to było naturalnie możliwe dzięki berkeleyowskim cyklotronom, zbudowanym przez E.O. Lawrence'a, dzięki czemu Berkeley było przez długie lata miejscem wyjątkowym w świecie. Seaborg uznawany był powszechnie za najefektywniejszego użytkownika tych cyklotronów. Umiał docenić możliwości, jakie dawały, i zrobić z nich właściwy użytek.

Bardzo ważną sprawą dla syntezy i identyfikacji najcięższych pierwiastków były również odkrycia Seaborga w dziedzinie chemii tych pierwiastków.

#### 4. IDEA AKTYNOWCÓW

Idea okresowości we właściwościach pierwiastków chemicznych sformułowana została już w XIX w. i skryształizowała się w postaci układu okresowego, zaproponowanego przez Mendelejewa. Oprócz wprowadzenia ładu i przejrzystości we właściwościach kilkudziesięciu znanych już wtedy pierwiastków, miał on tę wielką wartość praktyczną, że pozwalał przewidzieć właściwości pierwiastków jeszcze nie znanych, zwłaszcza tych, których wyraźnie brakowało w układzie (puste miejsca). Wkrótce został on opracowany tak, że przewidywał miejsca dla 92 pierwiastków. W środku lat 30. XX wieku wszystkie one były już odkryte i wypełniły te miejsca, z wyjątkiem jedynie pierwiastków 43, 61, 85 i 87. Zdawano sobie jednak już wtedy sprawę, że brakujące pierwiastki muszą być radioaktywne, z czasami życia tak krótkimi, że nie mogły występować na Ziemi w stężeniach, które pozwoliłyby je wtedy zaobserwować.

Stan układu Mendelejewa w latach 30., gdy przystępowano do syntezy nowych pierwiastków, podany jest na rys. 2, zaczerpniętym z książki [8]. Według niego należało oczekiwać, że właściwości pierwiastków 93 i 94 będą zbliżone do właściwości odpowiednio renu i osmu. Tymczasem pierwiastki te, odkryte w Ber-

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85	86 Rn
87	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104

*lantanowce	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------------	----------	----------	----------	----------	----	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Rys. 2. Stan układu okresowego pierwiastków z lat trzydziestych, gdy przystępowano do syntezy nowych pierwiastków. Miejsca zaciemnione oznaczają pierwiastki jeszcze wtedy nie zaobserwowane (za [8])

keley w 1940 r., wykazywały właściwości bardzo zbliżone do uranu, a nie renu i osmu. Przez najbliższe kilka lat uważano więc uran, neptun i pluton za bliskich „krewnych”, ale dokładna relacja między ich własnościami pozostawała niejasna. Sądzono także, że podobna sytuacja będzie z pierwiastkami 95 i 96 i że cała ta piątka tworzyć będzie jedną grupę „uranowców”. Myśl ta jednak była błędna i eksperymenty mające na celu odkrycie pierwiastków 95 i 96, przeprowadzone według niej, zawiodły. Wtedy właśnie (1944 r.) Seaborg wysunął hipotezę, że prawdopodobnie wszystkie znane pierwiastki cięższe od aktynu są źle umieszczone w układzie okresowym i że wszystkie one razem z aktynem mogą tworzyć grupę podobną do lantanowców. Już od lat 20. wiadomo było, że lantan i pierwiastki ziem rzadkich, razem zwane lantanowcami, są bardzo podobne chemicznie i umieszczano je w układzie okresowym poza jego główną częścią, jako osobny wiersz. Nowa koncepcja Seaborga oznaczała, że pierwiastki 95 i 96 powinny mieć niektóre właściwości wspólne z aktynem, a niektóre wspólne z ich odpowiednikami z ziem rzadkich: europem i gadolinem, szczególnie co się tyczy trudności utleniania powyżej stopnia III. Gdy eksperymenty nad syntezą pierwiastków 95 i 96 zaplanowano zgodnie z tą koncepcją, pierwiastki te wkrótce, jeszcze w tym samym roku 1944, zostały odkryte.

Wysunięcie idei aktynowców i następnie jej uzasadnienie było jednym z głównych osiągnięć naukowych Seaborga. Przyczyniło się ono istotnie do odkrycia dalszych pierwiastków transuranowych (które były identyfikowane chemicznie) i poznania ich właściwości. Współczesna postać układu okresowego pierwiastków, ekstrapolowanego na podstawie przewidywań teoretycznych znacznie poza aktynowce, pokazana jest na rys. 3, zaczerpniętym z [8].

Historia badań chemicznych najcięższych pierwiastków oraz badania ostatnich lat przedstawione są np. w artykułach [13, 14] (zob. także [15]).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
119	120	121	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168

lantanowce	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

aktynowce	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

super- aktynowce	122	123	124	125	126											153
---------------------	-----	-----	-----	-----	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----

Rys. 3. Współczesny układ okresowy, uwzględniający także dalekie przewidywania teoretyczne. Zacieniowane są miejsca pierwiastków nie obserwowanych jeszcze (za [8], zaktualizowane)

## 5. METALLURGICAL LABORATORY

Manhattan Project, przedsięwzięcie mające na celu budowę bomby atomowej, kojarzy się zwykle z Los Alamos. Los Alamos było rzeczywiście centralnym laboratorium, skupiającym największą grupę wybitnych uczonych, mających za cel skonstruowanie bomby atomowej. Warto jednak pamiętać, że prace nad projektem odbywały się w wielu miejscach i że dla przedsięwzięcia tego pracowało bardzo wiele różnych instytucji.

Jedną z nich był Uniwersytet w Chicago, a dokładniej utworzone na jego terenie w grudniu 1941 r. laboratorium o nazwie Metallurgical Laboratory (Met Lab), która to nazwa miała być myląca i ukrywać jego prawdziwe zadanie. (Zauważmy, że Los Alamos Laboratory zostało utworzone w styczniu 1943 r., a więc ponad rok później.) Dyrektorem jego został znany fizyk, laureat Nagrody Nobla z 1927 r., Arthur H. Compton. Zadaniem Laboratorium było opracowanie metod wytwarzania plutonu w dużych ilościach, a także metod chemicznych wydzielenia i oczyszczania na dużą skalę. Pamiętajmy, że świeżo odkryty pluton (przełom 1940 i 1941 r.) był w chwili zakładania Met Lab dostępny tylko w mikroskopowych ilościach, niemożliwych do zważenia czy nawet zobaczenia gołym okiem. Wiadomo już jednak było, że jego izotop  $^{239}\text{Pu}$  był materiałem rozszczepialnym,

i to lepiej rozszczepialnym niż inny znany nuklid o tej własności:  $^{235}\text{U}$ . Nadawał się zatem do produkcji bomby jądrowej. Współautorem obu ważnych wydarzeń w sprawie plutonu-239, tzn. jego odkrycia i stwierdzenia jego rozszczepialności, był Seaborg i nic dziwnego, że jemu powierzono zadanie zorganizowania i kierowania grupą, która miała dokonać separacji chemicznej plutonu na dużą skalę. On także miał największą wiedzę i doświadczenie w zakresie chemii plutonu. Początkowo prace odbywały się w mikroskali, była to ultramikrochemia plutonu. Wystarczała jednak do poznania podstawowych właściwości chemicznych tego pierwiastka. Te mikroskopowe ilości plutonu otrzymywano przez naświetlanie uranu neutronami otrzymywanymi za pomocą cyklotronów (bombardowanie berylu deuteronami). W sierpniu 1942 r. udało się już zgromadzić próbkę, którą można było zobaczyć gołym okiem, a we wrześniu – próbkę, którą udało się już zważyć (2,27  $\mu\text{g}$ ). Do końca 1943 r. z materiału uzyskanego w cyklotronach udało się zgromadzić ok. 2 mg plutonu. Służył on do badań, które miały zdecydować o metodzie uzyskiwania go w dużych ilościach.

W sprawie wytwarzania plutonu na dużą skalę momentem przełomowym było uruchomienie przez zespół kierowany przez Enrica Fermiego, w ramach Met Lab, pierwszego na świecie reaktora jądrowego i pokazanie, że samopodtrzymująca się reakcja łańcuchowa może zachodzić. Było to w grudniu 1942 r. Reaktor Fermiego, a później większy reaktor doświadczalny, zbudowany w laboratoriach w Clinton w stanie Tennessee (które po wojnie przekształciły się w znane obecnie w świecie Oak Ridge National Laboratory), dostarczyły wiele wiedzy i doświadczenia do zbudowania dużych, przemysłowych reaktorów w Hanford w stanie Waszyngton. Pierwszy z nich rozpoczął pracę we wrześniu 1944 r. i już w grudniu tego samego roku dostarczył pierwszej partii materiału do separacji plutonu, prowadzonej w zlokalizowanych tam zakładach chemicznych. Separacja ta była wielkim problemem. Koncentracja plutonu w stosunku do uranu i produktów jego rozszczepienia, zawartych w materiale, była rzędu  $10^{-7}$ , a sam materiał niezwykle radioaktywny. Prace trzeba było prowadzić manipulatorami na odległość, spoza odpowiednich osłon, podobnie zresztą jak pracę z reaktorem. Ultramikrochemia (uprawiana z mikroskopową próbką uzyskaną w cyklotronach) była dziedziną nową i przeniesienie wiedzy zdobytej za jej pomocą na procesy w skali przemysłowej nie było oczywiste. Trudności jednak zostały pokonane i pierwsza przesyłka plutonu do Los Alamos nastąpiła już w lutym 1945 r., 16 lipca odbyła się w Alamogordo w stanie Nowy Meksyk udana próba bomby plutonowej, a 9 sierpnia tego samego roku bomba taka została zrzucona na Nagasaki, kończąc II wojnę światową (bomba zrzucona na Hiroszimę zawierała uran-235).

Z przytoczonych danych widać, jak szybko postępowały prace. Dziś trudno wyobrazić sobie ich intensywność. Tydzień roboczy wynosił ok. 60 godzin, a konieczne spotkania i dyskusje odbywały się po pracy, w nocy. Prace, które zostały wykonane w ciągu kilku lat, w normalnych warunkach zajęłyby prawdopodobnie lat kilkadziesiąt. Poznana przez te kilka lat złożona chemia plutonu to wiedza porównywalna z tą, jaką dla uranu gromadzono przez ponad 150 lat od czasu je-

go odkrycia. Motywacją pośpiechu była oczywista – obawa, że Niemcy posiadają tę broń wcześniej. Przecież to niemieccy uczeni (Hahn i Strassmann, przy ważnym udziale Lise Meitner) odkryli na krótko przed wojną zjawisko rozszczepienia. Panowała opinia, że w tej dziedzinie uczeni niemieccy wyprzedzają inne kraje o 2–3 lata. Obawa wyprzedzenia przez Niemców powiększana zresztą była częstymi ich oświadczeniami, że mają nową, rozstrzygającą broń. Że nie była to ta broń, wyjaśniło się dopiero po wojnie.

Prace prowadzone w Met Lab zostały bardzo szczegółowo opisane w książce Seaborga [16]. Są to zapiski jego dziennika z lat 1939–1946, opatrzone komentarzami i uzupełnieniami fizyka i dwóch historyków nauki z Uniwersytetu stanu Waszyngtonu.

Zrzucenie bomb na Hiroszimę i Nagasaki było dla wielu uczestników projektu Manhattan trudnym przeżyciem i problemem moralnym. Jest stosunkowo mało znane, że w Met Lab istniał 7-osobowy komitet (tzw. Komitet Francka, do którego należeli m.in. Seaborg i Leo Szilard), który wystosował apel do prezydenta Trumana i dostarczył go do Waszyngtonu w czerwcu 1945 r., by bombę zrzucić na tereny niezamieszkałe, jedynie w celu demonstracji jej siły. Apel spotkał się jednak z krytyką wpływowych osób i bomby zostały zrzuczone. Sam Seaborg wyrażał później zrozumienie dla tej decyzji, być może ratującej kilkaset tysięcy ludzi, którzy prawdopodobnie zginęliby, gdyby wojna potrwała dłużej i gdyby trzeba było dokonać inwazji Japonii. Decyzja ta pozwoliła też, w tak dramatyczny sposób, zademonstrować, czym jest ta broń, jak radykalnie zmienia sytuację świata i jak radykalnej zmiany wymaga w naszej świadomości i mentalności w sprawach rozwiązywania konfliktowych problemów tego świata. Wielu ludzi uważa, że bez tej demonstracji nie byłoby dostatecznej ostrożności wobec tej broni i losy świata mogłyby potoczyć się inaczej. Co do samych tych bomb, to Seaborg uważał, że po Hiroszimie zrzucenie drugiej bomby na Nagasaki nie było już potrzebne.

Na zakończenie tego rozdziału dodajmy może, jak doświadczenia wynikające z projektu Manhattan wykorzystano do organizacji badań w USA po wojnie. Wielka skuteczność tego projektu pokazała, jak efektywne mogą być duże zespoły badawcze, zorganizowane siłami wielu uniwersytetów, skoncentrowane na dobrze określonych celach badawczych i istotnie wsparte finansowo przez budżet państwa. Na takiej wobec tego zasadzie postanowiono utworzyć zaraz po wojnie wiele takich środowiskowych i jednocześnie wspieranych przez budżet państwa (narodowych) instytutów badawczych. Przykładem jest Argonne National Laboratory (które powstało w lipcu 1946 r. z jednego z działów Met Lab), Oak Ridge National Laboratory (które powstało z laboratoriów w Clinton w stanie Tennessee, zbudowanych na potrzeby Manhattan Project), czy Brookhaven National Laboratory, założone we wrześniu 1946 r. Spełniając funkcję centrów badawczych dla określonych części kraju, lokalizowane one były na ogół w pobliżu dużych miast (z dużymi uniwersytetami), będących naturalną bazą dla nich, jak Chicago (dla Argonne) czy Nowy Jork (dla Brookhaven). Znane dziś osiągnięcia tych

ośrodków są potwierdzeniem tego, że idea była dobra. Przeniesiono też ją do Europy, gdzie zrealizowała się np. w postaci CERN-u (wielkim ośrodkiem utworzenia CERN-u był urodzony w Polsce Isidor I. Rabi, uczestnik Manhattan Project). W skali europejskiej jednak taka „środowiskowość” oznacza już z reguły ośrodek międzynarodowy.

## 6. PRZEWODNICZĄCY KOMISJI ENERGII ATOMOWEJ

Funkcję przewodniczącego Komisji Energii Atomowej USA powierzył Seaborgowi prezydent John F. Kennedy (rys. 4) w styczniu 1961 r. Po tragicznej śmierci Kennedy’ego Seaborg pełnił ją także za prezydentury Lyndona B. Johnsona i Richarda M. Nixona, aż do rezygnacji w sierpniu 1971 r. Była to funkcja



Rys. 4. Seaborg (z lewej) z prezydentem Johnem F. Kennedym (16 lutego 1961 r.)

bardzo absorbująca, wymagała prawie ciągłego przebywania w Waszyngtonie, wielu wyjazdów, negocjacji, udziału w naradach i konferencjach. Bardzo wiele uwagi i sił poświęcił Seaborg na tym stanowisku sprawom kontroli i ograniczenia zbrojeń jądrowych, nierozprzestrzeniania broni jądrowej i zakazu jej prób. Za największe osiągnięcie w tej dziedzinie uważał zawarcie w 1963 r. między USA, Zjednoczonym Królestwem i ZSRR układu o zakazie prób jądrowych w atmosferze, przestrzeni kosmicznej i pod wodą. Seaborg odegrał też kluczową rolę w negocjacjach traktatu o nierozprzestrzenianiu broni jądrowej, zawartego w 1968 r., za prezydentury L.B. Johnsona. Wydarzenia związane z pełnieniem funkcji przewodniczącego Komisji Energii Atomowej opisał Seaborg w trzech książkach [17–19], a podróże odbyte w tym czasie – w książce [20]. Nazwa „nowy świat” w tytule tej książki odnosi się właśnie do świata ery energii jądrowej, która postawiła ludzkość w zupełnie nowej sytuacji, z czego nie zawsze dobrze zdajemy sobie sprawę.

## 7. DORADCA PREZYDENTÓW

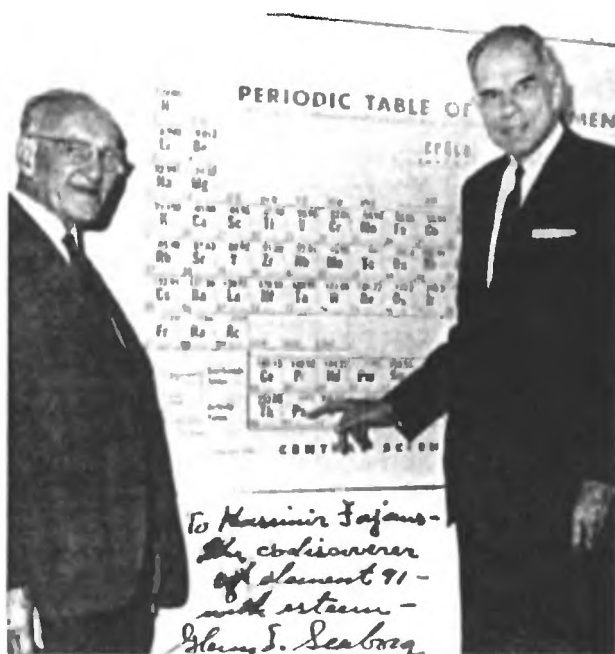
Funkcję doradcy kolejnych 10 prezydentów USA, od Franklina D. Roosevelta do George'a H.W. Busha, pełnił Seaborg w latach 1945–1993, a więc w ciągu 48 lat. Były to głównie sprawy związane z energią jądrową i zagadnieniami zbrojeń jądrowych, ale także sprawy badań naukowych i kształcenia. W ostatnich latach życia lubił opowiadać na wykładach, referatach i pogadankach podczas różnych konferencji i spotkań o tej swojej roli doradcy. Bardzo żywo przedstawiane i bogato ilustrowane przezroczami, cieszyły się dużym powodzeniem. Proszono go o spisanie tych wspomnień. Zrobił to w książce [21].

Książki Seaborga mają specjalną wartość. Nie jest to bowiem odtworzenie minionych zdarzeń z pamięci, przecież zawodnej, ale oparte są one na bardzo dokładnych i szczegółowych, codziennych zapiskach, które prowadził przez całe swe dojrzałe życie. Mają więc walor dokumentu.

## 8. ZWIĄZKI Z POLSKĄ

Związki te nie były liczne, miały jednak znaczenie. Seaborg odwiedził Polskę tylko raz (w 1967 r.), by wziąć udział w sympozjum poświęconym 100-leciu urodzin Marii Skłodowskiej-Curie. Sympozjum to zgromadziło wielu znakomitych fizyków i chemików. Oprócz naukowców polskich, wzięło w nim udział ok. 80 osób z 22 krajów świata, w tym tacy uczeni, jak Aage Bohr, Keith A. Brueckner, Kazimierz Fajans (rys. 5), Georgij N. Florow, Ilja M. Frank, Otto R. Frisch, Maria Goeppert-Mayer, Robert Hofstadter, J. Hans D. Jensen, Piotr L. Kapica, Alfred Kastler, Edwin M. McMillan, Giuseppe Occhialini, Cecil F. Powell, Glenn T. Seaborg, Leon Van Hove, Victor F. Weisskopf, John A. Wheeler i inni. Materiały tego sympozjum zostały wydane przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu [22].

Seaborg wygłosił referat pt. „Perspektywy zastosowań nauk jądrowych”. Mówił tam, że w naszej wizji rozwoju jakiejś gałęzi nauki i jej zastosowań często wykazujemy dużo konserwatyizmu. I zdarza się to także ludziom znakomitym, najlepszym nawet specjalistom. Na przykład lord Rutherford, przemawiając 11 września 1933 r. do członków Brytyjskiego Stowarzyszenia na Rzecz Rozwoju Nauki, powiedział na temat przemian jądrowych: „Ktokolwiek sądzi, że z tych przemian atomowych można będzie dostać energię, opowiada głupstwa”. Powiedział to zresztą w tej samej sali, w której poprzednio lord Kelvin twierdził, że atom jest niepodzielny. Niedostrzeżenie, że możliwości tkwiące w jądrze atomowym mogą być wykorzystane dla dobra ludzkości: w energetyce, rolnictwie, biologii, medycynie, archeologii, kosmonautyce i wielu innych dziedzinach, są takim właśnie konserwatyżmem. Podkreślał, że jest pilna potrzeba międzynarodowej solidarności, współpracy i wysiłku na rzecz użycia zdobytej wiedzy do poznania prawdy, przewyciężenia obaw, podejrzliwości i ślepych emocji zrodzonych



Rys. 5. Seaborg z fizykochemikiem polskiego pochodzenia (urodzonym w Warszawie) Kazimierzem Fajansiem (z lewej), wskazujący palcem na protaktyn, którego Fajans był współodkrywcą (z O. Goehringiem). Ze zbiorów prof. J. Hurwica

z uprzednich błędów i niewiedzy. Odwołał się tu do myśli Marii Skłodowskiej, że „niczego w życiu nie należy się bać – trzeba tylko starać się to poznać i zrozumieć”. Myśl tę przyjął niejako za motto swego wystąpienia i uznał, że przyszedł bardzo ważny czas, gdy trzeba więcej zrozumieć, by mniej się bać. Pamiętajmy bowiem, że był to rok 1967, okres zimnej wojny, gdy były duże obawy, w jakim kierunku pójdą badania jądrowe i ich zastosowania. Słowa te może nie miałyby większego znaczenia, gdyby nie wypowiedział ich przewodniczący Amerykańskiej Komisji Energii Atomowej, instytucji decydującej w sprawach jądrowych w USA, a w znacznej mierze i na świecie. Wiadomo też było, że Seaborg wkłada ogromny wysiłek w sprawę ograniczenia i kontroli zbrojeń jądrowych na świecie oraz w sprawę pokojowego wykorzystania energii jądra. Nie było to więc przemówienie gołosłowne.

W swojej dużej, dwutomowej książce [20], w której opisał 31 podróży, jakie odbył jako przewodniczący Komisji Energii Atomowej USA, umieścił także relację z Polski. Jest tam obszerny, dwudziestokilkustronicowy opis tego pobytu, ze szczegółowym omówieniem referatów, przeprowadzonych rozmów i złożonych wizyt. Niewykluczone, że opis jego wizyty w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku jest jednym z najdokładniejszych opisów tego Instytutu w tamtym czasie. Pisz, co robiono w poszczególnych działach, jakimi rozporządzano urządzeniami, kto nimi kierował (osoby te oprowadzały go). Dużo polskich nazw, na-



zwisk i imion zostało poprawnie zapisanych. Odwiedził także Instytut Radiochemii Uniwersytetu Warszawskiego, oprowadzany przez doc. Mieczysława Taubego, w towarzystwie rektora Uniwersytetu prof. Stanisława Turskiego i Pełnomocnika Rządu ds. Wykorzystania Energii Jądrowej Wilhelma Billiga. Opisując Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie nie omieszkał podać, że oprowadzał go prof. Józef Hurwic (rys. 6), który to Muzeum założył (w 1967 r., właśnie na okazję 100-lecia urodzin uczzonej) i który był wówczas prezesem Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Opisując wizytę w Żelazowej Woli nie pominął tego, że grała Barbara Hesse-Bukowska. Widać tu rękę Seaborga-kronikarza i dokumentalisty, który prowadził dziennik od czternastego roku życia. Z takich sprawozdań można się czegoś dowiedzieć i mogą one być dokumentem na przyszłość.



Rys. 6. Seaborg w Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie z założycielem tego Muzeum – prof. Józefem Hurwicem (z prawej) – 19 października 1967 r. (ze zbiorów prof. J. Hurwica)

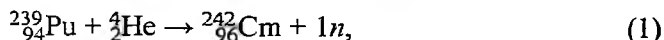
Dla Czytelnika polskiego może być ciekawe, co napisał o tej wizycie w raporcie dla prezydenta (Lyndona B. Johnsona). Oto wyjątki ([20], s. 739–740):

„Podczas pobytu w Polsce miałem możliwość zwiedzenia Instytutu Badań Jądrowych w Świerku pod Warszawą, a także Uniwersytetu Warszawskiego usytuowanego w samym mieście. Mam wrażenie, że Polska realizuje nieduże w swej skali, ale bardzo aktywne i znaczące badania oraz program rozwoju w dziedzinie jądrowej. Niektóre z ich prac są szczególnie wybitne i przyniosą im niewątpliwie dalsze uznanie międzynarodowe w tej dziedzinie. Ich urządzenia są bardzo dobrze wykorzystywane...

Jestem przekonany, że mój udział w tym sympozjum był bardzo pożyteczny i wzmacnia jeszcze moje przekonania do Pana planu budowy mostów między Wschodem i Zachodem. Polska jest z pewnością przykładem kraju, który ma twarz zwróconą ku Zachodowi i pragnie znaleźć jakieś sposoby bliższego związania się z nami i z Europą Zachodnią”. Był to rok 1967, okres zimnej wojny.

Udział Seaborga w sympozjum poświęconym 100-leciu urodzin Marii Skłodowskiej był jednym z wyrazów jego uznania dla jej osoby i dorobku. Uznanie to wyrażał zresztą niejednokrotnie. Na przykład podczas uroczystości 15-lecia istnienia Lawrence Radiation Laboratory w Livermore (ośrodek jądrowy podobny w swym charakterze do Los Alamos, położony ok. 60 km od Berkeley) mówił ([23], s. 203): „Początki radiochemii – i, ogólniej, naszej wiedzy o jądrze – można odnaleźć w odkryciu promieniotwórczości naturalnej przez Becquerela i we wcześniejszych pracach państwa Curie. Prace te, poczynając od 1896 r., otworzyły drogę do poznania jądra atomowego. Drogę do współczesnej radiochemii otworzyła przede wszystkim pani Curie, która w sposób pełen cierpliwości zastosowała metodę krystalizacji frakcyjnej do wydzielania i identyfikacji bardzo małych ilości substancji radioaktywnej z dużych ilości blendy smolistej. W szczególności jej wspaniałe odkrycie, wydzielenie i przejrzyste podanie własności chemicznych radu, stanowi wzór, na który my, jej następcy, patrzymy z podziwem i nabożnym szacunkiem”.

Uznanie swoje dla Marii Skłodowskiej-Curie i jej męża Piotra wyraził Seaborg w sposób najwyższy, proponując wraz ze współodkrywcami, i wśród nich jednym z nas (A.G.), nazwę curium (kiur) dla pierwiastka o liczbie atomowej  $Z = 96$ , odkrytego w 1944 r. Przypomnijmy wszystkim współautorów tego odkrycia: G.T. Seaborg, R.A. James, L.O. Morgan i A. Ghiorso. Izotop  $^{242}\text{Cm}$  tego pierwiastka, o czasie połowicznego zaniku 162,9 dni, wytworzony został latem 1944 r. w Berkeley w reakcji



tnz. przez bombardowanie jąder plutonu-239 jonami helu-4 [24, 25]. Jony helu przyspieszane były w berkeleyowskim cyklotronie o średnicy 60 cali. Wydzielenia i identyfikacji dokonano metodami chemicznymi w Met Lab w Chicago. W identyfikacji tego nowego pierwiastka decydujące było stwierdzenie obecności znanego wcześniej izotopu plutonu-238, jako produktu rozpadu  $\alpha$  nowo wytworzonego jądra  $^{242}\text{Cm}$ .

W roku 1974 Glenn Seaborg został wybrany na członka zagranicznego Polskiej Akademii Nauk. Jedną z jego książek (*Man-made transuranium elements*, 1963) została przetłumaczona przez dra Edwarda Józefowicza na język polski [7].

## 9. UZNANIE

Trudno byłoby wymienić wszystkie doktoraty honorowe (ok. 50) przyznane Seaborgowi przez uczelnie na całym świecie oraz członkostwa różnych akademii. Zwróćmy uwagę tylko na niektóre, dość szczególne wyróżnienia.

Jednym z nich było niewątpliwie przyznanie mu (wspólnie z E.M. McMillanem) w 1951 r. Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za badania pierwiastków transuranowych (rys. 7). Drugim ważnym wyróżnieniem było przyznanie mu



Rys. 7. Seaborg (z lewej) z E.M. McMillanem wkrótce po otrzymaniu wiadomości o przyznaniu im Nagrody Nobla (1951 r.)

w 1959 r. bardzo prestiżowej nagrody im. Enrica Fermiego. Nagroda Fermiego została ustanowiona przez Komisję Energii Atomowej USA w roku 1954 (wkrótce po śmierci Fermiego) w celu uhonorowania ludzi, którzy wnieśli szczególnie wkład do rozwoju, zastosowania i kontroli energii jądrowej. Wręczana była wspólnie przez prezydenta USA i przewodniczącego Komisji Energii Atomowej (Komisja ta była ciałem autonomicznym w stosunku do innych resortów i podlegała bezpośrednio prezydentowi) lub samego przewodniczącego w imieniu obu tych osób. W latach 1961–1971, jak pisaliśmy już, przewodniczącym Komisji był Seaborg i on zatem wręczał tę nagrodę w tych latach. Nagrodę Fermiego otrzymali tak wybitni uczeni, jak John von Neumann (1956), Eugene P. Wigner (1958), Hans A. Bethe (1961), Edward Teller (1962), Otto Hahn, Fritz Strassmann i Lise Meitner (wspólnie we troje w 1966 r.), John A. Wheeler (1968) i inni. Hahn, Strassmann i Meitner otrzymali ją za badania, które doprowadziły do odkrycia rozszczepienia jądrowego. Na rys. 8 pokazujemy wręczenie tego wyróżnienia pani Lise Meitner w Cambridge, gdzie wtedy mieszkała, ponieważ nie była już w stanie przybyć (miała już wtedy 88 lat) do Wiednia, siedziby Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej, gdzie Nagroda wręczona została współwyróżnionym z nią Hahnowi i Strassmannowi. Seaborg, który miał dla niej wielkie uznanie, pojechał więc do niej. Ostatnio uczczono ją nazywając pierwiastek 109 jej nazwiskiem (meitner).



Rys. 8. Wręczenie Nagrody im. E. Fermiego przez Seaborga pani Lise Meitner (Cambridge, 23 października 1966)

Wyjątkowym wydarzeniem było utworzenie już za jego życia w Livermore w 1991 r. instytutu badań nad transaktynowcami, nazwanego jego imieniem: The Glenn T. Seaborg Institute for Transactinium Science (pierwszym jego dyrektorem była współautorka tego artykułu – D.C.H.).

Wydarzeniem jednak absolutnie bezprecedensowym było zaproponowanie przez jednego z autorów tego artykułu (A.G.), jako głównego współodkrywcy pierwiastka 106, nazwy seaborg (seaborgium) dla uczczenia Glenna Seaborga już za jego życia. Pierwiastek 106 wytworzony został w 1974 r. i Seaborg należał do współautorów tego wydarzenia (pełną ich listę stanowi spis autorów pracy [26],



Rys. 9. Dyskusja o pierwiastkach superciężkich podczas sympozjum zorganizowanego w Instytucie Ciężkich Jonów w Darmstadtzie (Niemcy) w listopadzie 1996 r., z okazji przejścia na emeryturę prof. Petera Armbrustera (jednej z głównych osób związanych z syntezą najcięższych pierwiastków). Od lewej: A. Sobiczewski, Seaborg i A. Ghiorso (12 listopada 1996)

donoszącej o tym odkryciu). Propozycję przedstawiono po wielu konsultacjach ze współodkrywcami pierwiastka 106 oraz wieloma osobami ze środowiska fizyków i chemików. W środowiskach tych nie było wątpliwości, że Seaborg na takie uznanie zasługuje, niepewność była tylko, czy powinno się to zrobić za jego życia. Propozycja, przedstawiona w 1994 r., została zaaprobowana przez Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne, ale odrzucona przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). Przyjęcie tej propozycji przez IUPAC nastąpiło dopiero 3 lata później, w sierpniu 1997 r., i nazwa została nadana. Seaborg nie ukrywał, że dało mu to bardzo wiele satysfakcji, dużo więcej niż Nagroda Nobla (rys. 10). Jako ciekawostkę można dodać, że wśród wielu haseł, które napisał do małej encyklopedii nauki i techniki [27], przygotowywanej właśnie przez Wydawnictwo Prószyński i S-ka do wydania polskiego, znajduje się także hasło „seaborg”. Napisał je, gdy tak już się ten pierwiastek nazywał, tzn. gdy był to już „jego” pierwiastek.



Rys. 10. G.T. Seaborg w swoim gabinecie w LBL w Berkeley, wskazujący na pierwiastek 106 w układzie okresowym, nazwany jego imieniem (1994 r.)

Gdy w 1998 r. znany tygodnik „Chemical & Engineering News”, wydawany przez Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne, ogłosił z okazji swego 75-lecia ankietę na 75 ludzi, którzy wnieśli najwybitniejszy wkład w dziedzinę chemii w czasie 75 lat jego istnienia, zostało zgłoszonych aż 1200 osób. Krąg bowiem czytelników tego czasopisma jest bardzo duży; wykracza on znacznie poza już dużą liczbę samych członków Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego, którzy je otrzymują. (Warto tutaj zwrócić uwagę, że Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne jest największym towarzystwem naukowym na świecie; liczy ponad 160 tys. członków.) Według liczby głosów, Seaborg był trzeci na liście (a pierwszy spośród osób żyjących). Wyprzedzili go tylko Linus C. Pauling i Robert B. Woodward. Przyglądając się pierwszym 75 osobom na tej



Rys. 11. Seaborg i D.C. Hoffman w dniu 24 sierpnia 1998 r. podczas Zjazdu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego w Bostonie, na niewiele godzin przed nastąpieniem wylewu

liście, których nazwiska, wraz z krótkimi danymi i głównymi osiągnięciami, podało pismo, wydaje się, że uprzywilejowani w pewien sposób zostali ludzie jeszcze żyjący lub zmarli niedawno oraz Amerykanie, co jest zrozumiałe. Są jednak i ludzie spoza Stanów Zjednoczonych i zmarli już dość dawno temu, jak np. Maria Curie (zmarła w 1934 r.) czy jej córka Irena Joliot-Curie (zmarła w 1956 r.). Pewną rolę odegrały tu chyba też sympatie i różne względy pozanaukowe. Ciekawe jest np., że wśród tych 75 wyróżnionych jest Lise Meitner, a nie ma Ottona Hahna, jej współpracownika i przez wiele lat przełożonego, laureata Nagrody Nobla z chemii (w 1944 r.), nagrody tak prestiżowej, której Meitner nie otrzymała.

Seaborg, oprócz uznania, cieszył się dużą i powszechną sympatią. Wyrazem tego uznania i sympatii był także przebieg specjalnego sympozjum poświęconego pamięci Seaborga, a zorganizowanego w ramach 220. Zjazdu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego, który odbył się w Waszyngtonie w sierpniu 2000 r. Temat sympozjum: „Właściwości chemiczne i jądrowe najcięższych pierwiastków” spowodował, że zgromadziło ono zarówno chemików, jak i fizyków z całego świata. To połączenie obu dziedzin charakterystyczne było dla całej działalności i dorobku Seaborga, podobnie zresztą jak dla Marii Skłodowskiej-Curie i wielu innych uczonych zajmujących się zagadnieniami promieniotwórczości.

## ZAKOŃCZENIE

Na zakończenie tego wspomnienia dodajmy może kilka uwag osobistych. Glenn Seaborg robił duże wrażenie na otoczeniu swoją konstruktywnością, ciągłym tworzeniem pewnych wartości. I wydawało się przy tym, że nie było dla niego rzeczy zbyt trudnych. Swoją pracowitością, umiejętnością koncentracji na jakiejś ważnej w danej chwili sprawie, konsekwencją i wytrwałością umiał pokonywać nawet bardzo duże trudności. A swoim zaangażowaniem i przykładem, a także umiejętnością współdziałania z innymi, potrafił zaangażować także innych. Pewnie dzięki tym cechom mógł tak wiele dokonać i tak wiele zostawić nam wszystkim.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Ghiorso, *Phys. Today*, 1999 no. 8, 77.
- [2] E. Rurarz, *Postępy Techniki Jądrowej*, 42, 1999 no. 3, 63.
- [3] A. Ghiorso, D.C. Hoffman, A. Sobiczewski, *Postępy Fizyki*, 2000, 51, 199.
- [4] G.T. Seaborg, R. Colvig, *Chancellor at Berkeley*, Institute of Governmental Studies Press, University of California, Berkeley 1994.
- [5] A. Ghiorso i in., *Phys. Rev.*, 1995, C51, R2293.
- [6] Proc. of the R.A. Welch 13th Conf. on Chemical Research: „The Transuranium Elements – The Mendeleev Centennial”, Houston (USA) 1969, The R.A. Welch Foundation, Houston 1969.
- [7] G.T. Seaborg, *Transuranowce – pierwiastki wytworzone przez człowieka*, PWN, Warszawa 1967.
- [8] G.T. Seaborg, W.D. Loveland, *The Elements Beyond Uranium*, J. Wiley, New York 1990.
- [9] D.C. Hoffman, A. Ghiorso, G.T. Seaborg, *The Transuranium People: The Inside Story*, Imperial College Press, London 1999.
- [10] A. Hryniewicz, A. Sobiczewski, *Postępy Fizyki*, 1994, 45, 111; A. Sobiczewski, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 615.
- [11] V. Ninov, K.E. Gregorich, W. Loveland, A. Ghiorso, D.C. Hoffman, D.M. Lee, H. Nitsche, W.J.Świątecki, U.W. Kirbach, C.A. Laue, J.L. Adams, J.B. Patin, D.A. Shanghnessy, D.A. Strellis, P.A. Wilk, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83, 1104.
- [12] A. Sobiczewski, *Postępy Fizyki*, 1999, 50, 264.
- [13] D.C. Hoffman, D.M. Lee, *J. Chem. Education*, 1999, 76, 331.
- [14] A. Bilewicz, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 631.
- [15] S. Siekierski, *Chemia pierwiastków*, Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa 1998.
- [16] G.T. Seaborg, *The Plutonium Story: The Journals of Professor G.T. Seaborg 1939–1946*, red. R.L. Kathren, J.B. Gough, G.T. Benefiel, Battelle Press, Columbus 1994.
- [17] G.T. Seaborg, B.S. Loeb, *Kennedy, Khrushchev, and the Test Ban*, University of California Press, Berkeley 1981.
- [18] G.T. Seaborg, B.S. Loeb, *Stemming the Tide: Arms Control in the Johnson Years*, D.C. Heath and Co., Lexington 1987.
- [19] G.T. Seaborg, B.S. Loeb, *The Atomic Energy Commission under Nixon: Adjusting to Troubled Times*, St. Martin's Press, New York 1993.

- [20] G.T. Seaborg, *Travels in the New World*, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley 1977.
- [21] G.T. Seaborg, *A Chemist in the White House: From the Manhattan Project to the End of the Cold War*, American Chemical Society, Washington, DC 1998.
- [22] *Maria Skłodowska-Curie Centenary Lectures*, Warsaw, Oct. 17–20, 1967, IAEA, Vienna 1968.
- [23] G.T. Seaborg, *Nuclear Milestones: A Collection of Speeches Recognizing Historic Discoveries and Landmarks of Nuclear Science*, W.H. Freeman and Co., San Francisco 1972.
- [24] G.T. Seaborg, *Chem. Eng. News*, 1945, **29**, 2190.
- [25] A. Ghiorso, R.A. James, L.O. Morgan, G.T. Seaborg, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 472.
- [26] A. Ghiorso, J.M. Nitschke, J.R. Alonso, C.T. Alonso, M. Nurmia, G.T. Seaborg, E.K. Hulet, R.W. Loughheed, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **33**, 1490.
- [27] *McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Science and Technology*, 4th Edition, New York 1998.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 grudnia 2000



**FOTO- I ELEKTROPRZEWODZĄCE  
SPRZĘŻONE POLIENY**

**PHOTO- AND ELECTROCONDUCTING  
CONJUGATED POLYENES**

**Kazimiera A. Wilk, Beata W. Domagalska**

*Institut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych,  
Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
E-mail: kaw@ itots.ch.pwr.wroc.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

Struktura i typy polienów

Synteza sprzężonych polienów

Stabilność termiczna sprzężonych polienów

Procesy przewodzenia przez łącznik polienowy

Procesy indukowane światłem

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---



**Kazimiera Anna Wilk** urodziła się w 1952 r. w Chocianowie (woj. dolnośląskie). Studia wyższe (1971–1976) odbyła na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu i otrzymała stopień magistra inżyniera chemika, w zakresie chemii i technologii organicznej. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 1979 r., stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych – w 1991 r., tytuł profesora nauk chemicznych – w 2001 r. Od 1979 r. pracuje w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych PWr, kolejno na stanowisku adiunkta, a od 1997 r. profesora nadzwyczajnego. Odbyła staż podoktorski (1981–1983) w University of Delaware (Newark, USA), w zespole fizycznej chemii organicznej oraz krótkoterminowe wizyty naukowe (1992) w ETH (Zürich, Szwajcaria), w zespole chemii supramolekularnej. Od 1996 r. jest kierownikiem Zakładu Naukowo-Dydaktycznego Chemia Surfaktantów i Układów Zdyspergowanych. Opublikowany dorobek naukowy K.A. Wilk wynosi 63 artykuły, 5 patentów, 33 komunikaty w konferencjach zagranicznych i 33 – w krajowych. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się w obszarze chemii i fizykochemii układów zdyspergowanych. Obejmują one zarówno syntezę amfifilowych związków fotoaktywnych oraz surfaktantów, jak i badania fizykochemiczne procesów agregacyjnych oraz fotochemicznych.



**Beata W. Domagalska** urodziła się w 1972 r. we Wrocławiu. W 1995 r. otrzymała stopień magistra inżyniera chemii (z wyróżnieniem), w zakresie technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W trakcie studiów była dwukrotnie stypendystką Ministra Edukacji Narodowej. W czerwcu 2000 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych (praca doktorska pt. „Synteza i właściwości amfifilowych sprzężonych polienów”) na Wydziale Chemicznym PWr. Od 1 listopada 2000 r. jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych PWr. Jej główne zainteresowania naukowe związane są z syntezą związków amfifilowych o specyficznych właściwościach użytkowych, procesami foto- i elektroindukowanymi w strukturach zagregowanych, analizą struktury związków organicznych (NMR, IR, widma Ramana, UV-VIS) oraz modelowaniem molekularnym związków amfifilowych o specyficznych właściwościach użytkowych. Jest współautorką 9 publikacji (w tym 6 w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym). Brała aktywny udział w międzynarodowych (4 komunikaty) i krajowych (4 komunikaty) konferencjach naukowych.

## ABSTRACT

The design of optoelectronic components with molecular dimensions is an area of active experimental research and theoretical calculations. Unsaturated organic molecules containing  $\pi$ -conjugated bonds have been explored in connection with "molecular wires", transfer of electrons across lipid membranes, molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer.

In this paper we report the most recent achievements related to synthesis and properties (i.e., spectroscopic data, intramolecular charge transfer (ICT) and electron transfer processes, thermal stability) as well as potential applications of well defined oligomeric conjugated structures derived from oligomers of acetylene; in literature they are named conjugated polyenes. These compounds are characterized by the presence of polar end groups: the donor (D – e.g., derived from anilines, thiophenes, ferrocenes, 1,4-dithiafulvenes, julolidine moiety) with electron donating capabilities and the acceptor (A – e.g., nitro, formyl, dicyanomethylene, derived from thiobarbituric acid) able to withdraw electrons (Fig. 1, Table 1). The D and A groups are connected through a conjugated  $\pi$ -system (e.g., polyenic, polyaromatic or polyheteroaromatic chain). Unsymmetrical substitution of the polyene chain defines a class of push-pull polyenes and a symmetrical one creates push-push or pull-pull entities. Their structural properties are the result of a subtle balance between different factors, among which of particular importance are the chain length and the donor acceptor strength (Fig. 2).

The synthesis of polyene chains has been widely explored in literature. The most commonly employed procedure for the synthesis of conjugated spacers involves a sequence of Wittig-type reactions (Fig. 3, Table 2). The alternative, iterative modular method applies oligosiloxo ethers as building blocks and 5,5-dietoxypenta-2-enal as template to involve the polyene chain increase (Fig. 4.).

According to literature all conjugated polyenes reveal satisfactorily high decomposition temperature (above 230 °C), what makes them good candidates for optoelectronic devices (Tables 3 and 4).

The conjugated polyenes are of particular interest as model systems of one dimensional conjugated chromophores. It is now generally recognized that bipolaronic charge states dominate in most oxidatively doped  $\pi$ -electron conjugated structures with non-degenerate ground states (Fig. 6). In general, all such molecules undergo a Peierls distortion, making charge transport between chain ends dependent upon thermal processes and limiting the rate of such charge transport. The use of solitonic moieties as charge carriers in molecular wires is among the initial proposals for molecular electronics (Fig. 7). Solitons have also been suggested for use in molecular gates or switches (Fig. 8).

The UV-VIS spectra of the D- $\pi$ -A system in solution display a low energy absorption band, which is attributed to the ICT from the donor to the acceptor unit, and the efficiency of such a process modulates the physical properties of the system. Some examples are collected in Tables 5, 6 and 7.

## WPROWADZENIE

Współczesne badania podstawowe w zakresie fizykochemii układów zdypergowanych skupiają się wokół poszukiwania nowych materiałów, wykazujących interesujące właściwości optoelektroniczne [1–8]. Szczególną rolę odgrywają w nich sprzężone polieny (jest to ogólnie stosowana w literaturze nazwa dla oligomerów acetylenu), zawierające w swojej strukturze grupy donorowe i akceptorowe (ang. *push-pull polyenes*) [9–18].

Ogromnym wyzwaniem nowoczesnej chemii i fizyki jest synteza oraz badanie właściwości optycznych i elektrycznych komponentów biologicznych układów supramolekularnych, biorących udział w procesach fotosyntezy, zapamiętywania i przekazywania informacji, a także w procesach widzenia. Związki organiczne, które odgrywają centralną rolę w tych układach, są w rzeczywistości foto- lub elektroprzewodzącymi urządzeniami na poziomie molekularnym. Zawierają one w swojej strukturze układ sprzężonych wiązań  $\pi$ , determinujących ich specyficzne właściwości. Przykładem takiego układu jest łącznik polienowy, który występuje pospolicie w przyrodzie w strukturze różnych produktów naturalnych, np. w karotenoidach [19, 20], metabolitach kwasu arachidowego [21, 22], retinoidach [23, 24], antybiotykach [25, 26], kwasach tłuszczowych [27]. Karotenoidy biorą udział w wielu ważnych procesach fotochemicznych w roślinach [28, 29]. Retinoidy odgrywają ważną rolę w procesach widzenia [30] i są ligandami ważnych receptorów jądrowych komórek zwierzęcych [31, 32].

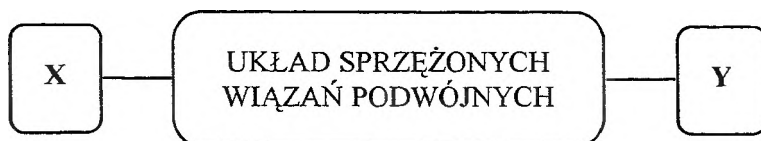
Badania dotyczące związków organicznych, zawierających sprzężone układy wiązań  $\pi$ , są realizowane w wielu renomowanych ośrodkach naukowych na świecie, toteż literatura na ich temat jest niezwykle bogata i różnorodna. Badania nad syntezą i właściwościami polienów należą do bardzo aktualnych tematów badawczych współczesnej chemii i mają wyjątkowo interdyscyplinarny charakter.

W niniejszej pracy autorki skoncentrowały się na właściwościach spektroskopowych i przewodzących sprzężonych polienów, za które odpowiedzialne jest wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu.

## STRUKTURA I TYPY POLIENÓW

W ostatnich latach intensywne badania objęły kilka grup związków zawierających jako sprzężone łańcuchy węglowe: związki acetylenowe [33], związki (hetero)aromatyczne [34–36], związki etylenowe [37, 38]. Polieny sprzężone [36, 39–46], zawierające ugrupowanie etylenowe oraz różne akceptory i/lub donory jako grupy terminalne, były szczegółowo badane głównie ze względu na ich duże hiperpolaryzowalności molekularne [17, 43, 44, 47], jak i potencjalne zastosowanie w zintegrowanej optoelektronice. Na rys. 1 uwidoczono ogólną strukturę sprzężonego polieniu oraz podział tych związków na podstawie rodzaju podstawników terminalnych.

Podstawniki „X” i „Y” są donorami (D) lub akceptorami (A). Częsteczka polienu może zawierać dwa identyczne podstawniki ( $X = Y = D$ , tzw. polienu typu *pull-pull*,  $X = Y = A$ , tzw. polienu typu *push-push*) lub jednocześnie donor i akceptor ( $X \neq Y$ , tzw. polienu typu *push-pull*). Jako najczęściej stosowane donory elektronów występują grupy: dialkiloamoniowe [47–49], alkoksyarylowe [47, 48,



X, Y = ugrupowanie donorowe (D) lub akceptorowe (A)

$X = Y = D$  – sprzężone polienu donorowo-donorowe (ang. *pull-pull*)

$X = Y = A$  – sprzężone polienu akceptorowo-akceptorowe (ang. *push-push*)

$X \neq Y$  – sprzężone polienu donorowo-akceptorowe (ang. *push-pull*)

Rys. 1. Ogólna struktura związku zawierającego łącznik polienu

50], ferrocen [51], pierścienie 1,3-ditiolowe [48, 51]. Jako najczęściej stosowane grupy akceptorowe można wymienić: kwas barbiturowy i jego pochodne [13, 14, 40, 54, 55], grupę nitrową [47–49], cyjanową [47, 48, 50], sulfonylową [51], policyjanowinylową [56, 57] i sole diazoniowe [51].

Rodzaj ugrupowania terminalnego, a także długość układu sprzężonego, wpływają w istotny sposób na równowagę układu sprzężonego. Wraz ze wzrostem mocy terminalnych podstawników donorowych i akceptorowych, stan podstawowy układu polienu przechodzi od formy neutralnej poprzez rezonansową (ang. *cyanine-like*) aż do formy o całkowicie rozdzielonych ładunkach (ang. *polimethine-like, zwitterionic*) [52] (rys. 2). Forma, w jakiej dany układ występuje, zależy również od jego otoczenia, np. polarności rozpuszczalnika lub obecności pola elektrycznego.



Rys. 2. Rozmieszczenie ładunków w sprzężonych polienuach o różnej mocy donora i akceptora

Cechą charakterystyczną dla łańcucha sprzężonego jest długość  $\pi$ -elektronowego układu sprzężonego między terminalnymi podstawnikami, zgodnie z zapisem D- $\pi$ -A. Przedłużenie sprzężenia cząsteczki możemy uzyskać przez podstawienie typu:  $\pi'$ -D- $\pi$ -A lub D- $\pi'$ - $\pi$ -A.

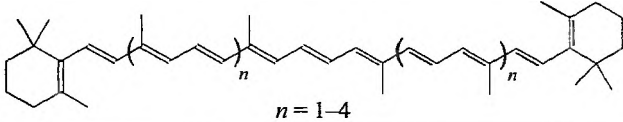
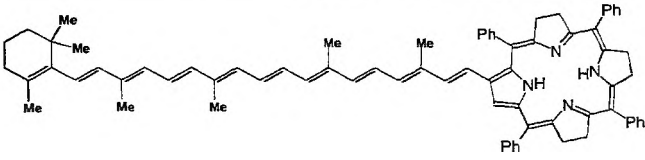
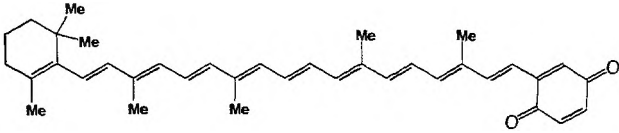
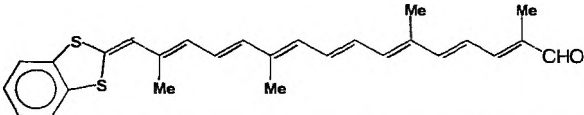
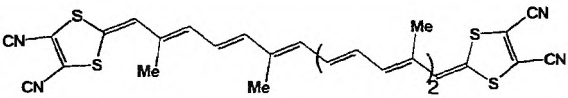
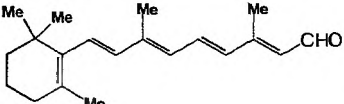
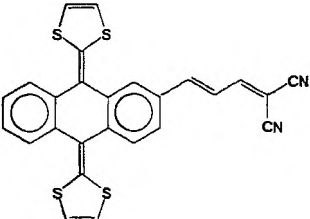
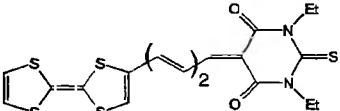
Właściwości sprzężonych polienuów wynikają z ich struktury elektronowej, a szczególnie oddziaływań i specyfiki układu sprzężonych wiązań  $\pi$  oraz oddziaływań tych wiązań z ewentualnymi podstawnikami [53]. Sprzężone układy organiczne mają zdolność przenoszenia elektronów. Wykazują nieliniowe właściwości optyczne, których źródłem jest charakter układu sprzężonych wiązań  $\pi$ ,

a szczególnie delokalizacja elektronów, zwiększająca zdolność układu do polaryzacji w porównaniu z układami nasyconymi [58].

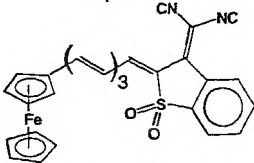
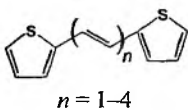
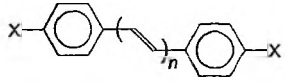
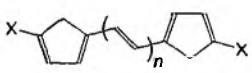
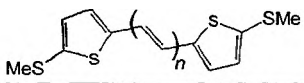
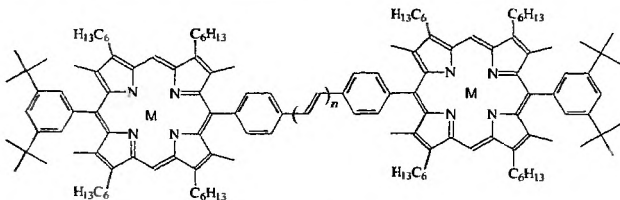
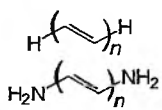
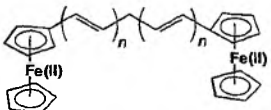
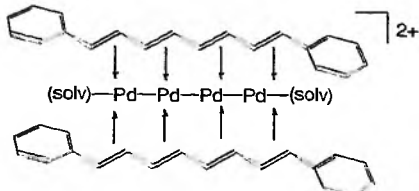
Zjawiska fizykochemiczne towarzyszące strukturom sprzężonych polienów stymulują szereg badań z dziedziny zarówno chemii czy fizyki, jak i biologii. Obejmują one takie zagadnienia, jak: przenoszenie elektronu (ang. *electron transfer*) [7, 9, 59, 60], przemiana energii świetlnej na chemiczną (ang. *light harvesting*) [28, 30, 61–63], foto- i elektroluminescencja [64–66], fluorescencja [62, 65, 67], nieliniowość odpowiedzi optycznej [5, 9, 10, 59, 68–69], magnetyzm [7], przewodnictwo elektryczne [71], tworzenie nierozpuszczalnych filmów monomolekularnych [72, 73]. Przykładowe struktury sprzężonych polienów wraz z badanymi zjawiskami fizykochemicznymi przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Przykłady związków zawierających układ sprzężonych wiązań  $\pi$  i badane zjawiska fizykochemiczne

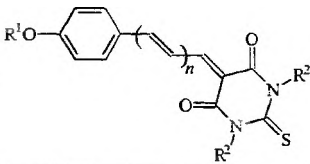
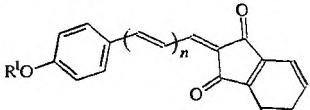
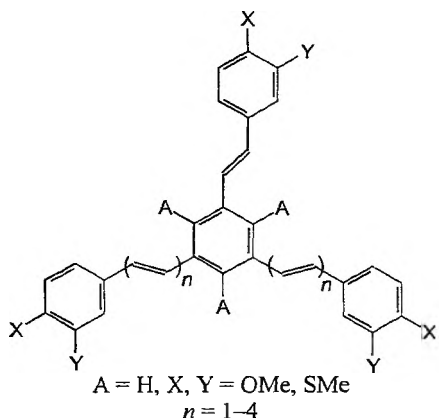
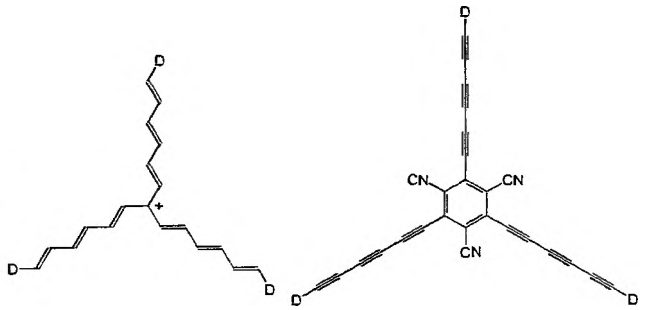
Nr	Struktura związku zawierającego układ sprzężonych wiązań $\pi$	Badane zjawisko fizykochemiczne	Lit.
<b>ZWIĄZKI (HETERO)AROMATYCZNE</b>			
1			[39]
2		generowanie trzeciej harmonicznej wobec wiązki laserowej, przeniesienie elektronu	[39]
3		przeniesienie ładunku elektrycznego (materiał półprzewodnikowy)	[39]
4		agregacja na granicy faz gaz-ciało stałe (na graficie)	[72]
5		agregacja na granicy faz ciecz-gaz (monowarstwowy), tworzenie monowarstw LB na hydrofobizowanej powierzchni szklanej	[73]

Nr	Struktura związku zawierającego układ sprzężonych wiązań $\pi$	Badane zjawisko fizykochemiczne	Lit.
<b>ZWIĄZKI TYPU KAROTENOIDÓW</b>			
6	 <p style="text-align: center;"><math>n = 1-4</math></p>	[25]	
7		przemiana energii świetlnej w energię reakcji chemicznej (ang. <i>light harvesting</i> )	[74]
8		[74]	
9		generowanie drugiej i trzeciej harmonicznej wobec wiązki laserowej	[70]
10		przeniesienie elektronu, generowanie drugiej harmonicznej wobec wiązki laserowej	[75]
11		elektroabsorpcja (efekt Starka)	[76]
<b>ZWIĄZKI ETYLENOWE</b>			
12		generowanie drugiej harmonicznej wobec wiązki laserowej, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu	[63]
13		generowanie drugiej harmonicznej wobec wiązki laserowej, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu	[67]

cd. tab. 1

Nr	Struktura związku zawierającego układ sprzężonych wiązań $\pi$	Badane zjawisko fizykochemiczne	Lit.
14		elektrochemicznie kontrolowane generowanie drugiej harmonicznej	[77]
15	 $n = 1-4$	fotoluminescencja, fluorescencja	[21, 64, 65]
16	 $X = R_2N, RS, RO, H;$ $n = 1-10$	fotoindukowane przeniesienie elektronu	[11]
17	 $X = R_2N, RS, RO, H;$ $n = 1-10$		[11]
18		przewodnictwo elektryczne	[71]
19	 $n = 1-4$	przewodnictwo elektryczne, fluorescencja	[67]
20	 $n = 9, 10$	fala solitonowa	[78]
21		przewodnictwo elektryczne	[63]
22		przewodnictwo elektryczne w hybrydzie organiczno-nieorganicznym	[79]

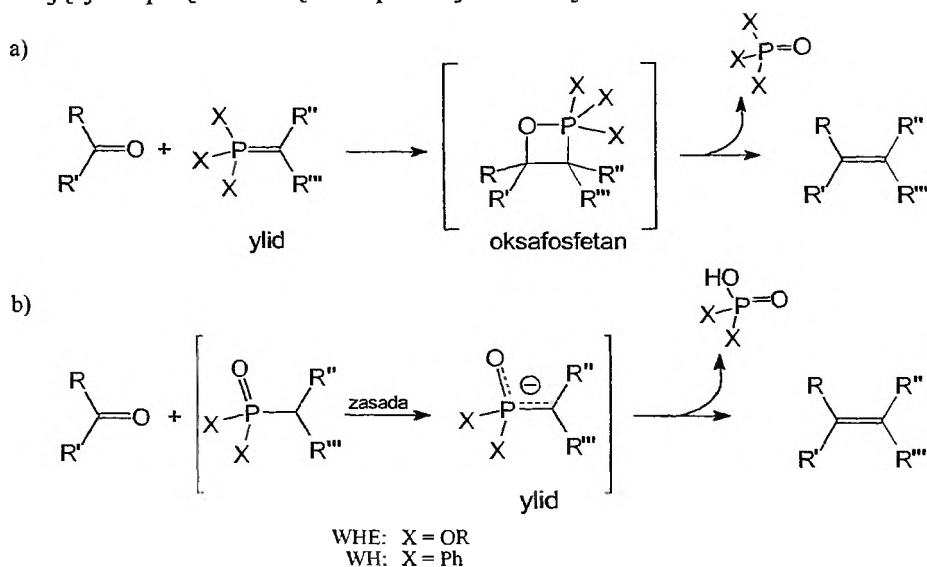


Nr	Struktura związku zawierającego układ sprzężonych wiązań $\pi$	Badane zjawisko fizykochemiczne	Lit.
23	 <p><math>R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{13};</math> <math>R^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; n = 1-7</math></p>	generowanie drugiej harmonicznej wobec wiązki laserowej, wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu	[80]
24	 <p><math>R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{13}, n = 1-7</math></p>		[81]
25	 <p><math>A = \text{H}, X, Y = \text{OMe}, \text{SMe}</math> <math>n = 1-4</math></p>	generowanie trzeciej harmonicznej wobec wiązki laserowej	[12]
26	 <p><math>D = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{N}(\text{Me})_2</math></p>	generowanie drugiej i trzeciej harmonicznej wobec wiązki laserowej	[82]

## SYNTEZA SPRĘŻONYCH POLIENÓW

Ogólna metodologia tworzenia struktury sprzężonego polieniu  $\text{AE}_n\text{D}$  obejmuje przeważnie budowę odpowiedniej długości łącznika polienowego  $\text{E}_n$ , a następnie wprowadzenie grup terminalnych o zadanych parametrach elektronodonorowych (D) lub elektroakceptorowych (A). Łańcuch polienowy może być skonstruowany jednoetapowo (łączenie dwóch krótkich łączników polienowych typu

karotenoidów) lub za pomocą iteracyjnego dobudowywania wiązania podwójnego do prekursora, najczęściej aldehydowego lub dialdehydowego. Należy tu zaznaczyć, że sam prekursor może zawierać w cząsteczce grupy A i D. Zarówno w metodzie jedno-, jak i wieloetapowej generowanie wiązania podwójnego jest etapem kluczowym. Najbardziej reprezentatywną metodą tworzenia wiązania podwójnego w układach sprzężonych jest, odkryta w latach 50., reakcja Wittiga [83, 84], której modyfikacje znane są jako reakcje Wittiga–Homera (WH) i Homera–Wadswortha–Emmons (HWE) [39, 45, 59, 67, 70, 84–88] (rys. 3). Podstawową wadą reakcji Wittiga, która w swej najprostszej postaci polega na reakcji aldehydu lub ketonu z ylidem fosforowym, jest jej ograniczona stereoselektywność. Przykłady zastosowania metodologii Wittiga do otrzymywania struktur zawierających sprzężone wiązania podwójne ukazuje tab. 2.

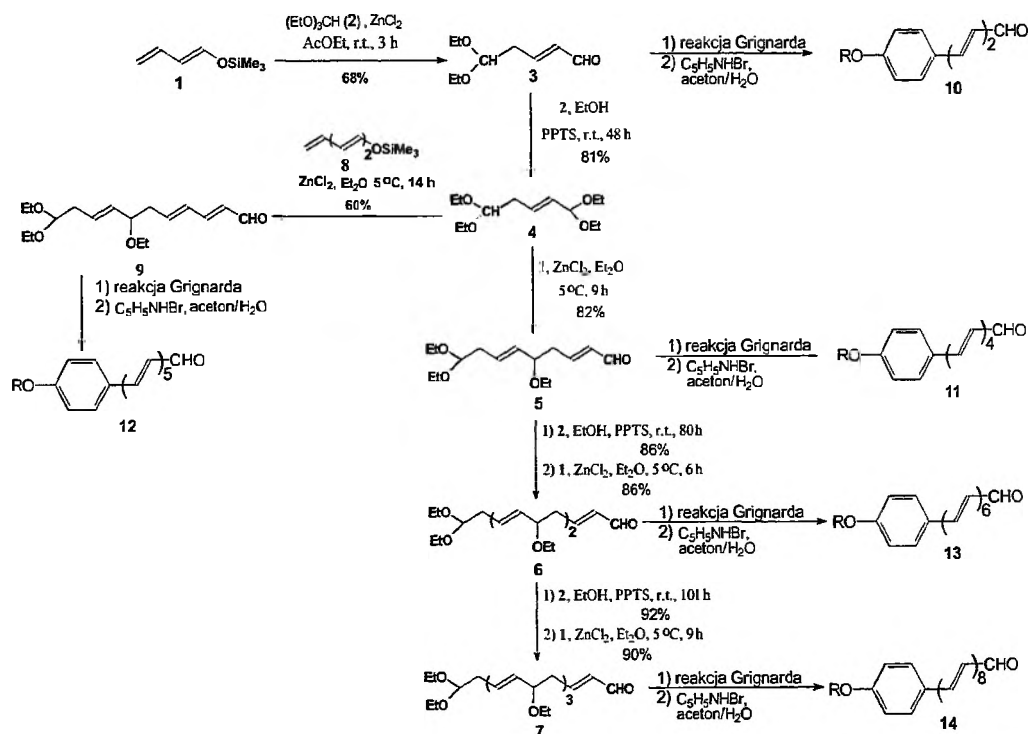


Rys. 3. Schemat a) prostej i b) zmodyfikowanej reakcji Wittiga

Element nienasyceń w strukturze sprzężonego polieniu można również kreować w oparciu o reakcję aldolową [89], sprzężenie winylowe katalizowane metalami przejściowymi (m.) [90, 91] i reakcje z reagentami metaloorganicznymi [92–98]. Do dość interesującego podejścia syntetycznego zaliczyć można wykorzystanie reakcji retro-Dielsa–Aldera, katalizowanej związkami wolframoorganicznymi [94]. Kondensacja Knoevenagla umożliwia równoczesne wprowadzenie wiązania podwójnego i ugrupowań donorowych lub akceptorowych i jest powszechnie stosowana do otrzymywania funkcjonalizowanych sprzężonych polienów [44, 46, 99].

Mimo, że osiągnięcia w dziedzinie syntezy związków, zawierających sprzężone układy wiązań podwójnych, są ogromne, z punktu widzenia wymagań współczesnej chemii są niewystarczające. Zastosowanie wymienionych metod daje dużo produktów ubocznych; otrzymywanie długich łańcuchów polienowych przebiega z niską wydajnością; często stereoselektywność reakcji jest ograniczona.

Niedawno opracowaliśmy dogodną metodykę syntezy długich łączników polienowych [100], aż do granicy ich trwałości, opartą na iteracyjnym łączeniu bloków budulcowych w reakcji, którą zalicza się do reakcji wywodzących się od kondensacji aldołowej (rys. 4.) Opiera się ona na łatwo dostępnych eterach silyloxyoligowinyłowych (np. 1-(trimetylosilyloksy)-1,3-butadien lub 1-(trimetylosilyloksy)-1,3,5-heksatrien), które charakteryzują się dużym zakresem syntetycznej wszechstronności. 5,5-Dietoksy-penta-2-enal **3** stanowi rodzaj rdzenia, który inicjuje rozbudowę łańcucha węglowego. Związek ten uzyskuje się w reakcji 1-(trimetylosilyloksy)-1,3-butadienu z ortomrówczanem etylowym w obecności  $ZnCl_2$  jako katalizatora. Poszczególne etapy procesu modularnego obejmuje zarówno reakcję tworzenia acetalu w warunkach katalizy kwasowej, jak i addycję danego bloku budulcowego (jeden z eterów silyloxyoligowinyłowych) do bisacetalu, której towarzyszy równoczesne przegrupowanie wiązania podwójnego. Kolejne powtórzenie tego etapu umożliwia utworzenie struktur **4-7** w wypadku 1-(trimetylosilyloksy)-1,3-butadienu, zaś **9**, gdy reagentem jest 1-(trimetylosilyloksy)-1,3,5-heksatrien. Otrzymane niepodstawione łączniki węglowe są chemicznie stabilne i dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Do ich końcowych grup aldehydowych można przyłączyć nukleofilowy reagent, którym w tym wypadku jest odczynnik Grignarda. W ostatnim etapie syntezy otrzymuje się układ sprzężonych wiązań podwójnych o konfiguracji E [**101**].



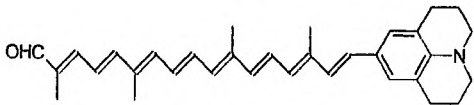
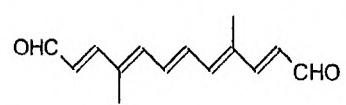
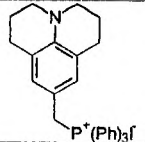
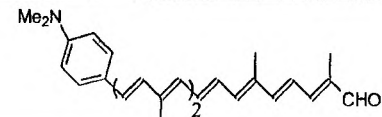

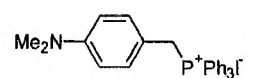
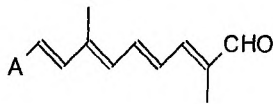
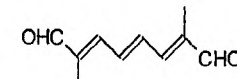
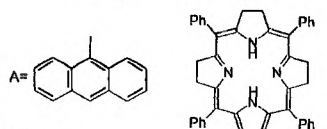
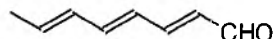
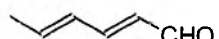
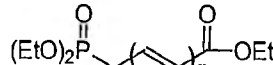
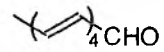
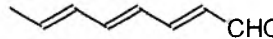
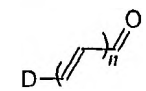
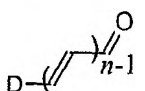
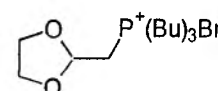
Rys. 4. Ogólne podejście syntetyczne tworzenia łańcucha polienowego przy zastosowaniu eteru silyloxywinyłowego (**1**, **8**) jako bloku budulcowego

Tabela 2. Synteza sprzężonych polienów przy użyciu metodologii Wittiga

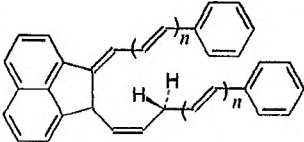
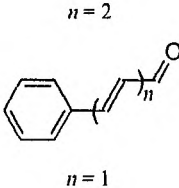
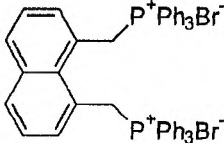
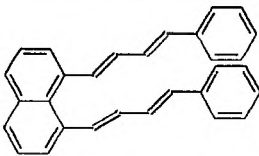

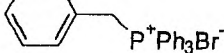
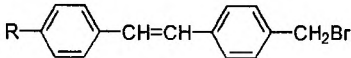
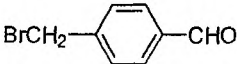
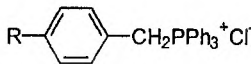
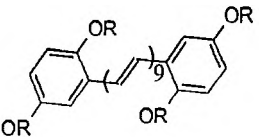
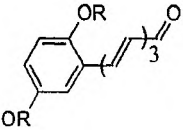
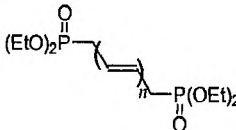
Nr	Sprzężony polien	Substraty	Warunki reakcji (wydajność)	Lit.	
ZWIĄZKI (HETERO) AROMATYCZNE					
1				<i>t</i> -BuOK, THF, (46%)	[42]
2				1) THF, <i>t</i> -BuOH, $T_{pok.}$ , (76%) 2) <i>N</i> -BuLi, DMF/THF, 0 °C, (40–65%)	[29]
3					[42]
4				Et <sub>3</sub> N-THF (65–90%)	[42]

ZWIĄZKI TYPU KAROTENOIDÓW

5				<p>1. <i>t</i>-BuOK, THF, -70 °C, Ar 2. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (50-90%)</p>	[17]
			<p><i>m</i> 0 0 0 1 1 R<sup>1</sup> H CH<sub>3</sub> H H CH<sub>3</sub> R<sup>2</sup> H H CH<sub>3</sub> H H</p>		
6				<p>1. MeOH/MeONa 2. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (31-57%)</p>	[43]
7				<p>1. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1) 2. MeOH/MeONa, <i>T</i><sub>pok.</sub>, 6 h, 24-42%, 3. H<sub>2</sub>O</p>	[43]
	<p><i>m</i> = 1-3, <i>n</i> = 2-4</p>				
8				<p>Kataliza międzyfazowa (c.st.-ciecz), <i>T</i><sub>pok.</sub> (91%)</p>	[44]
9				<p>Kataliza międzyfazowa (c.st.-ciecz) (47%)</p>	[44]
10				<p>Kataliza międzyfazowa (ciecz-ciecz) (82%)</p>	[36]
11				<p>Kataliza międzyfazowa (ciecz-ciecz) (82%)</p>	[36]

Nr	Sprzężony polien	Substraty	Warunki reakcji (wydajność)	Lit.
12			 Kataliza międzyfazowa (c.st.-ciecz) (42%)	[44]
13			 Kataliza międzyfazowa (ciecz-ciecz) (46%)	[35]
14			$A-CH_2-P^+Ph_3Br^-$  1. <i>n</i> -BuLi, Et <sub>2</sub> O, 1 h, <i>T</i> <sub>pok.</sub> 2. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 2 h, <i>T</i> <sub>pok.</sub> 1 h 3. (60%)	[45]
15			 1. 1,1 eq. NaH, THF, 0 °C, 5 min 2. DIBAL 3 eq., toluen -78 °C, 15 min 3. MnO <sub>2</sub> 12 eq., CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , <i>T</i> <sub>pok.</sub> , 40 min (82%)	[46]
16			1,2 j.w. 3. BaMnO <sub>4</sub> , 7,5 eq., CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT, 3 h (48%)	[46, 101]
17			 1. NaH/THF 2. H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	[40]

18	$R-(CH=CH)_{2n+3}R$	$R-(CH=CH)_nCHO$	$Bu_3P^+CH_2CH=CHCH_2P^+Bu_3$	2 Cl, NaOEt, EtOH lub DMF	[13, 14]
19	$R-(CH=CH)_{2n+2}R$		$Bu_3P^+CH_2(CH=CH)_nCH_2P^+Bu_3$	2 Br, NaOEt, EtOH lub DMF	[13]
20				Cat. I <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 2 h 68%	[56]
21				1. NBuLi, THF 2. TFA, H <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[57]
22				1. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C 2. 0 °C po dodaniu aldehydu 3. 2.5 M HCl, -50 °C → T <sub>pok</sub> .	[57]
23				1. PPh <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> lub benzol, 2-24 h w T <sub>pok</sub> .	[102, 103]
24				1. NaI, 15-korona-15, THF 2. TFA, H <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[49]
25			$Ph_3P-CHCHO$	Benzen, T <sub>wrz.</sub> , 85%	[57]

Nr	Sprężony polien	Substraty	Warunki reakcji (wydajność)	Lit.	
26		$n = 2$ 		1. THF, <i>n</i> -BuLi (2,2 eq.) 2. Samorzutne, termiczne przegrupowanie, $T_{pok}$ . 13%	[86]
27		$n = 1$ 		1. THF, <i>n</i> -BuLi (2,2 eq.) 25%	[86]
28				LiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 95% EtOH (30%)	[70]
29				1. NaH lub <i>t</i> -BuOK/THF 34-53%	[50]



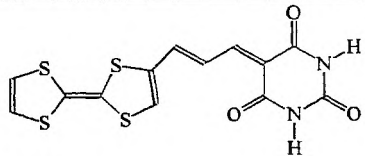
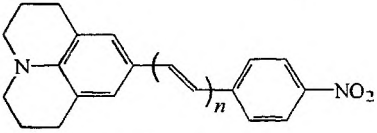
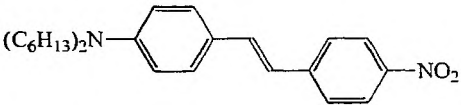
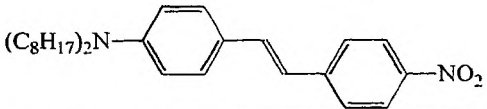
## STABILNOŚĆ TERMICZNA SPRZĘŻONYCH POLIENÓW

Ocena stabilności termicznej związku organicznego jest niezwykle ważna w aspekcie przyszłych prac aplikacyjnych. Związki zawierające układy sprzężonych wiązań  $\pi$  mogą być przydatne w urządzeniach optoelektronicznych, te zaś wprawdzie pracują w sposób stabilny i ciągły w temperaturze około 80 °C, ale podczas procesu technologicznego mogą być poddawane krótkotrwałemu (2 h) działaniu temperatury w przedziale od 250 do 300 °C [47, 104].

W wypadku donorowo-akceptorowych sprzężonych polienów zagadnienie stabilności termicznej obejmuje zarówno problem trwałości uporządkowania spolaryzowanych cząsteczek (np. istotnej dla nieliniowych właściwości optycznych materiału), jak i trwałości chemicznej związku [9, 105, 106]. Sprzężone polieny, opisane w literaturze, wykazują wystarczająco wysokie temperatury rozkładu (powyżej 230 °C).

Tab. 3 przedstawia przykłady sprzężonych polienów oraz ich temperatury topnienia ( $T_t$ ) i temperatury rozkładu ( $T_r$ ) uzyskane metodą DSC (ang. *differential scanning calorimetry*) [107]. Dla serii pochodnych polienowych, różniących się długością układu sprzężonego, można zaobserwować wzrost  $T_t$  wraz ze wzrostem liczby wiązań podwójnych. Przedstawione w tab. 3 dane wskazują, że wydłużenie łańcucha sprzężonego nie powoduje równoczesnego wzrostu temperatury rozkładu. W wypadku difenylopolienów podstawionych ugrupowaniem alkiloaminowym widać obniżenie temperatury topnienia i podwyższenie temperatury rozkładu wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.


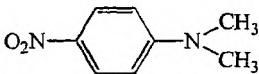
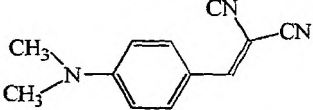
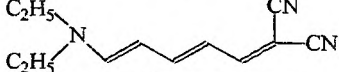
Tabela 3. Porównanie trwałości wybranych sprzężonych polienów

Związek	$n$	$T_t^{a)}$ [°C]	$T_r^{b)}$ [°C]	Lit.
	–	–	234	[74]
	1	172	271	[9]
	2	188	265	
	3	202	241	
	4	228	251	
	5	250	251	
	–	85	309	[9]
	–	53	338	[9]

<sup>a)</sup> Temperatura topnienia, <sup>b)</sup> temperatura rozkładu.

Podwyższenie temperatury rozkładu można uzyskać przez zastosowanie mieszanin polienów ze składnikami obojętnymi. Wyniki badań termicznej stabilności dla 5% roztworów prostych polienów w naftalenie (stabilnym termicznie i niereagującym z badanymi związkami) przedstawia tab. 4 [105]. Wzrost temperatury rozkładu zależy od rodzaju terminalnej grupy elektronoakceptorowej. Dla związków zawierających ugrupowanie dicyjanowinyłowe wzrost ten jest prawie dwukrotnie większy niż dla polienów z grupą nitrową [105].

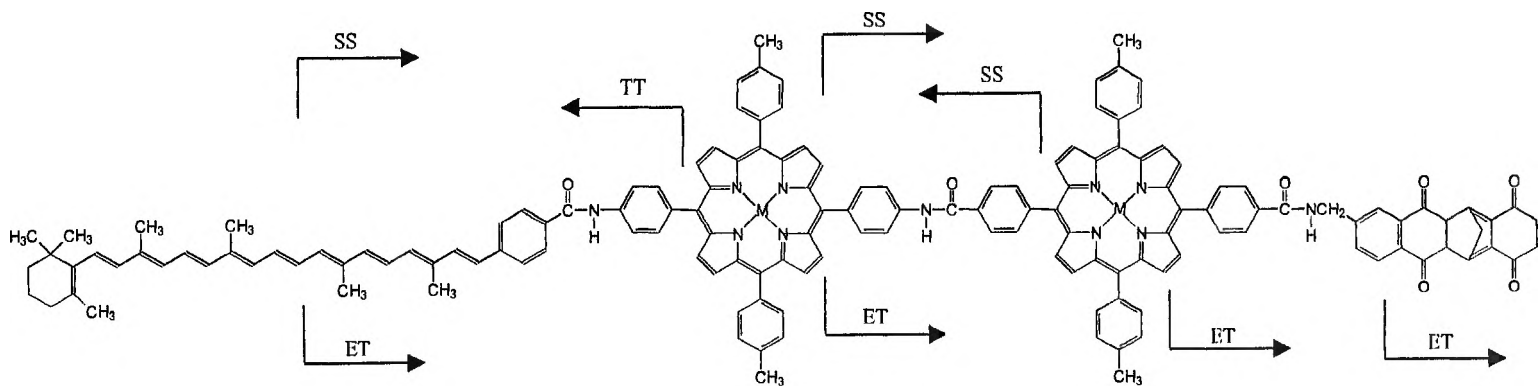
Tabela 4. Porównanie temperatury rozkładu związków czystych i roztworów w naftalenie [104]

Związek	Stężenie <sup>a)</sup> [% wag.]	$\Delta T^b)$
	5,7	39
	4,5	52
	10,4	92
	4,9	101

<sup>a)</sup> Zawartość badanego związku w naftalenie; <sup>b)</sup> różnica między temperaturą rozkładu związku w roztworze stałym a jego czystą formą.

## PROCESY PRZEWODZENIA PRZEZ ŁĄCZNIK POLIENOWY

Procesy fotosyntezy i widzenia są oparte na zjawisku indukowanego światłem przeniesienia elektronu [108, 109], którego efektem jest przepływ prądu wzdłuż cząsteczki. Fotosynteza w roślinach zielonych i bakteriach fotosyntetyzujących opiera się na zjawisku nieodwracalnego przeniesienia elektronu pomiędzy kolejnymi donorami i akceptorami [60]. Elektron po przejściu łańcucha donorów i akceptorów jest wykorzystywany w reakcjach chemicznych, przemiany dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego ( $\text{NADP}^+$ ) w postać zredukowaną ( $\text{NADPH}$ ) oraz fosforylacji, polegającej na przekształceniu 5'-difosforanu adenozy (ADP) w 5'-trifosforan adenozy (ATP). Obie te reakcje są podstawą energetyczną wszystkich procesów życiowych roślin zielonych lub bakterii fotosyntetyzujących [60, 110]. Aby wyjaśnić i szczegółowo opisać te fotoprocesy, przedsięwzięto próby skonstruowania sztucznych układów molekularnych, zdolnych do przemiany energii świetlnej na chemiczną w strukturach zawierających porfiryny i łańcuchy sprzężonych wiązań podwójnych [60]. Rys. 5 ukazuje przykład mode-



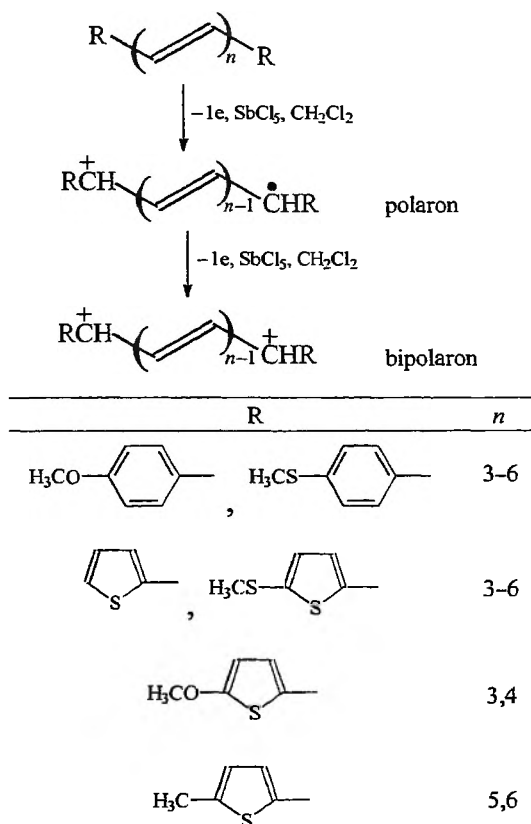
Rys. 5. Schemat fotosyntetycznego przeniesienia elektronu. Strzałki prezentują przeniesienie elektronu (ET), przeniesienie energii między stanami singletowymi (SS) i przeniesienie energii między stanami trypletowymi (TT)

lowania procesu fotosyntezy. Układ składa się z dwóch porfiryn, połączonych kowalencyjnie, polienu typu karotenoidu i sztywnego układu dichinonowego. Przemiana energii w prezentowanym przykładzie zachodzi na podstawie trzech podstawowych procesów fotochemicznych: przeniesienie energii pomiędzy dwoma stanami singletowymi (SS) lub trypletowymi (TT) oraz przez fotoindukowane przeniesienie elektronu (ET). Stan trypletowy porfiryny jest inicjatorem w reakcji powstawania wolnych rodników tlenu. W związku z tym przeniesienie energii TT, pomiędzy porfiryną a karotenoidem, pełni jednocześnie funkcję zapobiegawczą dla procesu powstawania wolnych rodników [60].

Zjawisko przeniesienia elektronu wzdłuż cząsteczki skierowało uwagę badaczy na sprzężone polieny jako potencjalne materiały molekularne dla optoelektroniki [111]. W oparciu o układy biologiczne przedsięwzięto próby skonstruowania syntetycznych układów molekularnych, zdolnych do wykorzystywania energii świetlnej w przemianach chemicznych. W układach syntezowanych rozdział ładunku, po przeniesieniu elektronu z donora na akceptor, nie jest trwały, co jest podstawowym warunkiem procesu fotosyntezy. Przeniesienie elektronu do stanu podstawowego może w takim układzie odbywać się bądź przez łańcuch sprzężony, łączący donor z akceptorem, bądź przez otoczenie – czyli cząsteczki rozpuszczalnika. W celu uzyskania trwałego rozdziału ładunku konieczne jest oddzielenie środowiska donora, znajdującego się na początku łańcucha, od środowiska akceptora, umieszczonego na końcu łańcucha, barierą nieprzenikalną dla elektronów. W takim układzie donor po oddaniu elektronu do procesu fotosyntezy przyjmuje funkcję akceptora, który pobierając elektron od cząsteczek o charakterze elektronodonorowym, obecnych w roztworze, ponownie staje się donorem. Jednocześnie akceptor, który kończy cały cykl przemian, może oddać pobrany elektron do środowiska, w którym zajdzie za jego pomocą nieodwracalna reakcja chemiczna. Jednym ze sposobów rozdzielenia fazy ciekłej na dwie odrębne, nie komunikujące się ze sobą przestrzenie, jest wytworzenie liposomów [112]. Ścianki liposomów, składające się z podwójnej warstwy fosfolipidów, mogą rozpuszczać w sobie różne cząsteczki lipofilowe, a przy tym stanowią nieprzepuszczalną barierę dla elektronów. Transport elektronów pomiędzy donorem i akceptorem jest w takim układzie zapewniony dzięki tzw. drutom molekularnym, wbudowanym w ścianki liposomu.

Drut molekularny definiuje się jako pojedynczą cząsteczkę (lub najwyżej kilka cząsteczek), która jest w stanie przenieść ładunek elektryczny pomiędzy donorem i akceptorem na dużą odległość (2–5 nm) [113]. W omawianym przykładzie drut molekularny musi zawierać długie łańcuchy alifatyczne, aby rozpuszczać się w rozpuszczalnikach organicznych, a jego długość musi odpowiadać grubości podwójnej warstwy lipidowej. Bardzo ważną cechą drutu molekularnego jest też zdolność do samorzutnego orientowania się w ściance liposomu, równoległe do łańcuchów węglowodorowych fosfolipidów. Wydaje się, że najlepiej spełniają te warunki liniowe układy sprzężonych wiązań podwójnych, występujących w polienach. Najbardziej typowe druty molekularne są symetrycznymi po-

lienami, zawierającymi terminalne ugrupowanie akceptorowe typu A- $\pi$ -A. Redukcja jednego z podstawników powoduje powstanie nośnika ładunku [114, 115], który migruje wzdłuż łańcucha polienowego do drugiego końca. Intensywne badania układów typu D- $\pi$ -D, w których nośnik ładunku był generowany przez wprowadzenie do roztworu czynnika utleniającego (np.  $\text{SbCl}_5$ ), były prowadzone przez Spanglera [71, 116]. W wyniku tych badań stwierdzono, że w obecności  $\text{SbCl}_5$  w roztworach  $\alpha,\omega$ -difenylpolienów i  $\alpha,\omega$ -ditienylopolienów powstają tzw. polarony i bipolarony [71, 116] (rys. 6). Wprowadzenie podstawników terminalnych o charakterze donorowym lub akceptorowym do łańcucha poliacyetylenowego (oligoacetylenowego) (rys. 6) wpływa na stabilizację zdelokalizowanego ładunku przez oddziaływania indukcyjne lub efekty mezomeryczne. W wypadku pochodnych  $\alpha,\omega$ -podstawionych nie ma więc odpowiednich stanów zdegenerowanych, jakie występują w poliacyetylenie [116]. Stechiometryczny dodatek utleniacza powoduje przeniesienie jednego elektronu i powstanie formy polaronowej. Nadmiar czynnika utleniającego powoduje, w wyniku przeniesienia drugiego elektronu, powstanie stanu bipolaronowego o dużej trwałości.

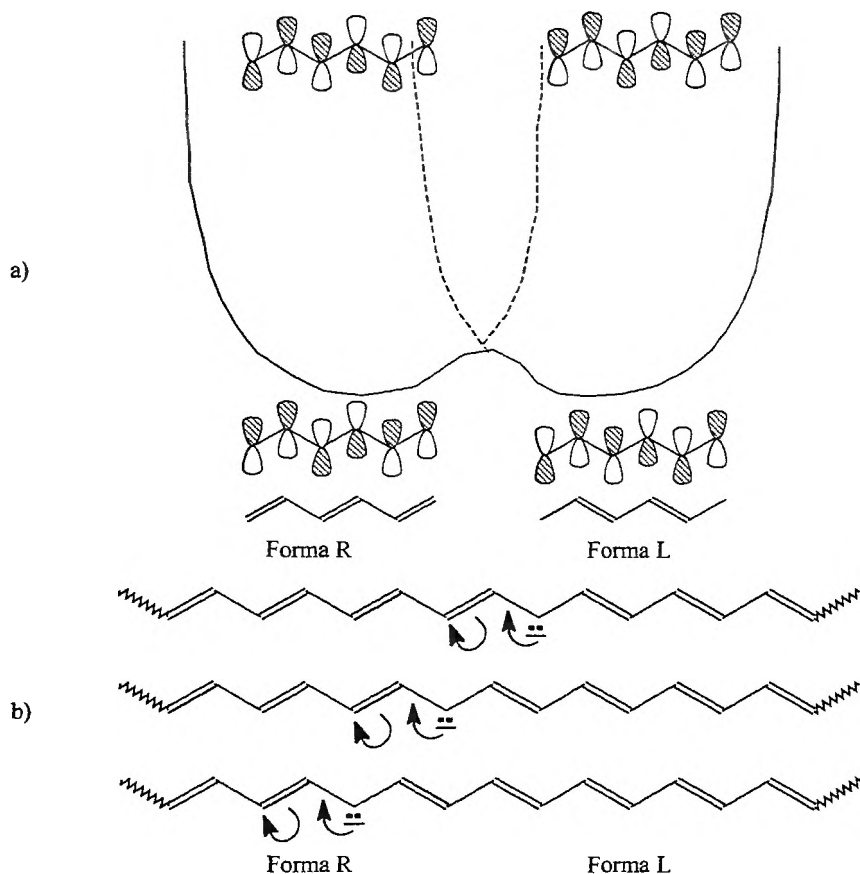


Rys. 6. Schemat procesu utleniania układu polienowego za pomocą  $\text{SbCl}_5$ , prowadzącego do powstania polaronów i bipolaronów w  $\alpha,\omega$ -difenylpolienach i  $\alpha,\omega$ -ditienylopolienach

Sprzężony układ wiązań podwójnych jest więc potencjalnym nośnikiem ładunku. Przewodnictwo w substancjach organicznych może mieć zarówno charakter metaliczny, jak i półprzewodnikowy [117, 118]. O procesach tych dyskutowano od strony teoretycznej przy zastosowaniu różnych modeli wariacyjnych [119–122] lub modelu Marcusa [123], który rozważa oddziaływania występujące w rozpuszczalnikach i reorganizację wiązań w procesie przewodzenia. Rozważania teoretyczne procesu przenoszenia elektronu na duże odległości [124–126] wykazują, że łącznik polienowy jest obiecującym układem przewodzącym [127–129]. Teoretyczne i eksperymentalne badania nad przewodzeniem układów sprzężonych, łączących terminalne ugrupowania o charakterze metalicznym (np. jony metali), dowiodły, że transport elektronu odbywa się przez przerwę energetyczną między orbitalami HOMO a LUMO łącznika [128, 129].

Według teorii solitonów [76, 130] nośnikiem ładunku w sprzężonym układzie wiązań podwójnych jest stabilizowany karboanion lub karbokation z maksimum ładunku w centrum defektu i zanikającą amplitudą wraz z oddalaniem się od centrum. Przeniesienie ładunku jest więc związane z migracją fali gęstości ładunku wzdłuż sprzężonego łańcucha (rys. 7b). Proces ten, będący efektem zaburzenia struktury (tzw. efekt Peierlsa), najprościej można wytłumaczyć na podstawie teorii symetrii oraz przejścia wzbronionego między dwiema formami układu sprzężonego, formami R oraz L (rys. 7a). Dla polienu o określonej liczbie wiązań podwójnych orbital molekularny HOMO charakteryzuje się występowaniem oddziaływań wiążących między atomami węgla, połączonymi wiązaniami podwójnymi, i antywiążących między atomami węgla, połączonymi wiązaniami pojedynczymi. Jednocześnie poziom LUMO charakteryzuje się obecnością oddziaływań wiążących między atomami węgla, połączonymi wiązaniami pojedynczymi, i antywiążących między atomami węgla, połączonymi wiązaniami podwójnymi. Z tego powodu symetryczny poziom HOMO formy R odpowiada poziomowi LUMO formy L oraz antysymetryczny poziom HOMO formy L odpowiada poziomowi LUMO formy R. W związku z tym efekt zaburzenia struktury Peierlsa odpowiada, termicznie zabronionemu w teorii Woodwarda-Hoffmana, przejściu na wyższy poziom energetyczny. Domieszkowanie poliacetylenów silnymi utleniaczami lub reduktorami powoduje pojawienie się przewodnictwa typowo metalicznego. Poliacetylen będzie występował w postaci dwóch łańcuchów R oraz L, które mogą między sobą konwertować przez przenoszenie ruchliwego ładunku – solitonu [131]. Zastosowanie domieszek typu  $n$  (takich, które powodują powstanie w materiale lokalnych poziomów donorowych) w poliacetylenie powoduje powstanie w łańcuchu formy anionu, stabilizowanego rezonansowo.

Zgodnie z literaturą można oczekiwać, że wydłużenie układu sprzężonych wiązań podwójnych względem osi głównej cząsteczki powinno polepszyć zarówno właściwości elektryczne (zwiększenie liczby sprzężonych elektronów  $\pi$ ), jak i optyczne (podwyższenie parametrów opisujących odpowiedź nieliniową ośrodka) rozważanych związków. Jednakże w wypadku długich układów sprzężonych mogą występować zaburzenia, polegające na niemal liniowym wzroście energii



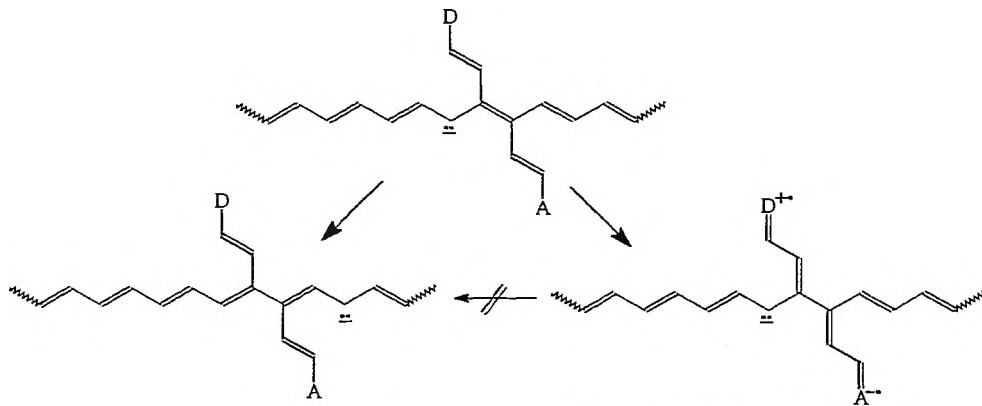
Rys. 7. Efekt Peierlsa w świetle teorii Woodwarda-Hoffmana (a) oraz schemat migracji centrów delokalizacji (fali solitonowej) wzdłuż łańcucha poliacetyleny (b)

stabilizacji łańcucha polienowego wraz ze wzrostem długości sprzężenia (efekt niestabilności Peierlsa) [132]. Tłumaczy to m.in. brak możliwości otrzymania poliiolefin o liczbie wiązań podwójnych większej niż 9. Dlatego też coraz częściej stosuje się łańcuchy polienowe, zawierające podstawniki alkilowe, a w szczególności metylowe [43, 44]. Reimer i Hush [133] stwierdzili, że jony, powstające z *trans*-polienów o nieparzystej liczbie wiązań podwójnych, wykazują znacznie wyższe przewodnictwo niż analogiczne o parzystej liczbie wiązań podwójnych.

## PROCESY INDUKOWANE ŚWIATŁEM

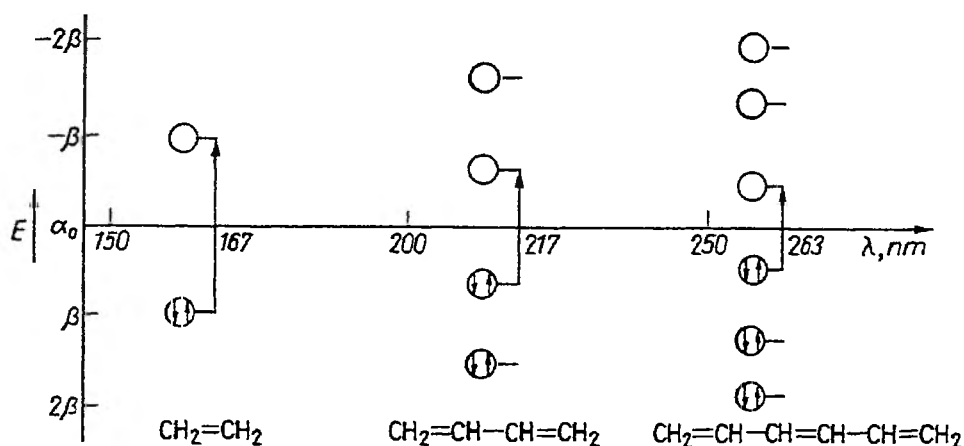
Zastosowanie polienów jako potencjalnych fotoprzełączników jest ściśle związane z ich właściwościami spektroskopowymi oraz możliwością przenoszenia elektronu. Układy polienowe, zawierające ugrupowania elektronodonorowe i elektroakceptorowe, mogą być przykładami takich przełączników i mieć za-

stosowanie jako bramki, kierujące przepływem fali solitonowej. Przykładem foto-przełącznika może być cząsteczka pokazana na rys. 8 [134], w której przenoszenie ładunku w układzie D- $\pi$ -A może być blokowane zmianą otoczenia cząsteczki (np. zmianą polarności rozpuszczalnika) lub bezpośrednim działaniem światła.



Rys. 8. Bramka molekularna dla przewodzenia solitonowego [134]

Występowanie w cząsteczce organicznej licznych wiązań podwójnych (chromoforów) powoduje obniżenie energii wzbudzenia elektronów  $\pi$ , czyli obniża się energia przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  [135]. W praktyce oznacza to, że w związkach takich różnica energii między najwyższym obsadzonym (HOMO) a najniższym nieobsadzonym (LUMO) orbitalem  $\pi$  jest stosunkowo mała. Ilustruje to rys. 9, na którym pokazano różnice energii poziomów orbitalnych HOMO-LUMO dla trzech kolejnych węglowodorów ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi (etylenu, butadienu i heksatrienu). Konsekwencją tego zjawiska jest przesunięcie pasma absorpcji dla przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  od 167 nm dla etylenu do 263 nm dla heksatrienu.

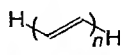
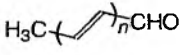
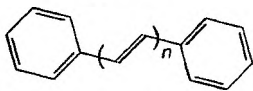
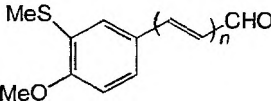
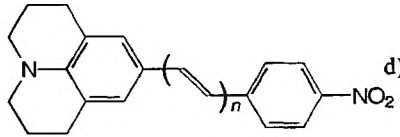
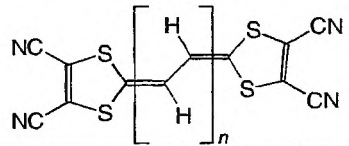


Rys. 9. Zależność różnicy między stanami HOMO i LUMO dla układów o różnej długości układu sprzężonego. Parametry  $\alpha_0$  i  $\beta$  oznaczają względne wartości energii  $E$



Powstawanie nowego układu chromoforowego, spowodowane sprzężeniem różnych chromoforów i auksochromów, powoduje pojawienie się nowych przejść elektronowych  $\pi \rightarrow \pi^*$ , a czasem i  $n \rightarrow \pi^*$  [135], widocznych w formie nowych pasm w widmach UV. Wskutek zmniejszenia energii przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  w widmie absorpcji pasma przesuwają się batochromowo. Równoczesne zwiększenie powierzchni chromoforowej może spowodować silny efekt hiperchromowy (tab. 5).

Tabela 5. Pasma absorpcji przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  w sprzężonych polienach


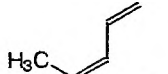
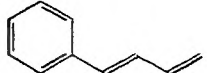
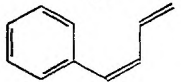
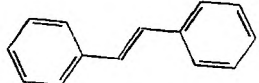
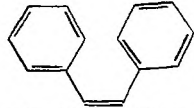
Układ	$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ )						Lit.
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	
	a) 167 (10)	217 (21)	263 (52,5)	304 (76,5)	-	364 (138)	[135]
	c) 220 (14,8)	271 (24,5)	315 (37,1)	353 (40,7)	-	393 (64,6)	[135]
	b) 306 (24,4)	334 (40)	358 (75)	384 (86)	-	420 (114)	[135]
	d) 342 (13,1)	362 (27,0)	385 (44,0)	403 (51,0)	422 (68,7)	-	[136]
	d) 474(e)	486(e)	487(e)	499(e)	500(e)	-	[9]
	d) 351 (26,1)	392 (44,0)	430 (64,5)	450 (82,0)	439 (120,0)	454 (131,0)	[137]

a) Heksan, b) benzen, c) metanol, d) dichlorometan; (e) autorzy nie podają wartości  $\epsilon_{\max}$ .

Dane zawarte w tab. 5 dotyczą polienów o płaskim układzie cząsteczki i o konfiguracji *E*, która zapewnia najbardziej efektywne nakładanie się orbitali  $\pi$ . W związkach o konfiguracji *Z* przyjęcie płaskiej budowy cząsteczki jest niejednokrotnie niemożliwe ze względu na występowanie znacznych przeszkód sterycznych. Izomery *Z* wykazują zatem w porównaniu z izomerami *E* efekty hipsochromowe i hipochromowe w obrębie najbardziej długofalowego pasma absorpcji. Jest on tym większy, im bardziej izomer *Z* jest nietrwały lub niestabilny (tab. 6) [135].

W wypadku donorowo-akceptorowych sprzężonych polienów obserwujemy silny solwatochromizm [9, 15, 138]. Jest to związane z przeniesieniem elektronu

Tabela 6. Porównanie danych spektralnych izomerów *E* oraz *Z* w sprzężonych polienach

Izomery <i>E</i>	$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ )	Izomery <i>Z</i>	$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ )
 a)	223,5 (23)	 a)	223 (22,6)
 b)	280 (27)	 b)	268 (18,5)
 a)	295,5 (29)	 a)	280 (10,5)

a) Etanol, b) heksan.

między donorem a akceptorem, czego wynikiem jest zmiana momentu dipolowego w stanie wzbudzonym cząsteczki w stosunku do momentu dipolowego w stanie podstawowym. Obserwowany efekt solwatochromowy w tego typu cząsteczkach ilustruje tab. 7. Wszystkie przedstawione w tej tabeli struktury wykazują dodatni solwatochromizm. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla układów, w których następuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ang. *intramolecular charge transfer* – ITC) oraz wzrost wielkości momentu dipolowego podczas wzbudzenia [135]. Jednocześnie dane zawarte w tabeli pokazują wpływ A i D w cząsteczce na położenie pierwszego pasma absorpcji. Wprowadzenie do cząsteczki ugrupowania o większej mocy akceptorowej (np. CN zamiast NO<sub>2</sub> – związki 1 i 2) przy zachowaniu tego samego D powoduje batochromowe przesunięcie dla wszystkich prezentowanych rozpuszczalników. Podobnie zamiana ugrupowania donorowego w związku nr 4 na ugrupowanie o silniejszym charakterze elektronodonorowym (związek nr 5) przy tym samym ugrupowaniu akceptorowym, powoduje przesunięcie maksimum absorpcji ku dłuższym falom. Podobne batochromowe przesunięcie można zaobserwować dla związków o przedłużonym układzie sprzężonych wiązań  $\pi$  (związki nr 4 i 7).

Przesunięcie maksimum długości fali pierwszego pasma absorpcji w tego typu związkach można opisać wzorem

$$\lambda = k(n_{\pi} + q)^a \quad (1)$$

zaproponowanym przez Dähne i Radelega [140]. We wzorze (1)  $n_{\pi}$  oznacza liczbę par elektronowych w układzie sprzężonym,  $q$  jest współczynnikiem zależnym od grup terminalnych,  $k$  zaś opisuje efektywną długość fali absorpcji pary elektronowej –  $\pi$ . Wykładnik potęgowy  $a$  opisuje charakter układu sprzężonego i dla polienów przyjmuje on wartość 0,37. Równanie to jest empiryczne i pomimo dość częstego stosowania zawiera pewne sprzeczności. Sugeruje ono zerowe pasmo wzbronione dla nieskończenie długich łańcuchów polimetinowych ( $a = 1,0$ ), z teorii zaburzeń Peierlsa [132] zaś wynika niezerowa wartość pasma wzbronionego.

Tabela 7. Efekt solwatochromowy na przykładzie wybranych donorowo-akceptorowych sprzężonych polienuw w rozpuszczalnikach wg rosnącej polarności

Nr	Związek	$\lambda_{\max}$ [nm]									
		CH	DO	OE	THF	DCM	AC	AN	DMF	DMSO	
1		a)	472	479	475	486	487	480	478	495	501
2		a)	441	444	442	448	449	445	443	450	458
3		b) c)		752	795	846	-	903	898	910	912
4		d)	441	-	-	446	451	-	-	-	455
5		d)	430	-	-	436	444	-	-	-	455
6		d)	461	-	-	477	476	-	-	-	494
7		d)	483	-	-	492	496	-	-	-	506

CH – cykloheksan; DO – dioksan; OE – octan etylu; THF – tetrahydrofuran; DCM – dichlorometan; AC – aceton; AN – acetonitryl; DMF – dimetyloformamid; DMSO – dimetylosulfotlenek.

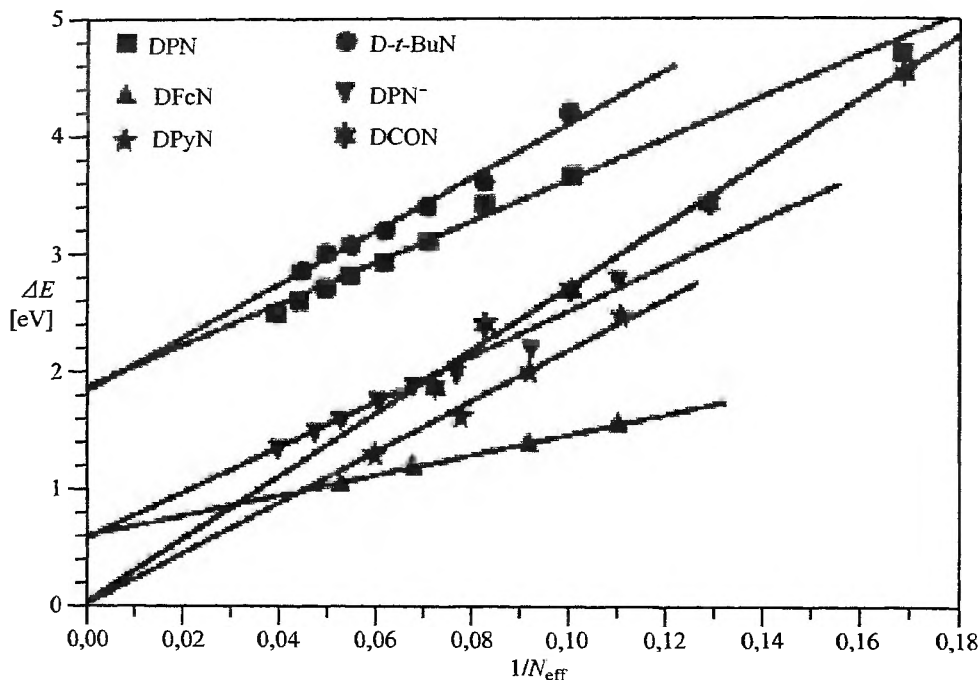
a) Lit. [9], b) lit. [15], c) nierozpuszczalne.

Inny opis proponują Brédas, Stilbey i wsp. [141] na podstawie wczesnych prac Kuhna [142]. Według ich teorii układ sprzężony można opisać modelem cząstki w pudle potencjału [134]. Zgodnie z tym modelem energia przejścia elektronowego jest opisana wzorem

$$E = hc/\lambda = E_{\infty} + \frac{k}{n_{\pi} + q}, \quad (2)$$

gdzie parametry  $n_{\pi}$  oraz  $q$  oznaczają to samo, co w równ. (1). Wartość  $n_{\pi} + q$  odpowiada efektywnej długości sprzężenia,  $n_{\text{eff}}$ .  $E_{\infty}$  odpowiada odstępowi energie-

tycznemu poziomów HOMO-LUMO nieskończenie długiego łańcucha sprzężonego. Zależność  $\Delta E = f(1/N_{\text{eff}})$  jest liniowa, jak pokazano na rys. 10 dla układów polienowych oraz układów z częściowym (forma cyjaninowa) i całkowitym (forma polimetinowa) przeniesieniem ładunku.



Rys. 10. Zależność  $\Delta E$  vs.  $1/N_{\text{eff}}$  dla następujących struktur:  $\alpha,\omega$ -difenylopolieniu (DPN),  $\alpha,\omega$ -bis(*t*-butylo)polieniu (D-*t*-BuN), anionu  $\alpha,\omega$ -difenylopolienowego (DPN<sup>-</sup>),  $\alpha,\omega$ -bisferrocenylopolieniu (DFcN), dipirydocyaniny (DPyN) i polyaksenoli (DCON)

Wartość  $\Delta E$  ekstrapolowana do układu o nieskończonej długości dla  $\alpha,\omega$ -difenylopolieniu (DPN) [141] i  $\alpha,\omega$ -bis(*t*-butylo)polieniu (D-*t*-BuN) [143] wynosi 1,8 eV i jest charakterystyczna dla poliacetyleny. W wypadku polimetinów: anionu  $\alpha,\omega$ -difenylopolienowego (DPN<sup>-</sup>) i  $\alpha,\omega$ -bisferrocenylopolieniu (DFcN<sup>+</sup>) [144, 145], wartość ekstrapolowanej przerwy energetycznej wynosi 0,7 eV, co odpowiada wartości uzyskiwanej dla domieszkowanego poliacetyleny. Dla układu cyjaninowego: dipirydocyaniny (DPyN) [146] i polyaksenoli (DCON) ekstrapolowana wartość  $\Delta E$  wynosi 0. Wyniki tych badań sugerują znaczną przewagę przewodnictwa w porównaniu z transportem solitonowym [113].

## PODSUMOWANIE

Sprzężone polieny wykazują cenne właściwości foto- i elektroindukowane na poziomie cząsteczkowym i supramolekularnym [7].

Kombinacja elektrycznych i optycznych właściwości w organicznych cząsteczkach, zawierających sprzężone układy elektronów  $\pi$ , jest szczególnie atrakcyjna dla nowoczesnej elektroniki, która coraz intensywniej zmierza w kierunku fotoniki i zastosowań nowoczesnych materiałów w technice komputerowej. Przykładowo efekt elektrooptyczny wykorzystywany jest w ultraszybkich modulatorach światła. Inne potencjalne zastosowania to: główne elementy generatorów częstotliwości (jak np. w procesie podwajania częstości światła laserów półprzewodnikowych), w ultraszybkich procesach przetwarzania danych, optyczne łączniki falowodów, modulatory, filtry i transformatory, molekularne przekaźniki i druty.

Sprzężone polieny można stosować jako czyste kryształy, zawieszone w matrycach polimerowych lub w postaci podstawników w łańcuchach bocznych polimerów. Stosuje się je także w cienkich filmach, co pozwala na uzyskiwanie np. ultracienkich, regularnie zorganizowanych pod względem molekularnym, modyfikowanych elektrod o dużym zagęszczeniu miejsc elektroaktywnych. Umożliwia to zastosowanie ich jako czujników czy urządzeń fotoelektrochemicznych (np. do zapisu i odczytu danych).

## PODZIĘKOWANIE

Autorki serdecznie dziękują prof. dr. hab. inż. Bogdanowi Burczykowi i dr. hab. inż. Andrzejowi Olszowskiemu za cenne uwagi merytoryczne podczas redagowania niniejszej pracy.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Ch. W. Spangler, *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 2013.
- [2] L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, Ch. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. Jen, *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1905.
- [3] O.-K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *ibid.*, 1999, **9**, 2227.
- [4] B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Aniszfield, S. Garner, A. Chen, W.H. Steier, S. Houbrecht, A. Persoons, I. Ledoux, J. Zyss, A.K.Y. Jen, *Chem. Phys.* 1999, **245**, 35.
- [5] I. Ledoux, I.D.W. Samuel, J. Zyss, S.N. Yaliraki, F.J. Schattenmann, R.R. Schrock, R.J. Silbey, *ibid.*, 1999, **245**, 1.
- [6] S.R. Marder, W.E. Torruellas, S. Gilmour, J.-L. Bredas, J. Li, G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Science*, 1997, **276**, 1233.
- [7] A.F. Garito, A.K.-Y. Jen, C.Y.-C. Lee, L.R. Dalton, [w:] *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials*, Vol. 328, Pittsburgh, 1994 i lit. tam cytowana.
- [8] S.R. Marder, J.W. Perry, G. Bourhill, Ch.B. Gorman, B.G. Tiemann, K. Mansour, *Science*, 1993, **261**, 186.
- [9] V. Alain, S. Rédoglia, M. Blanchard-Desce, S. Lebus, K. Lukadzuk, R. Wotrmann, U. Gubler, Ch. Bosshard, P. Günter, *Chem. Phys.*, 1999, **245**, 51.
- [10] S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *ibid.*, 1999, **245**, 145.

- [11] A. Lewis, A. Khachatourians, M. Treinin, Z. Chen, G. Peleg, N. Friedman, O. Bouevitch, Z. Rothman, L. Loew, M. Sheres, *ibid.*, 1999, **245**, 133.
- [12] C. Andraud, T. Zabulon, A. Collet, J. Zyss, *ibid.*, 1999, **245**, 243.
- [13] G.U. Bublitz, R. Ortiz, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, S.R. Marder, S.G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2311.
- [14] A.K.Y. Jen, Y. Cai, P.V. Bedworth, S.R. Marder, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 132
- [15] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1091.
- [16] S.R. Marder, L. Takeheng, B.G. Tiemman, A.C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J.W. Perry, J. Skindhoj, *Science*, 1995, 000.
- [17] F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce, J.L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10703.
- [18] S.R. Marder, J.E. Sohn, G.D. Stucky, (red.), *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Properties*, ACS Symposium Series 455 (Am. Chem. Soc., Washington, 1991).
- [19] F.G. Gao, A.J. Bard, L.D. Kispert, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 2000, **130**, 49.
- [20] A. de Winter, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 8786.
- [21] Ch. Andraud, T. Brotin, Ch. Garcia, F. Pelle, P. Goldner, B. Bigot, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2094.
- [22] K.C. Nicolau, J.Y. Ramphal, N.A. Petasis, C.N. Serhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1100
- [23] V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, *Methods in Enzymology*, L. Packer (red.), Academic Press, New York 1982, t. 88.
- [24] G. Broszeit, F. Diepenbrock, O. Gräf, D. Hecht, J. Heinze, H.-D. Martin, B. Mayer, K. Schaper, A. Smie, H.-H. Strehblow, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 2205.
- [25] S.J. Danishefsky, M.D. Shair, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 16.
- [26] J.W. Grisson, G.U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 6453.
- [27] L. Duhamel, P. Dubamel, J.E. Ancel, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 1209.
- [28] S.-J. Lee, J.M. DeGraziano, A.N. Macpherson, E.-J. Shin, P.K. Kerrigan, G.R. Seely, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Chem. Phys.* 1993, **176**, 321.
- [29] J.C. Goedheer, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1972, **23**, 87.
- [30] P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997, s. 191.
- [31] R.A. Heyman, D.J. Mangelsdorf, J.A. Dyck, R.B. Stein, G. Eichele, R.M. Evans, C. Thaller, *Cell*, 1992, **68**, 397.
- [32] A.A. Levin, L.J. Sturzenbecker, S. Kazmer, T. Bosakowski, C. Huselton, G. Allenby, J. Speck, C. Kratzeisen, M. Rosenberger, A. Lovey, J.F. Grippo, *Nature*, 1992, **355**, 359.
- [33] S. Ohta, H. Okada, H. Kobayashi, J.M. Oclarit, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 5935.
- [34] M. Sylla, J. Zaremba, R. Chevalier, G. Rivoire, A. Khanous, A. Gorgues, *Synth. Met.*, 1993, **59**, 111.
- [35] P. Benahmed-Gasmi, P. Frere, B. Garrigues, A. Gorgues, M. Jubault, R. Carlier, F. Texier, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 6457.
- [36] H.E. Katz, K.D. Singer, J.E. Sohn, C.W. Dirk, L.A. King, H.M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6561.
- [37] S.R. Marder, J.E. Sohn, G.D. Stucky (red.), *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Properties*, ACS Symposium Series 455 (Am. Chem. Soc., Washington, 1991).
- [38] I. Cabrera, O. Althoft, H.-T. Man, H.N. Yoon, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 43.
- [39] E.H. Elandaloussi, P. Frere, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *ibid.*, 1995, **7**, 390.
- [40] D. Riehl, F. Chaput, Y. Levy, J.P. Boilot, F. Kajzar, P.-A. Chollet, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **245**, 36.
- [41] D.R. Robello, C.S. Willand, M. Scozzafava, A. Ulman, D.J. Williams, *Matrices for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, ACS, 1991.

- [42] Y. Sugiyama, Y. Suzuki, S. Mitamura, T. Nishiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66.
- [43] P. Duhamel, L. Duhamel, G. Ple, Y. Ramondec, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 7399.
- [44] M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.-M. Lehn, O. Bloy, V. Alain, *Chem. Phys.*, 1995, 199, 253.
- [45] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Jossie, J.-M. Lehn, *J. Zyss, ibid.*, 1989, 133, 323.
- [46] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.*, 1997, 3, 1091.
- [47] D.S. Chemla, J. Zyss (red.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, vols. 1 and 2, Academic Press, New York 1987.
- [48] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York 1991.
- [49] M.S. Wong, F. Bossard, P. Pan, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 677.
- [50] N.J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 21.
- [51] L.R. Dalton, A.W. Harper, R. Ghosn, W.H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R.V. Mustacich, A.K.Y. Jen, K.J. Shea, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1060.
- [52] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Weinheim 1988, s. 189.
- [53] J.L. Bredas, *Science*, 263, 487.
- [54] V. Alain, A. Fort, M. Barzoukas, C.-T. Chen, M. Blanchard-Desce, S.R. Marder, J.W. Perry, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 242, 43.
- [55] C.-F. Shu, W.J. Tsai, J.-Y. Chen, A.K.Y. Jen, Y. Zhang, T.-A. Chen, *Chem. Commun.*, 1996, 2279.
- [56] Y. Kubo, S. Aramaki, Y. Okamoto, T. Murayama, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1995, 969.
- [57] A.I. de Lucas, N. Martin, L. Sánchez, C. Sesane, J. Garin, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 6107.
- [58] G.S.W. Craig, R.E. Cohen, R.R. Schrock, R.J. Silbey, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 860.
- [59] E.H. Elandaloussi, P. Frere, A. Benahmed-Gasmi, A. Riou, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1859.
- [60] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 198.
- [61] M.S. Vollmer, F. Wurthner, F. Effenberger, P. Emele, D.U. Meyer, T. Stumpf, H. Port, H.C. Wolf, *Chem. Eur. J.*, 1998, 4, 260.
- [62] H. Bettermann, W. Bouschen, L. Ulrich, G. Domnick, H.D. Martin, *J. Mol. Struct.*, 1999, 481, 101.
- [63] M.A. Herranz, N. Martin, L. Sanchez, J. Garin, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sanchez, *Tetrahedron* 1998, 54, 11651.
- [64] V. Alain, M. Blanchard-Desce, Ch.-T. Chen, S.R. Marder, A. Fort, M. Barzoukas, *Synth. Metals*, 1996, 81, 133.
- [65] G. Bartocci, A. Spalletti, R. S. Becker, F. Elisei, S. Floridi, U. Mazzucato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1065.
- [66] A. Spalletti, G. Bartocci, G. Galianzo, A. Macchioni, U. Mazzucato, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 8994.
- [67] A. Osuka, N. Tanabe, S. Kawabata, I. Yamazaki, Nishimura, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 7177.
- [68] G. Rojo, G. De la Tore, J. Garcia-Ruiz, I. Ledoux, T. Torres, J. Zyss, F. Agulló-López, *Chem. Phys.*, 1999, 245, 27.
- [69] A. Palinelli, *ibid.*, 1999, 245, 165.
- [70] M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, I. Ledoux, *J. Zyss, ibid.*, 1994, 181, 281.
- [71] C.W. Spangler, P.-K. Liu, K.O. Havelka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1992, 2, 1207.
- [72] R. Stecher, B. Gompf, J.S.R. Münter, F. Effenberger, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 927.
- [73] A. Watakabe, H. Okade, T. Kunitake, *Langmuir*, 1994, 10, 2722.

- [74] J. Garin, J. Orduna, J.I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martin, J.L. Segura, M. Gonzales, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 3577.
- [75] S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**, 75.
- [76] L.M. Tolbert, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3253.
- [77] S.A. Locknar, L.A. Peteanu, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 4240.
- [78] D. Gurt, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 198.
- [79] T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10660.
- [80] B.W. Domagalska, K.A. Wilk, H. Szymusiak, R. Zieliński, *Comput. Chem.*, 2000, **24**, 359.
- [81] H. Szymusiak, R. Zieliński, B.W. Domagalska, K.A. Wilk, *ibid.*, 2000, **24**, 369.
- [82] H. Lee, M. Cho, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4992.
- [83] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.*, 1953, **580**, 44.
- [84] B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 863.
- [85] L. Duhamel, J. Guillemont, Y.L. Gallic, G. Ple, J.-M. Poirier, Y. Ramondenc, P. Chabardes, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 3129.
- [86] G. Braszeit, F. Diepenbrock, O. Graf, D. Hecht, J. Heinze, H.-D. Murtin, B. Mayer, K. Schaper, A. Smie, H.-H. Strehblow, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 2205.
- [87] S.V. Ley, S.C. Smith, P.R. Woodward, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 5829.
- [88] J. Walinsky, K.L. Erickson, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 2208.
- [89] H. Sobotka, E. Bloch, *Chem. Rev.*, 1944, 435.
- [90] B. Crousse, M. Alami, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36** 4245.
- [91] K.S. Stewart, A. Whiting, *ibid.*, 1995, **36**, 3925.
- [92] Y. Ramondenc, G. Ple, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 10855.
- [93] L. Duhamel, P. Duhamel, G. Ple, Y. Ramondenc, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **34**, 7399.
- [94] L. Duhamel, J.-M. Poirier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 8356.
- [95] L. Duhamel, P. Duhamel, J.P. Lecouve, *J. Chem. Research*, 1986, 34.
- [96] L. Duhamel, P. Duhamel, J. Lecouve, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 4339.
- [97] L. Duhamel, G. Ple, Y. Ramondenc, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 7377.
- [98] F. Baburdi, G.M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F. Naso, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 1085.
- [99] A.J. De Lucas, N. Martin, L. Sanchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garin, J. Ordura, R. Alcalá, B. Villacampa, *ibid.*, 1998, **54**, 4655.
- [100] B.W. Domagalska, L. Syper, K.A. Wilk, *Synthesis*, w druku.
- [101] T. Koźlecki, L. Syper, K.A. Wilk, *Synthesis*, 1997, **8**, 681.
- [102] M.P. Reddy, G.S.K. Rao, *Synthesis*, 1980, 815.
- [103] R. Cammi, B. Mennuci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8834.
- [104] R.B. Prime, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1994, **17**, 2285.
- [105] L. Zhang, P. Kalamegham, M. Romero, C.W. Dirk, *Chem. Phys.*, 1999, **245**, 99.
- [106] C.W. Dirk, *ibid.*, 1999, **245**, 99.
- [107] C.C. Henderson, P.A. Cahill, T.C. Kowalczyk, K.D. Singer, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1059.
- [108] J. Platt, *Science*, 1952, **429**, 372.
- [109] V.G. Mairanovsky, A.A. Engovatov, N.T. Ioffe, G.J. Samokhvalov, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **66**, 123.
- [110] S. Speiser, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1953.
- [111] A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 277.
- [112] P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 143.
- [113] J.R. Reimers, N.S. Hush, *Chem. Phys.*, 1993, **176**, 407.
- [114] J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1304.
- [115] A.C. Ribou, J.P. Launay, K. Takahashi, T. Nihira, S. Tarutani, C.W. Spangler, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1325.
- [116] C.W. Spangler, P.-K. Liu, A.A. Dembek, K.O. Havelka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1991, **1**, 799.



- [117] K.V. Mikkelsen, M.A. Ratner, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 113.  
[118] M.D. Newton, *ibid.*, 1991, **91**, 767.  
[119] S. Larsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4034.  
[120] S. Larsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1983, **79**, 1375.  
[121] D.N. Bretan, J.J. Hopfield, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 1984.  
[122] D.N. Bretan, J.N. Onuchic, J.J. Hopfield, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4488.  
[123] R.A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155.  
[124] K. Kuhn, *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 341.  
[125] N. Liang, J.R. Miller, G.L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8740.  
[126] M.D. Johnson, J.R. Miller, N.S. Green, G.L. Closs, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1173.  
[127] S. Larsson, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **90**, 136.  
[128] S. Woitellier, J.P. Launay, C.W. Spangler, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 758.  
[129] C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **185**, 569.  
[130] L.M. Tolbert, M.E. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9519.  
[131] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **42**, 1698.  
[132] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 1980, **22**, 2099.  
[133] J.R. Reimers, N.S. Hush, *Chem. Phys.*, 1990, **146**, 89.  
[134] L.M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 561.  
[135] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Weinheim, 1988, s. 196.  
[136] T. Brotin, C. Andraud, I. Ledoux, S. Brasselet, J. Zyss, M. Perrin, A. Thozet, A. Collet, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 890.  
[137] G. von Märkl, A. Pöll, N.G. Aschenbrenner, C. Schmaus, T. Troll, P. Kreitmeier, H. Nöth, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, 1996, **79**, 1497.  
[138] B.W. Domagalska, K.A. Wilk, A. Olszowski, *Biuletyn Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej*, 1999, **7**, 37.  
[139] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 3894.  
[140] S. Dähne, R. Radeglia, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 3673.  
[141] J.L. Bredas, R. Stilbey, D. Boudreaux, R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6555.  
[142] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1198.  
[143] R. Schlund, R. Schrock, W. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8004  
[144] L. Tolbert, M. Ogle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **189**, 279.  
[145] L. Tolbert, M. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5958.  
[146] L. Tolbert, X. Zhao, *Synth. Metals*, 1993, **55-57**, 4788.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 lutego 2000



**MODELOWANIE REAKCJI  
ENZYMATYCZNEJ DEPOLIMERYZACJI  
METODĄ MONTE CARLO**

MODELLING OF ENZYMATIC  
DEPOLYMERISATION REACTIONS  
USING MONTE CARLO METHOD

**Piotr M. Wojciechowski**

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,  
Politechnika Wrocławska  
ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław  
<http://www.efendi.ch.pwr.wroc.pl/~siechu>*

---

Abstract  
Depolimeryzacja  
Modele deterministyczne  
Model Monte Carlo  
Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Piotr M. Wojciechowski** jest absolwentem Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej, kierunku biotechnologii. Pracę doktorską pt. „Matematyczne modelowanie procesów degradacji biopolimerów na przykładzie enzymatycznej hydrolizy skrobi” obronił w Instytucie Inżynierii Chemicznej PWr. Aktualnie w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich prowadzi badania związane z modelowaniem komputerowym i analizą struktur oraz zjawisk z pogranicza chemii nieorganicznej i bionieorganicznej.

Szersza informacja o autorze dostępna jest w sieci Internet pod adresami:  
<http://www.efendi.ch.pwr.wroc.pl/~siechu>  
oraz <http://www.siechu.dmw.wroc.pl>

---

**ABSTRACT**

Enzymatic processes of polymer decomposition can be very accurately modelled using both stochastic methods and deterministic methods. The main aim of this paper is to analyse various aspects of the use of both methods. The problem of expressing the concentration of each set of substrates and products as an explicit function of time, in the case of the multisubstrate system, is considered on the example of amylolytic starch hydrolysis.

The second part of this paper presents the basic concept and outline of the Monte Carlo method adopted to describe processes of enzymatic polymer degradation. The presented iteration model is probably the simplest algorithm which allows to describe both multienzymatic and multisubstrate reactions giving concentration evolution of all participants in the investigated system. Action of various kinds of inhibition, enzyme inactivation, reverse reaction, single and multiple chain reactions can be accurately simulated. This method can be applied to obtain a product with desired properties. In addition, the model can be used to predict hydrolysis patterns of starch by different amylases, too.

To check the validity of the model against the experimental data the process of starch hydrolysis by mixture of three amylolytic enzymes has been simulated and the results presented. Agreement between simulated and experimental data through the course of the reaction was excellent in all the reaction stages.

---

---

## DEPOLIMERYZACJA

Reakcje depolimeryzacji są wykorzystywane m.in. podczas produkcji żywności, w przemyśle papierniczym, tekstylnym, włókienniczym, poligraficznym, chemicznym, motoryzacyjnym, meblarskim, budowlanym, pralniczym, skórzanym oraz w kosmetyce i lecznictwie. Do najważniejszych pod względem ekonomicznym można zaliczyć procesy krakingu ropy naftowej oraz kwaśnej hydrolizy skrobi, prowadzącej do jej konwersji do cukrów niskocząsteczkowych. Coraz większe znaczenie przemysłowe mają reakcje katalizowane enzymatycznie, gdyż pozwalają na prowadzenie reakcji w łagodniejszych warunkach oraz na obniżenie kosztów procesu. W tab. 1 przedstawiono przykładowe zastosowania preparatów enzymatycznych wykorzystywanych do degradacji naturalnych biopolimerów.

Tabela 1. Przykłady przemysłowego zastosowania hydrolaz

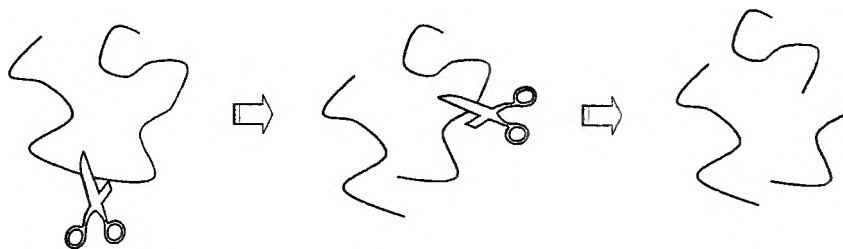
Typ enzymów	Przykładowe zastosowanie
Enzymy amylolityczne	przemysł farmaceutyczny i cukierniczy (produkcja glukozy)
Enzymy proteolityczne	przemysł mięsny i rybny (zmiękczenie mięsa, produkcja hydrolizatów i żelatyn) przemysł piwowarski (zapobieganie zmętnieniu piwa) przemysł serowarski (koagulacja białek mleka, dojrzewanie serów)
Enzymy pektolityczne	przemysł owocowo-warzywny (zwiększanie wydajności przy tłoczeniu owoców, klarowanie)
$\beta$ -galaktozydaza i $\beta$ -fruktozydaza	przemysł mleczarski (zapobieganie krystalizacji laktozy) przemysł cukierniczy (produkcja sztucznego miodu)
DNA'zy i RNA'zy	biologia molekularna (fragmentacja i modyfikacja materiału genetycznego)

Modelowanie takich procesów ma aspekt nie tylko czysto teoretyczny, lecz umożliwia optymalizację procesu oraz pozwala wyznaczyć warunki reakcji w celu ukierunkowania jej przebiegu i uzyskania pożądanych produktów.

## MODELE DETERMINISTYCZNE

Na samym początku trzeba zaznaczyć, że przeniesienie „tradycyjnego” sposobu opisu reakcji do opisu reakcji depolimeryzacji może prowadzić do wielu nieporozumień i pozornych sprzeczności. Przykładowo rozpatrzmy proces amylolitycznego rozkładu amylozy. Załóżmy nierozróżnialność cząsteczek substratu i przyjmijmy, że substratem w reakcji są liniowe cząsteczki mogące ulec enzymatycznemu „ciąciu” na mniejsze cząsteczki, które mogą być następnie substratami w dalszych etapach reakcji. Jeśli rozpatrzmy proces hydrolizy wzmiankowanego substratu przy udziale *egzo*-enzymu, odcinającego od końca polimeru cząsteczki monomerów, to obserwujemy, że w pierwszym etapie reakcji masa substratu maleje, natomiast stężenie molowe substratu jest stałe. Z kolei, jeśli rozpa-

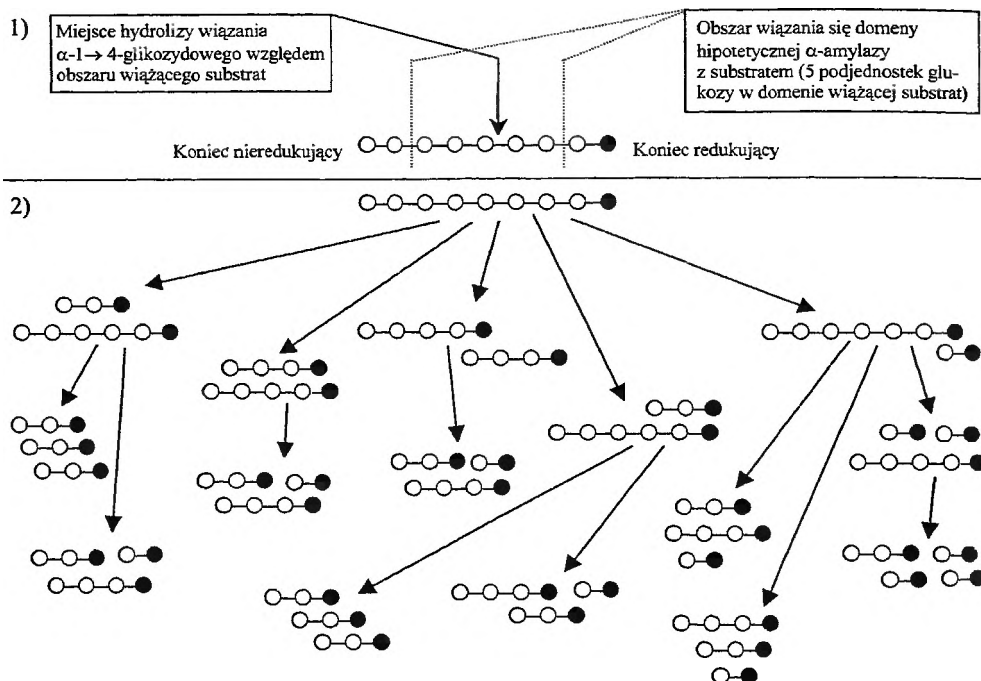
trujemy proces hydrolizy z udziałem *endo*-enzymu, który „przecina” substrat w środku, to widzimy, że w pierwszym etapie reakcji masa substratu utrzymuje się na stałym poziomie, natomiast stężenie molowe paradoksalnie rośnie! Obrazowo można przedstawić omawiany proces jako cięcie nici przez nożyczki, gdzie za każdym cięciem, przy niezmienionej masie kłęбка, rośnie liczba pojedynczych odcinków nici (rys. 1).



Rys. 1. Analogia między hydrolizą amylozy przez  $\alpha$ -amylazę a cięciem kłęбка nici. Jeśli przyjmiemy, że *substratem* dla nożyczek jest kłębek nici, widzimy, że w pierwszym etapie procesu *stężenie masowe substratu* (masa nici) nie ulega zmianie, natomiast *stężenie molowe substratu* (liczba pojedynczych odcinków nici) pozornie rośnie! Proces ulega zatrzymaniu, gdy odcinki nici są zbyt krótkie, aby można było je „złapać” i ponownie przeciąć. W tym przypadku powstałe odcinki nici możemy utożsamić z końcowymi produktami reakcji

Rozpatrując proces enzymatycznej degradacji polimeru liniowego złożonego z dziewięciu monomerów, przebiegający wg schematu przedstawionego na rys. 2, widzimy, że reakcja chemiczna może potoczyć się wieloma drogami (szereg reakcji współbieżnych) z utworzeniem różnych produktów pośrednich i końcowych.

Matematyczny opis takiego układu jest względnie prosty i sprowadza się do rozwiązania układu kilku równań opisujących zmiany stężeń poszczególnych składników roztworu w czasie. W rzeczywistości często rozpatruje się procesy degradacji polimerów zbudowanych z wielu tysięcy monomerów o złożonej strukturze. Przykładem takiego naturalnego polimeru jest skrobia, będąca mieszaniną amylozy – polimeru liniowego – i amylopektyny o budowie rozgałęzionej. Opis takiego układu przez wyprowadzenie szeregu równań kinetycznych odzwierciedlających zmianę stężeń wszystkich składników roztworu w czasie (np. w oparciu o równanie multisubstratowe Michaelisa–Menten [1]) jest bardzo niepraktyczny, a wyznaczenie stałych kinetycznych dla tak dużego układu jest praktycznie niemożliwe. Gdy w reakcji powstaje jeden produkt końcowy (lub jedna klasa produktów końcowych), często zadowalające wyniki uzyskuje się, stosując teoretyczne modele monosubstratowe zakładające powstanie jednej klasy produktów, traktujące skrobię jako jednorodny substrat i nie uwzględniające powstawania wielu produktów pośrednich, które mogą być substratami w dalszych etapach reakcji [2]. Podobne uproszczenia stosuje się w wielu modelach empirycznych, przyjmując jednak, że skrobia składa się nie z jednej, lecz z określonej liczby frakcji substratu, ulegających hydrolizie (przeważnie wyróżniana jest frakcja „podatna” na dzia-



Rys. 2. Schemat hydrolizy cząsteczki amylozy przy udziale  $\alpha$ -amylazy. Schematycznie podjednostki glukozy przedstawiono na rysunku jako okręgi, końce redukujące symbolizuje czarne wypełnienie. 1) Przykładowy schemat wiązania się  $\alpha$ -amylazy do substratu. Na rysunku przyjęto, że domena wiążąca  $\alpha$ -amylazę asocjuje z pięcioma kolejnymi podjednostkami glukozy w obrębie substratu, a hydroliza wiązania następuje między drugą a trzecią podjednostką glukozy w domenie licząc od końca nieredukującego polocukru. (Cząsteczki maltotetraozy, maltotriozy i maltozy są produktami końcowymi reakcji.) 2) Możliwe warianty przebiegu reakcji hydrolizy dla cząsteczki maltononanozy

łanie enzymu i frakcja „oporna”). Gdy jednak liczba uwzględnianych w modelu produktów końcowych rośnie, rośnie z nią (często w sposób nieproporcjonalny) liczba cząstkowych równań kinetycznych uwzględnianych w modelu kinetycznym. Delphine Paolucci-Jeanjean, rozpatrując proces hydrolizy skrobi pod wpływem enzymu *Thermamyl*<sup>®</sup> prowadzący do powstania 7 produktów końcowych, wyróżnia aż 17 „głównych” reakcji cząstkowych [3]. Opis reakcji może się jeszcze bardziej skomplikować, gdy rozpatrujemy procesy multienzymatyczne, w których zachodzą równoległe reakcje katalizowane przez różne typy enzymów [4, 5]<sup>(1)</sup>.

Generalnie spotykane w literaturze modele deterministyczne przyjmują uproszczony zapis procesu degradacji polimerów, często zakładając jego jednoetapowość lub opisując jego przebieg za pomocą szeregu reakcji następczych [6].

<sup>(1)</sup> Przykładem procesu multienzymatycznego, który ma duże znaczenie przemysłowe, jest wstępne upłynianie skrobi przy udziale  $\alpha$ -amylaz z późniejszym jej scukrzaniem przy udziale *egzo*-amylaz.



W rzeczywistości większość reakcji enzymatycznej degradacji biopolimerów to reakcje współbieżne, w których zachodzi szereg reakcji równoległo-następczych. Uproszczenia stosowane w modelach dotyczące substratu oraz produktów pośrednich i końcowych przeważnie nie pozwalają na śledzenie zmian stężeń wszystkich składników roztworu. Dodatkowo należy pamiętać, że równania kinetyczne spotykane w literaturze niejednokrotnie związane są ściśle z określonym układem preparat enzymatyczny-substrat, a nawet ze stosowaną metodyką pomiarów [7-9]<sup>(2)</sup>.

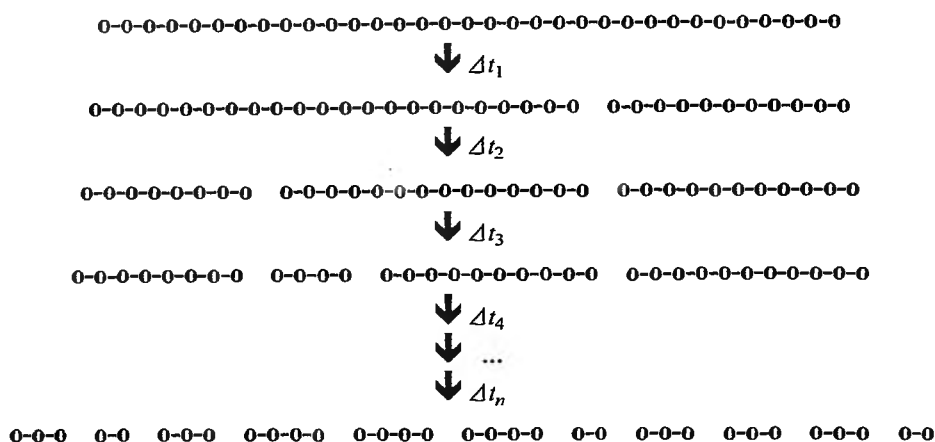
Alternatywnie do modeli deterministycznych do opisu kinetyki układu stosuje się modele stochastyczne [10]. W dalszej części artykułu szerzej omówiono model iteracyjny wykorzystujący metodę Monte Carlo. Umożliwia on analizę przebiegu stężeń wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej, a także uwzględnienie szeregu procesów towarzyszących reakcji enzymatycznej hydrolizy polimeru. W większości wypadków zastosowanie modelu iteracyjnego pozwala także zredukować liczbę parametrów potrzebnych do opisanego badanego układu.

## MODEL MONTE CARLO

W przeciwieństwie do metod deterministycznych, opisujących układy przez np. podanie szeregu równań deterministycznych, metody Monte Carlo opisują układ w sposób stochastyczny przez określenie prawdopodobieństwa zajścia poszczególnych reakcji cząstkowych [11, 28]. Teoretyczne podstawy zastosowania stochastycznego opisu reakcji chemicznych zostały opublikowane w latach 50. i 60. [12, 27], jednakże dopiero w latach 70. Gillespie [13] zaproponował zastąpienie stałych kinetycznych prawdopodobieństwem zajścia reakcji na jednostkę czasu. Mimo że zagadnienie stochastycznego opisu reakcji było podejmowane w wielu opracowaniach, pierwsze prace miały przeważnie charakter teoretyczny i rzadko były weryfikowane na podstawie większej liczby danych doświadczalnych. Dopiero na początku lat 90. podjęto próby numerycznej symulacji procesów enzymatycznej degradacji większych cząsteczek, w tym także dekompozycji polisacharydów.

Aby zilustrować metodę Monte Carlo, rozpatrzmy proces hydrolizy liniowego polimeru przedstawiony na rys. 3, proces, który możemy utożsamić z łańcuchem Markowa [14]. W określonych interwałach czasu polimer „przecinany” jest w losowo określanych miejscach. Jak widać, w omawianym przykładzie jedynym „parametrem kinetycznym” modelu jest długość cyklu  $\Delta t$ , a w każdym momencie symulowanego procesu możliwe jest określenie liczby poszczególnych cząsteczek w analizowanym układzie przez proste zliczanie [15, 16]. Ponieważ pro-

<sup>(2)</sup> W wypadku hydrolizy skrobi kinetyka reakcji może być zależna zarówno od pochodzenia enzymu użytego w reakcji, jak i źródła skrobi [21], a także może się ona zmieniać podczas trwania reakcji, np. gdy w pierwszej fazie reakcji hydrolizowana jest frakcja substratu bardziej podatna na działanie enzymu.



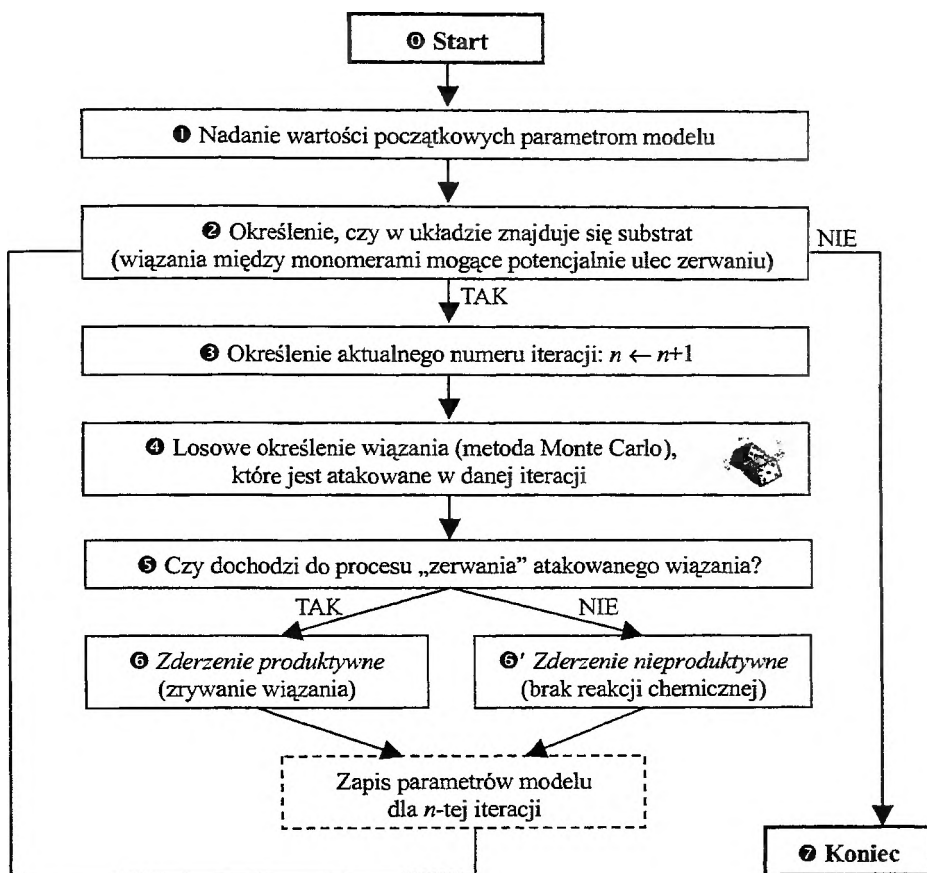
Rys. 3. Ogólny schemat hydrolizy polimeru liniowego. W interwałach czasu  $\Delta t$  zrywane są wiązania między poszczególnymi monomerami tworzącymi polimer. W szczególnym przypadku okresy poszczególnych aktów hydrolizy mogą być sobie równe:  $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = \dots = \Delta t_n$

ces symulacji odbywa się w sposób cykliczny, a aktualny stan modelowanego układu w chwili  $t$  zależy bezpośrednio od stanu w chwili  $t - \Delta t$ , omawiany algorytm bywa określany jako *iteracyjna metoda Monte Carlo* [29].

Większość układów rzeczywistych charakteryzuje się jednak większą złożonością, dlatego w dalszych naszych rozważaniach oprzyjmy się na teorii zderzeń. Zgodnie z nią w układzie reakcyjnym dochodzi do nieustannych zderzeń cząsteczek. Rozróżnijmy dwa typy zderzeń: *zderzenia produktywne* (*zderzenia aktywne*), w których wyniku zachodzi reakcja chemiczna oraz *zderzenia nieproduktywne* (*zderzenia nieaktywne*) nie prowadzące do reakcji chemicznej. Dodatkowo przyjmijmy, że substratem w reakcji hydrolizy nie jest sama cząsteczka polimeru, lecz wiązania między monomerami tworzącymi polimer<sup>(3)</sup>. W cząsteczce polimeru można wyróżnić dodatkowo wiązania podatne na atak danego enzymu – odpowiadające preferencjom substratowym enzymu i wiązania, które nie są podatne na atak enzymatyczny. Przykładowo w cząsteczce przedstawionej na rys. 1.1 możemy wyróżnić 9 monomerów, powiązanych 8 wiązaniami, z czego 4 wiązania są potencjalnie podatne na atak enzymatyczny, co oznacza, że 50% substratu „podatne” jest na atak enzymatyczny.

Na podstawie przyjętych założeń możliwa jest realizacja algorytmu przedstawionego na rys. 4. Proces dekompozycji polimeru modelowany jest w sposób iteracyjny, tj. „w pojedynczych krokach”, w których rozpatrywane są akty ataku cząsteczki enzymu na substrat. W „pojedynczych krokach symulacji” każdorazowo określone jest w sposób (pseudo)losowo wiązanie atakowane przez cząstecz-

<sup>(3)</sup> Założenie to upraszcza notację i analizę procesu hydrolizy. Nawet przy nieznanym masie oraz strukturze polimeru i produktów pośrednich pozwala wyrazić postęp reakcji miarą zerwanych wiązań między monomerami.



Rys. 4. Ogólny schemat blokowy algorytmu iteracyjnego degradacji polimeru

kę enzymu (metoda Monte Carlo). Jeżeli atakowane wiązanie odpowiada predefiniowanym preferencjom substratowym enzymu, zachodzi zderzenie aktywne, a atakowane wiązanie jest hydrolizowane. W przeciwnym wypadku zderzenie traktowane jest jako nieaktywne, bez zajścia reakcji chemicznej. Symulacja jest wykonywana do wyczerpania substratu w układzie modelowym.

Algorytm można w prosty sposób zrealizować przez zapis substratu w formie binarnej tablicy jednowymiarowej<sup>(4)</sup>. Wartość '1' dla danego elementu oznacza obecność wiązania, wartość '0' brak wiązania. Wyznaczenia atakowanego przez enzym miejsca dokonuje się przez wygenerowanie w sposób (pseudo)losowy liczby naturalnej z przedziału  $[1, k]$ , gdzie  $k$  jest wymiarem tablicy opisującej zbiór substratów. W wypadku gdy zachodzi zderzenie produktywne, wartość tablicy dla elementu odpowiadającego atakowanemu wiązaniu zmieniana jest na

<sup>(4)</sup> Przyjęta notacja umożliwia zapis w 1 MB pamięci komputera cząsteczki liniowego polimeru złożonego z 8 388 608 podjednostek monomerycznych.

'0', co odpowiada hydrolizie danego wiązania. Możliwe jest zadanie dodatkowej tablicy w celu opisanego rozgałęzionej struktury substratu [17]. Preferencje wybranych enzymów amylolitycznych charakteryzujące potencjalną zdolność enzymów do hydrolizowania poszczególnych wiązań przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Opis działania wybranych enzymów amylolitycznych

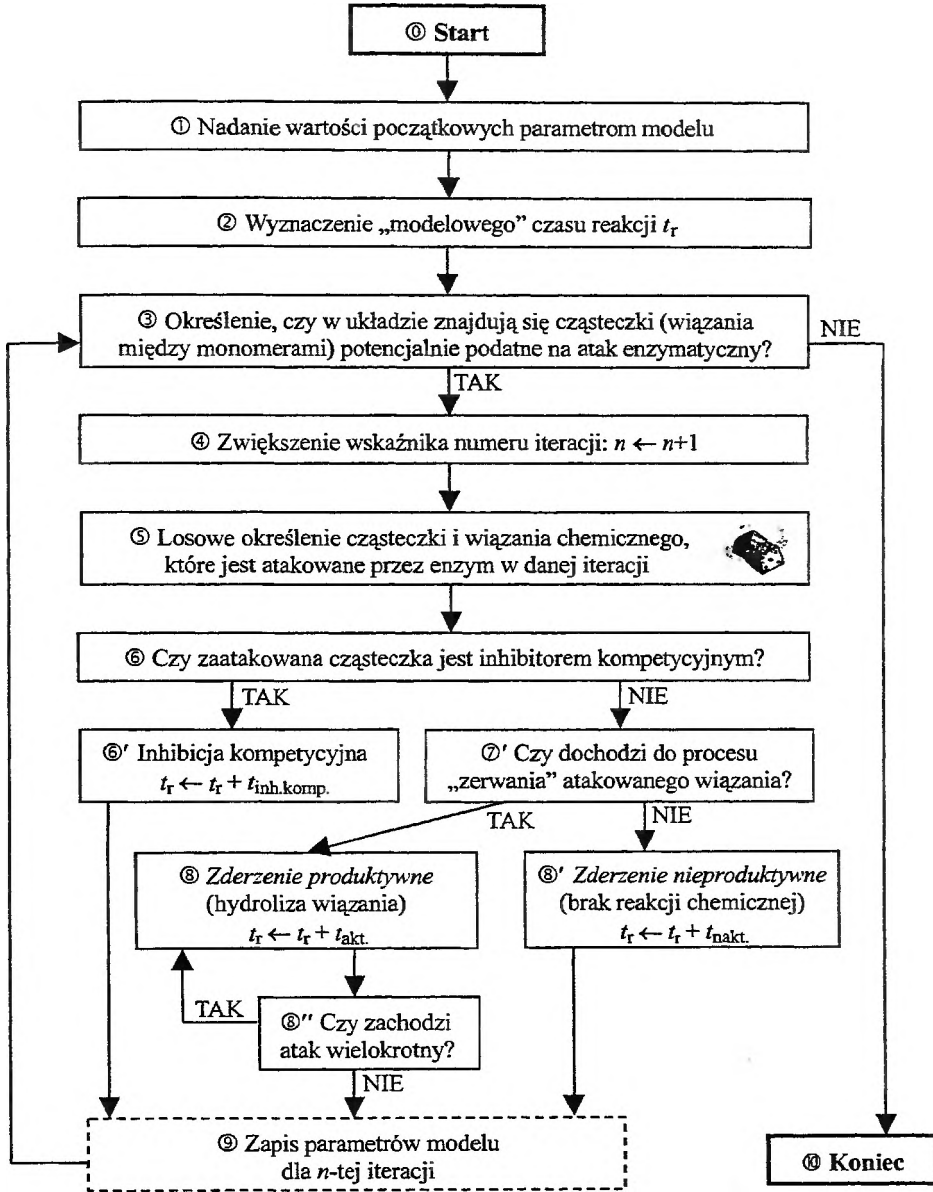
Enzym amylolityczny		Preferencje substratowe określające wiązanie w substracie podatne na działanie danego enzymu
Egzo-amylazy	Glukoamylaza	Uwalnia cząsteczki glukozy od nieredukujących końców skrobi. Dodatkowo większość typów glukoamylaz ma zdolność hydrolizowania wiązań $\alpha$ -1,6-glikozydowych ulokowanych bezpośrednio przy końcach nieredukujących policukru.
	$\beta$ -amylaza	Katalizuje sukcesywne uwalnianie cząsteczek maltozy (dimery glukozy) od końców nieredukujących skrobi. W wypadku amylopektyny reakcja zostaje zatrzymana w określonej odległości od punktów rozgałęzienia.
Endo-amylazy	$\alpha$ -amylaza	Hydrolizuje wiązania $\alpha$ -1,4-glikozydowe ulokowane wewnątrz cząsteczek skrobi. W zależności od typu $\alpha$ -amylazy istnieje określona, minimalna odległość od końców polimeru i punktów rozgałęzienia, poniżej której enzym nie jest w stanie hydrolizować wiązania.
	Pullulanaza	Katalizuje hydrolizę wiązań $\alpha$ -1,6-glikozydowych tworzących punkty rozgałęzienia w cząsteczkach amylopektyny ( <i>enzym znoszący rozgałęzienia</i> ).

Przedstawiony algorytm, mimo swej prostoty, umożliwia śledzenie ewolucji składu mieszaniny reakcyjnej w układzie modelowym. W rzeczywistości jednak procesom enzymatycznej degradacji polimerów towarzyszy wiele różnorodnych zjawisk o charakterze fizykochemicznym. Rozpatrzmy proces enzymatycznej hydrolizy polimeru, w którym istnieje możliwość zajścia ataku wielokrotnego oraz inhibicji kompetycyjnej<sup>(5)</sup>. Dodatkowo przyjmijmy, że czasy poszczególnych „typów” zderzeń są różne. Schemat blokowy takiego procesu przedstawiono na rys. 5. Składa się on z następujących bloków:

① Nadanie wartości początkowych parametrom modelu. Zadawane są parametry modelu określające liczbę podjednostek monomerów w układzie i sposób ich wzajemnego powiązania, preferencje substratowe enzymu oraz wartości czasów poszczególnych zderzeń.

② Parametrowi określającemu modelowy czas reakcji przypisywana jest wartość zero. W ogólnym przypadku modelowy czas reakcji nie odpowiada bezpośrednio czasowi reakcji w układzie rzeczywistym, a jedynie określa względną szybkość degradacji polimeru. Na podstawie odpowiednich procedur matematycznych możliwa jest jednak translacja modelowego czasu reakcji do układu rzeczywistego [29].

<sup>(5)</sup> Przykładem procesu jest enzymatyczna hydroliza skrobi przy udziale  $\beta$ -amylazy. Podczas reakcji  $\beta$ -amylaza uwalnia cząsteczki maltozy, które są inhibitorami kompetycyjnymi enzymu.



Rys. 5. Schemat blokowy algorytmu hydrolyzy polimeru z uwzględnieniem inhibicji kompetycyjnej i ataku wielokrotnego. Oznaczenia na schemacie:  $n$  – numer iteracji,  $t_r$  – komputerowy czas reakcji;  $t_{inh.komp.}$  – czas zderzenia z inhibicją kompetycyjną;  $t_{akt.}$  – czas zderzenia produktywnego;  $t_{nakt.}$  – czas zderzenia nieaktywnego. W określonym przypadku długość pojedynczego cyklu przy ataku wielokrotnym może być krótsza od czasu pojedynczego zderzenia produktywnego

3 Określa się, czy w układzie modelowym pozostały wiązania między monomerami tworzącymi polimer, które mogą ulec hydrolyzie. W wypadku gdy istnieje chociaż jedno wiązanie potencjalnie podatne na atak, enzymatyczny proces

symulacji jest kontynuowany, w przeciwnym wypadku algorytm ulega zakończeniu (blok ⑩).

④ Wartość wskaźnika określającego numer iteracji zwiększana jest o jeden. Parametr ten określa aktualny „krok symulacji” i związany jest z realizacją algorytmu.

⑤ W sposób (pseudo)losowy generowana jest liczba wskazująca substrat atakowany przez enzym w danej iteracji. Przy wyznaczaniu atakowanego wiązania, w zależności od specyfiki procesu, mogą być brane pod uwagę:

- wszystkie wiązania między monomerami,
- wiązania, które są podatne na atak enzymatyczny w danej iteracji,
- do puli wiązań obecnych w układzie modelowym mogą być wliczone także wiązania zerwane (przykładowo, może być zaatakowany „wolny” monomer glukozy) [29].

⑥ Określane jest, czy została zaatakowana cząsteczka inhibitora kompetycyjnego<sup>(6)</sup>. W wypadku zajścia warunku wartość parametru określającego modelowy czas reakcji powiększana jest o długość czasu cyklu, w którym enzym asocjuje z inhibitorem, a następnie ponownie oddysocjowuje (inhibicja odwracalna).

⑦ Jeśli nie został zaatakowany inhibitor, określane jest, czy atakowany substrat, rozumiany tutaj jako wiązanie chemiczne, może ulec procesowi hydrolizy. Warunek ten jest badany na podstawie predefiniowanych preferencji substratowych enzymu (por. tab. 2).

⑧ W wypadku gdy zachodzi zderzenie produktywne, atakowane wiązanie między monomerami ulega zerwaniu, a wartość modelowego czasu reakcji ulega wydłużeniu o czas zderzenia aktywnego. W przeciwnym wypadku zderzenie traktowane jest jako nieproduktywne: nie zachodzi reakcja chemiczna, a wartość parametru określającego modelowy czas reakcji zostaje powiększona o czas zderzenia nieaktywnego<sup>(7)</sup>. Dodatkowo rozpatruje się możliwość atakowania przez enzym kolejnych wiązań w łańcuchu. Możliwy jest proces, w którym enzym hydrolizuje cały łańcuch „do końca” (*single chain attack*) lub oddysocjowuje od polimeru przed jego całkowitą degradacją (*multi chain attack*) [16, 18–20].

⑨ Dla każdej iteracji wyprowadzana jest informacja o składzie układu modelowego oraz czasie reakcji. Proces symulacji jest kontynuowany w sposób iteracyjny, aż do wyczerpania substratu (blok ⑩).

Model iteracyjny umożliwi także modelowanie reakcji multienzymatycznych, katalizowanych przez mieszaniny różnych enzymów. W tym celu przyjmuje się, że modelowy czas reakcji jest średnią algebraiczną czasów wyznaczanych

<sup>(6)</sup> Możliwe jest także modelowanie inhibicji niekompetycyjnej i akompetycyjnej, przez odpowiednie zwiększenie wartości parametrów modelu określających czas zderzenia produktywnego dla odpowiednich kompleksów enzym-inhibitor [29].

<sup>(7)</sup> Wartości liczbowe parametrów modelu iteracyjnego korespondują z niektórymi wielkościami modeli deterministycznych. Przykładowo długość czasu pojedynczego zderzenia aktywnego odpowiada odwrotności stałej określającej maksymalną liczbę obrotów enzymu w modelu Michaelisa-Menten.

indywidualnie dla każdej cząsteczki enzymu obecnej w układzie modelowym. Zarówno czasy zderzeń, jak i preferencje substratowe poszczególnych enzymów mogą być różne. Określana jest reprezentatywna dla układu rzeczywistego próbka substratu oraz liczba poszczególnych cząsteczek enzymów. W każdej iteracji rozpatruje się atak jednej cząsteczki enzymu, która jest wyznaczana losowo lub na podstawie osobnego algorytmu [17].

Przykład praktycznego zastosowania modelu iteracyjnego przedstawiono na rys. 6. Algorytm wykorzystano do symulacji układu multienzymatycznego zawierającego mieszaninę trzech enzymów amylolytycznych. Przyjęto następujące założenia:  $\beta$ -amylaza ulega inhibicji uwalnianą w trakcie reakcji maltozą; dla gluko- i  $\beta$ -amylazy uwzględniono możliwość wielokrotnego ataku łańcuchowego; wiązania  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-glikozydowe (punkty rozgałęzienia) są hydrolizowane przez glukooamylazę ok. 20 razy wolniej niż wiązania  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4-glikozydowe [21]. Translację wyników uzyskanych w symulacji do wielkości opisujących rzeczywiste układy fizyczne, jak czas wyrażony w minutach oraz stężenie wyrażone w mg/ml jednostek glukozy, wykonano metodą graficzną [29], przyjmując za punkt stały przeskalowania początek reakcji hydrolizy ( $t = 0$ ). W efekcie przeprowadzonej symulacji między innymi:

- odwzorowano przebieg sumarycznego stężenia wszystkich uwalnianych w wyniku reakcji cukrów (wyniki zostały zestawione z danymi eksperymentalnymi),

- określono zmianę stężeń wszystkich składników układu (na rysunku zaznaczono jedynie oligosacharydy o stopniu polimeryzacji od 1 do 6, stężenie pozostałych uwalnianych cukrów przedstawiono sumarycznie jako produkty pośrednie i dekstryny graniczne),

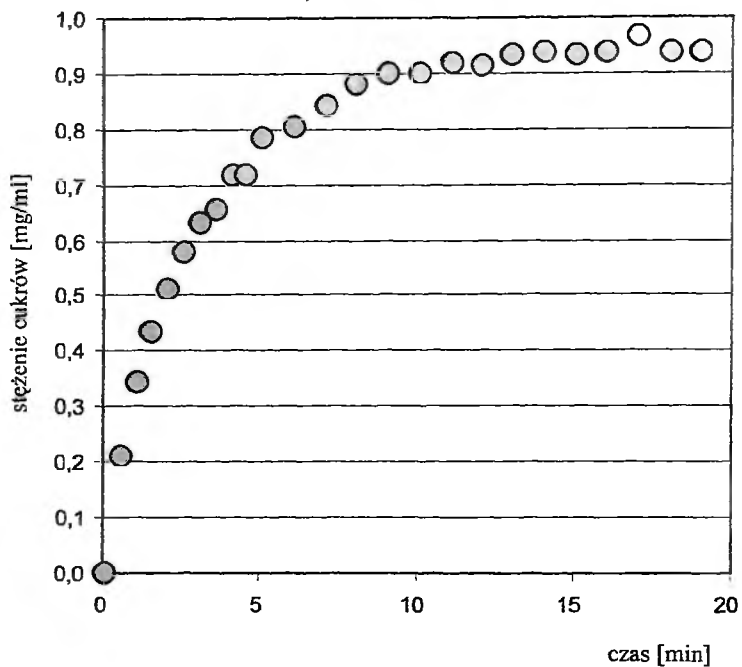
- przeanalizowano wzajemne zależności między enzymami w układzie (w początkowej fazie reakcji synergizm między  $\alpha$ -amylazą a pozostałymi enzymami przechodzący pod koniec reakcji w konkurencję między enzymami),

- zbadano *efektywność wykorzystania enzymów* zdefiniowaną jako stosunek liczby zderzeń aktywnych do wszystkich zderzeń, w których uczestniczy dana cząsteczka enzymu.

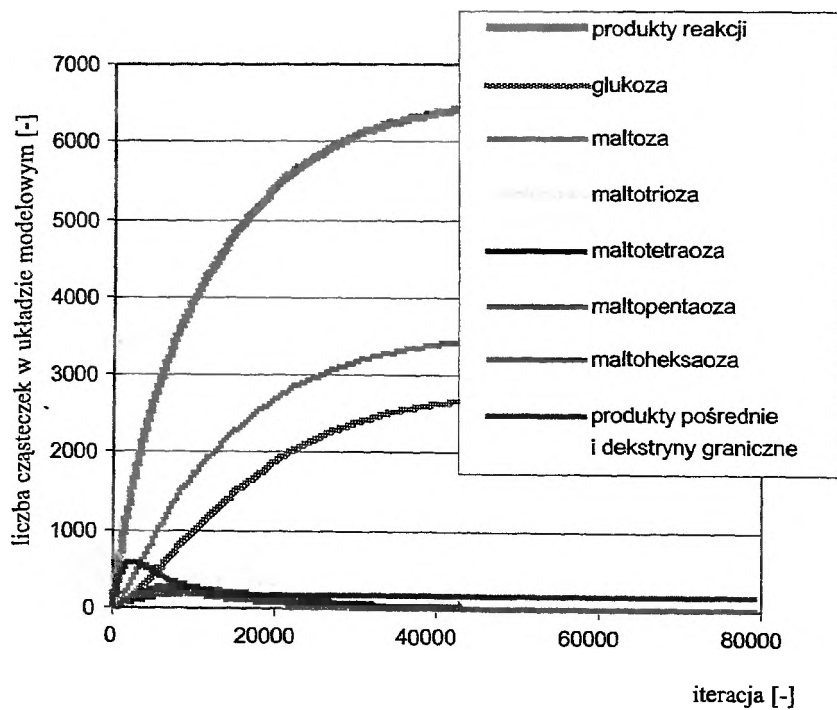
Prezentowany algorytm jest jednym z nielicznych modeli spotykanych w literaturze opisującym reakcje jednocześnie multienzymatyczne i multisubstratowe, w których powstaje wiele produktów pośrednich i końcowych. Pozwala na określenie przebiegu stężeń wszystkich zdefiniowanych reagentów w rozpatrywanym układzie modelowym. Cechuje się on dużą elastycznością pozwalającą na jego adaptację do opisu, symulacji oraz optymalizacji różnorodnych procesów przemysłowych i laboratoryjnych. Modyfikacje modelu iteracyjnego (zob. tab. 3) umożliwiają m.in. uwzględnienie:

- budowy biopolimeru (struktura liniowa lub rozgałęziona [22]),
- miejsca ataku enzymu na cząsteczkę substratu,
- mechanizmu ataku enzymatycznego (atak losowy, pojedynczy atak łańcuchowy, wielokrotny atak łańcuchowy [19]),

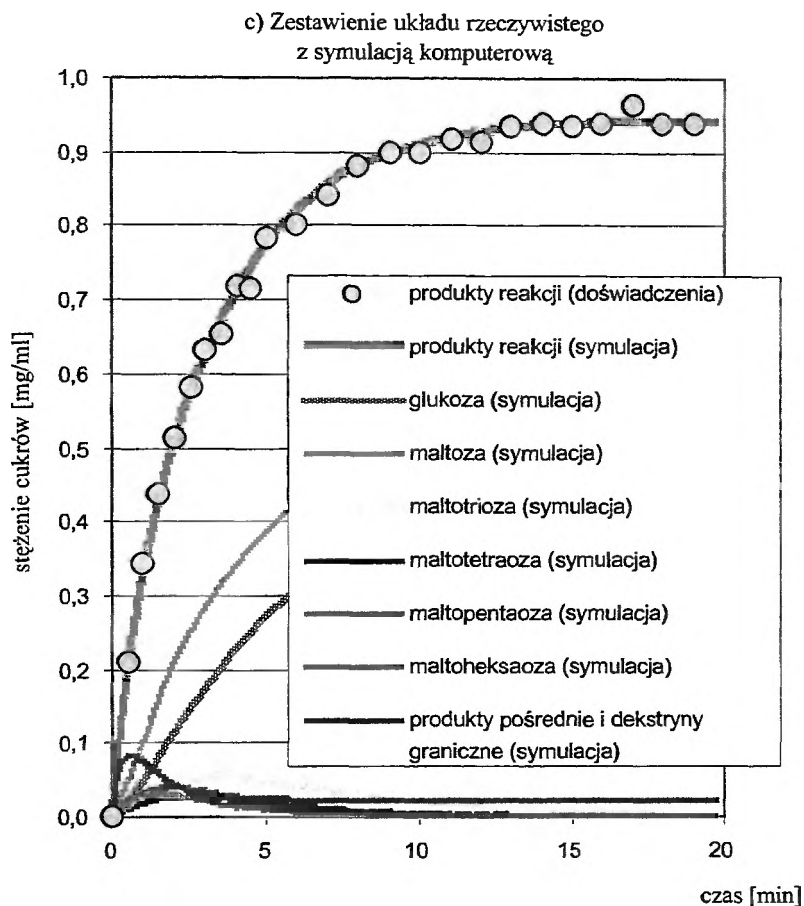
a) Dane doświadczalne



b) Symulacja komputerowa







Rys. 6. Zestawienie danych eksperymentalnych z symulacją komputerową. a) Punkty doświadczalne obrazujące sumaryczny przyrost stężenia wszystkich cukrów redukujących uwalnianych w wyniku hydrolizy skrobi przy udziale mieszaniny  $\alpha$ -,  $\beta$ - i glukoamylazy. b) Przebieg symulacji komputerowej dla omawianego procesu. Równoległe z modelowaniem sumarycznego stężenia cukrów redukujących oznaczanych eksperymentalnie, określono podczas symulacji komputerowej zmianę stężeń poszczególnych frakcji produktów pośrednich i końcowych. c) Wynik translacji układu modelowego do układu rzeczywistego (iteracja [-]  $\rightarrow$  czas reakcji [min]; liczba cząsteczek w układzie modelowym [-]  $\rightarrow$  stężenie cukrów [mg/ml]). W omawianym przykładzie dodatkowo, oprócz prezentacji krzywej oddającej zmianę sumarycznego stężenia cukrów redukujących oznaczanego eksperymentalnie, rozszerzono informacje o układzie prognozując zmianę stężeń poszczególnych cukrów prostych nie identyfikowanych bezpośrednio doświadczalnie. Na uwagę zasługuje możliwość analizy ewolucji stężenia oraz struktury produktów pośrednich powstających w trakcie reakcji, nie będących cukrami prostymi

- różnych powinowactw enzymów do cząsteczek substratu [23],
- występowania różnych typów inhibicji (inhibicja substratowa, produktami reakcji, kompetycyjna, niekompetycyjna, akompetycyjna [24, 29]),
- wzajemnych interakcji między enzymami (synergizm, konkurencja [4]),

Tabela 3. Modyfikacje ogólnego modelu iteracyjnego

Uwzględniane w modelu zjawisko (opis/komentarz)	Rozszerzenie modelu
<p>Zderzenia <i>dead end</i> – inhibicja nieodwracalna</p> <p>W wyniku zderzenia cząsteczki enzymu z określonym inhibitorem może dojść do jej „zatrucia” przez utworzenie nieodwracalnego kompleksu enzym-inhibitor.</p>	<p>Przyjmuje się możliwość istnienia w układzie cząstek, z którymi kontakt enzymu prowadzi do nieodwracalnej dezaktywacji danej cząsteczki enzymu. W sposób losowy określane jest prawdopodobieństwo kontaktu w danej iteracji cząsteczki enzymu z inhibitorem. W wypadku kontaktu z inhibitorem liczba „czynnych” cząsteczek enzymu w układzie modelowym maleje o jeden.</p>
<p>Uwzględnienie podatności poszczególnych wiązań na atak enzymatyczny</p> <p>W ogólnym modelu przyjęto dla uproszczenia, że prawdopodobieństwo ataku enzymu na wiązanie odpowiadające jego preferencjom substratowym wynosi 1. W rzeczywistości wzmiankowane prawdopodobieństwo może być różne i może być np. związane z konformacją polimeru oraz odległością atakowanego wiązania od punktu rozgałęzienia.</p>	<p>W modelu wprowadza się dodatkową funkcję, warunkującą dodatkowo, czy w wypadku ataku enzymu na wiązanie odpowiadające jego preferencjom substratowym zachodzi zderzenie produktywnie, czy nieproduktywne.</p>
<p>Uwzględnienie różnej dostępności poszczególnych wiązań</p> <p>W modelu założono liniowy rozkład prawdopodobieństwa ataku na poszczególne wiązania, jednakże w rzeczywistości możliwy jest inny rozkład prawdopodobieństwa.</p>	<p>Przyjmuje się różny rozkład prawdopodobieństwa ataku enzymów na poszczególne wiązania w cząsteczce polimerów (np. w funkcji odległości od końców cząsteczki).</p>
<p>Reakcje nieenzymatyczne</p> <p>Równoległe z procesem enzymatycznej depolimeryzacji może zachodzić wiele procesów nieenzymatycznych, mogących mieć wpływ na przebieg i kinetykę reakcji.</p>	<p>Przyjmuje się, że co określoną iterację będą rozpatrywane zdefiniowane warunki określające, czy w układzie zachodzi w danym momencie uwzględniana reakcja nieenzymatyczna.</p>
<p>Reakcje kondensacji</p> <p>Enzymatycznemu rozkładowi polimerów mogą towarzyszyć także reakcje kondensacji (<i>reverse reactions</i>). Obserwuje się je szczególnie w ostatnim etapie reakcji, gdzie występuje wysokie stężenie produktów reakcji, przy skrajnie niskim stężeniu substratów [25].</p>	<p>Zakłada się w modelu, że w układzie równoległe z procesem depolimeryzacji może zachodzić proces kondensacji. Przyjmuje się, że w wypadku ataku enzymu na monomer rozpatrywane jest prawdopodobieństwo jego kondensacji z innymi merami w układzie.</p>
<p>Uwzględnienie wpływu czynników fizycznych na szybkość reakcji</p> <p>Zgodnie z teorią ogólną zderzeń zakłada się, że czasy poszczególnych zderzeń cząsteczek mogą być lub są uzależnione od wielu czynników fizycznych i chemicznych, jak np.: temperatura, gęstość, lepkość bądź skład i pH mieszaniny reakcyjnej.</p>	<p>Przyjmuje się, że poszczególne wartości czasów zderzeń aktywnych i nieaktywnych mogą ulec zmianie w czasie trwania procesu. W szczególności możliwe jest zadanie wartości poszczególnych czasów jako funkcji dodatkowo uwzględnianych parametrów modelu, np.: <math>t_{ak} = f(T, \rho, \dots)</math>. Istnieje także możliwość symulacji procesu „starzenia się” (spadku liczby obrotów enzymu) przez określenie długości cyklu ze zderzeniem aktywnym jako funkcji czasu przebywania cząsteczki enzymu w układzie.</p>

Uwzględniane w modelu zjawisko (opis/komentarz)	Rozszerzenie modelu
<p>Pojedynczy atak łańcuchowy (<i>single chain attack</i>)</p> <p>Enzym „ślizga” się po cząsteczce substratu hydroliczując kolejne wiązania między monomerami, aż do całkowitej degradacji polimeru lub napotkania punktu rozgałęzienia w przypadku polimerów rozgałęzionych [18, 19].</p>	<p>Przy ataku produktywnym określone jest, czy zachodzi atak wielokrotny. W wypadku jego zajścia symulowany jest sukcesywny proces degradacji kolejnych wiązań w cząsteczce polimeru. W zależności od liczby zerwanych wiązań wyznaczany jest czas ataku enzymu na dany łańcuch.</p>
<p>Wielokrotny atak łańcuchowy (<i>multiple chain attack</i>)</p> <p>Enzym „ślizgając” się po substracie uwalnia kolejne cząsteczki produktów. Istnieje możliwość oddysocjowania enzymu od hydroлизованego łańcucha przed jego całkowitą degradacją [16, 19].</p>	<p>Wielokrotny atak łańcuchowy można utożsamieć w modelu ze zwiększeniem prawdopodobieństwa ataku danego enzymu na kolejne wiązanie w łańcuchu polimeru. W skrajnym przypadku, gdy prawdopodobieństwo ataku enzymu na kolejne wiązania wynosi jeden, mamy do czynienia z opisanym poprzednio <i>pojedynczym atakiem łańcuchowym</i>.</p>
<p>Uwzględnienie zderzeń enzym-enzym</p> <p>Generalnie w zdecydowanej większości modeli nie rozpatruje się zderzeń enzym-enzym, co wynika z faktu, że zakłada się nadmiar substratu nad enzymem (<math>c_{S0} \gg c_E</math>). Jednakże z takimi procesami spotykamy się w życiu codziennym, np. połykając na czczo tabletkę lekarstwa enkapsulowaną w skrobiowej otoczce.</p>	<p>Przy losowym określaniu cząsteczki, z którą kontaktuje się dana cząsteczka enzymu, w określonej iteracji dopuszcza się także możliwość zderzenia enzymu z inną cząsteczką enzymu. W wypadku takiego kontaktu rozpatruje się określoną interakcję między enzymami.</p>
<p>Określenie końca reakcji</p> <p>W praktyce, w zależności od specyfiki procesu, koniec reakcji określany jest w różny sposób, np. jako moment, w którym stężenie substratów spadnie poniżej określonej wartości, ustali się równowaga między składnikami roztworu bądź szybkość reakcji spadnie poniżej określonego poziomu [29].</p>	<p>W modelu ogólnym przyjęto za koniec reakcji iterację, w której zostają wyczerpane wszystkie cząsteczki substratów. Alternatywnie można przyjąć, że reakcja ulega zakończeniu w momencie, gdy osiągnięto żądany poziom degradacji substratu lub gdy została przekroczona zadana liczba zderzeń nieaktywnych w kolejno występujących po sobie iteracjach.</p>

- reakcji nieenzymatycznych przebiegających równolegle z rozpatrywanym procesem enzymatycznej degradacji biopolimeru (np. izomeryzacji lub kondensacji [25]),
- wpływu czynników fizycznych, takich jak np.: temperatura, gęstość lub lepkość roztworu [26],
- zmiany warunków procesu lub stężenia reagentów podczas trwania reakcji, co umożliwia np. uwzględnienie inaktywacji enzymu lub analizę układu, do którego wprowadzany jest po określonym czasie inny enzym.

Obecnie obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania technikami Monte Carlo, czego przyczyn należy upatrywać nie tylko w przedstawionych zaletach metody, ale także w rozwoju komputerów, gdyż obecnie nawet na średniej klasy komputerze domowym z powodzeniem można symulować układy rzeczywiste składające się z tysięcy cząsteczek.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.M. Costa, F.X. Malcata, *Bioproc. Engn.*, 1994, **10**, 155.
- [2] E.M. Steverson, R.A. Korus, W. Admassu, R.C. Heimsch, *Enzyme Microbiol Technol.*, 1984, **6**, 549.
- [3] D. Paolucci-Jeanjean, M.-P. Belleville, N. Zakhia, G.M. Rios, *Biotechnol. Bioeng.*, 2000, **68**, 71.
- [4] A.O. Converse, J.D. Optekar, *Biotechnol. Bioeng.*, 1993, **42**, 145.
- [5] K.N. Waliszewski, M. Garcia, A. & J. De La Cruz Medina, *International J. of Food and Technology*, 1992, **27**, 465.
- [6] A. Marc, J.M. Engasser, M. Moll, R. Flayeux, *Biotech. Bioeng.*, 1983, **25**, 481.
- [7] J.W. Parker, C.S. Schwartz, *Biotechnol. Bioeng.*, 1987, **30**, 724.
- [8] V. Planchot, P. Colonna, A. Buléon, *Carbohydr. Res.*, 1997, **298**, 319.
- [9] J.M. Sendra, J.V. Carbonell, *Biotechnol. Bioeng.*, 1998, **57**, 387.
- [10] T.G. Kurtz, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 2976.
- [11] I. Oppenheim, K.E. Shuller, G.H. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 460.
- [12] E. Parzen, Holden-Day, San Francisco, 1962.
- [13] D.T. Gillespie, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**(25), 2340.
- [14] R.W. Wolff, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1989).
- [15] J.-H.Q. Pinto, S. Kaliaguine, *AIChE J.*, 1991, **37**, 905.
- [16] H. Nakatani, *Biopolymers*, 1996, **39**, 665.
- [17] P.M. Wojciechowski, A. Kozioł, A. Noworyta, *Biotechnol. Bioeng.*, w druku.
- [18] J.V. Carbonell, L. Izquierdo, J.M. Sendra, P. Manzanares, *Biotechnol. Bioeng.*, 1998, **60**, 105.
- [19] J. Bryjak, *Biotechnologia*, 1999, **44**, 180.
- [20] J. Bryjak, *Biotechnologia*, 1999, **44**, 201.
- [21] A. Kimura, J.F. Robyt, *Carbohydr. Res.*, 1995, **277**, 87.
- [22] J.T. Park, J.E. Rollings, *Biotechnol. Bioeng.*, 1994, **44**, 792.
- [23] K. Hiromi, M. Ohnishi, A. Tanaka, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 1983, **51**, 79.
- [24] D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1990.
- [25] Z.L. Nikolov, M.M. Meagher, P.J. Reilly, *Biotech. Bioeng.*, 1989, **34**, 694.
- [26] L.M. Marchal, A.M.J. van de Laar, E. Goetheer, E.B. Schimmelpennink, J. Bergsma, H.H. Beeftink, J. Tramper, *Biotechnol. Bioeng.*, 1999, **63**, 344.

Informacje udostępnione w sieci Internet:

- [27] <http://www.geocities.com/CollegePark/Quad/2435/index.html> – Historia powstania metody Monte Carlo.
- [28] <http://www.taygeta.com/rwalks/rwalks.html> – Opis metody Monte Carlo oraz pojęć łańcuchy Markowa i „łosowego chodzenia”.
- [29] <http://www.iic.pwr.wroc.pl/~siechu/bio/publikacje/publikacje.html> – Strona zawiera wiele szczegółowych informacji na temat omawianego modelu iteracyjnego, w tym definicje funkcji opisującej strukturę rozgałęzioną polimeru oraz algorytmy szczegółowe dla wybranych procesów enzymatycznych.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 października 2000

**OSŁONY GRUPY AMINOWEJ  
W D-GLUKOZAMINIE**

**THE PROTECTING GROUPS OF THE AMINO  
FUNCTION IN D-GLUCOSAMINE**

**Dorota Bednarczyk, Henryk Myszka**

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

---

**Abstract**

**Wstęp**

1. Osłony amidowe
  - 1.1. Acetylowa (NHAc)
  - 1.2. Trifluoroacetylowa (NHTFAc)
  - 1.3. Diacetylowa (NdiAc)
  - 1.4. Pent-4-enylowa (NHPent)
2. Osłona iminowa
  - 2.1. *p*-Metoksybenzylidenowa (NBzlOMe)
3. Osłony karbaminianowe
  - 3.1. Alliloksykarbonylowa (NHAloc)
  - 3.2. 2,2,2-Trichloroetoksykarbonylowa (NHTroc)
  - 3.3. Inne osłony alkoksykarbonylowe (NHAlkoc)
4. Osłony imidowe
  - 4.1. Ftaloilowa (NPhth)
  - 4.2. 4-Nitroftaloilowa (NNP) i 4,5-dichloroftaloilowa (NDCP)
  - 4.3. Tetrachloroftaloilowa (NTCP)
  - 4.4. 1,2-Difenylomaleinowa (NDPhM)
  - 4.5. Tiodiglikoloilowa (NTDG) i ditiasukcynoilowa (NDts)

**Piśmiennictwo cytowane**

---



**Dr Henryk Myszka** urodził się w 1958 r. w Miastku. W 1982 r. ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Gdańskiego i nadal jest związany z tą uczelnią. Pracę doktorską, wykonaną pod kierunkiem prof. dr. hab. Zygryda Smiatacza, obronił w 1986 r. W latach 1989–1991 przebywał na stażu naukowym na University of Tennessee w Memphis (USA). Obecnie jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego i pracuje w Zakładzie Chemii Cukrów. Jest współautorem kilkunastu prac z dziedziny chemii cukrów. Główne kierunki działalności badawczej

to: synteza oraz chemiczna modyfikacja glikozydów pirazolu,  $\alpha$ -L-hydroksyaminokwasów i wybranych metylo(3,4-di-O-acetylo-2-deoksy-2-hydroksyimino-D-arabino-heksopiranozydo)uronianów, a także synteza i badania właściwości antynowotworowych glikozydów diosgenyłu. Dodatkowe informacje można znaleźć na stronie domowej Zakładu Chemii Cukrów UG:

<http://www.chem.univ.gda.pl/katedry/zchc/>



**Dorota Bednarczyk** urodziła się w 1974 r. w Lubawie. W 1998 r. ukończyła studia – kierunek chemia – na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego i od tego roku jest słuchaczką studium doktoranckiego na tym Wydziale. Pracę doktorską na temat syntezy, budowy i właściwości biologicznych glikozydów diosgenyłu wykonuje pod kierunkiem dr. hab. Andrzeja Wiśniewskiego, profesora Uniwersytetu Gdańskiego.

## ABSTRACT

Aminosugars exist worldwide as a part of biologically important natural products. They are found in some antibiotics, polysaccharides, lipopolysaccharides, glycolipides, glycoproteins and blood group determinants [1-5]. Most widespread aminosugars are 2-amino-2-deoxyaldoses and among them D-glucosamine. Because of its abundance and functions, this aminosugar is often used in the synthesis of glycosides, as well as a glycosyl donor or acceptor. The methods of synthesis of glycosides have been well known for many years. The classical Koenigs-Knorr method is one of the oldest methods for the preparation of glycosides and requires glycosyl halides as donors (most often bromide or chloride) and heavy metal salts (mainly mercury and silver) as a promoter [6]. The alternative procedure is the imidate method, which requires the use of 1-O-trichloroacetimidate derivative of sugar as glycosyl donor and  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  or trimethylsilyl triflate as promoter [7]. Apart from these two ways, others should be mentioned, namely: the orthoester and thioglycoside method, these methods using glycals, 1,2-anhydrosugars and pent-4-enyl glycosides [8-11]. However, these methods have been known for many years – and still modified – the selective synthesis of glycosides still determines the main challenge in the chemistry of carbohydrates. The course of reaction, its stereoselectivity, speed and yield depend on many factors, the most important of which seem to be: the leaving group at the anomeric carbon atom in donors, the conditioners of the reaction – solvent, temperature, promoter and a character of the protecting groups at almost all carbon atoms – especially at carbon C-2, as this group can constitute part of the so-called *participating group* in the process of creation of the glycoside bond. Description of the glycosylation mechanism can be found in many papers [6-13].

Several new amino protecting groups have been described recently, particularly for the  $-\text{NH}_2$  function in D-glucosamine. Choice of the 2-amino protecting group is very important and will have a strong influence on the synthesis of the desired glycosides. In this paper we would like to describe the most popular protecting groups. They belong to different group-types, among which we can find: (i) amides – acetyl (NHAc) [4], trifluoroacetyl (NHTFAC) [14-20], diacetyl (NdiAc) [21, 22], pent-4-enoyl (NHPent) [23-25]; (ii) imines – *p*-methoxybenzylidene (NBzlOMe) [26-31]; (iii) carbamates – allyloxycarbonyl (NHAlOc) [32-34], 2,2,2-trichloroethoxycarbonyl (NHTroc) [35-41] and other alkoxy-carbonyl (NHAlkoc) [33]; (iv) cyclic imides – phthaloyl (NPhth) [42-54], 4-nitrophthaloyl (NNP) [55-57], 4,5-dichlorophthaloyl (NDCP) [58, 59], tetrachlorophthaloyl (NTCP) [22, 25, 60-66], diphenylmaleyl (NDPhM) [67], thiodiglycoloyl (NTDG) [68] and dithiasuccinoyl (NDts) [69, 70], which are exemplified below (Fig. 1).

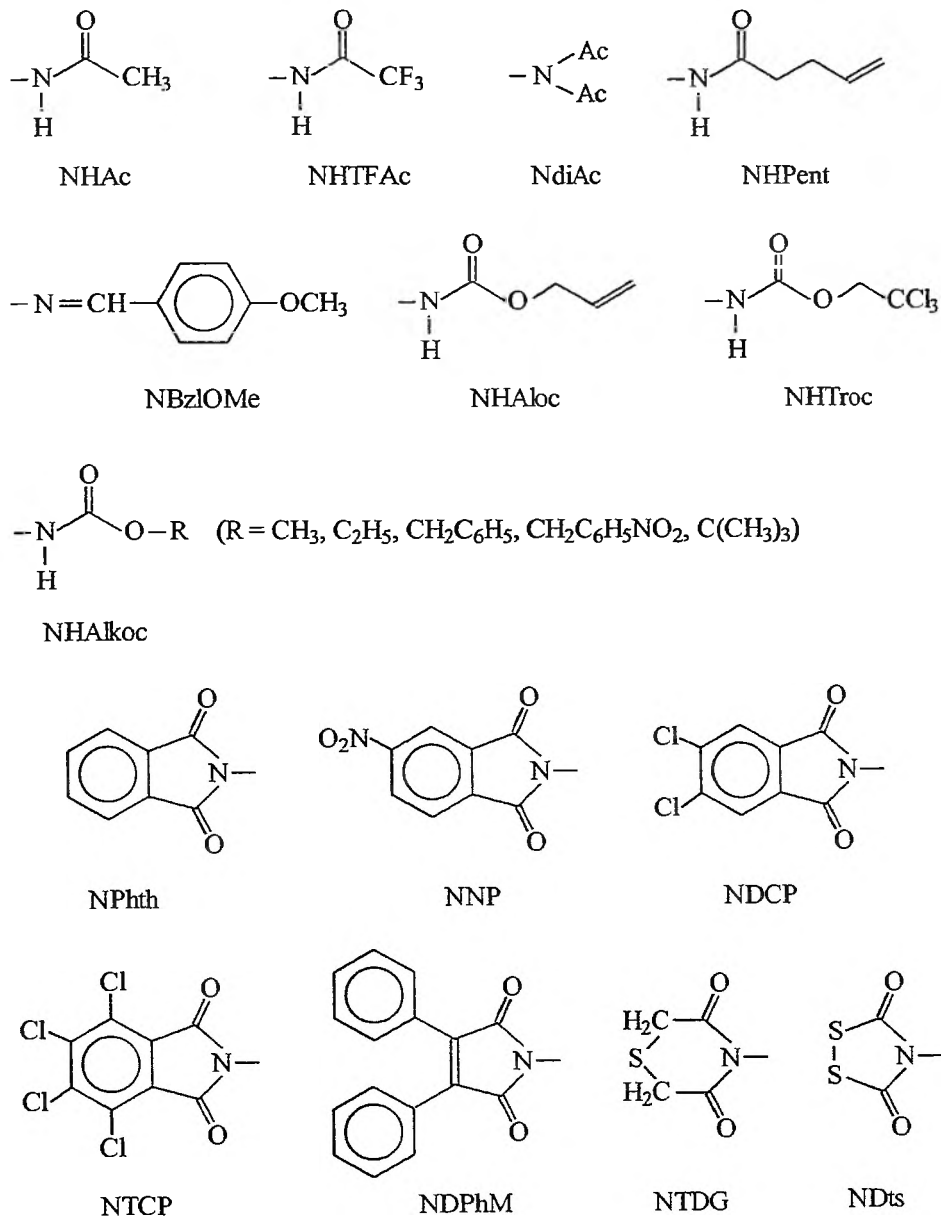
## WSTĘP

Monosacharydy, w których jedna lub więcej grup hydroksylowych, z wyjątkiem hemiacetalowej grupy  $-\text{OH}$ , jest zastąpiona grupą aminową, nazywane są aminocukrami, a cukry z grupą  $-\text{NH}_2$  przy atomie węgla C-1 należą do glikozyloamin. Aminocukry są składnikami wielu substancji naturalnych, m.in. wchodzą w skład niektórych antybiotyków, polisacharydów, mukopolisacharydów, lipopolisacharydów, glikolipidów i glikoprotein [1-5]. W otaczającej nas przyrodzie najbardziej rozpowszechnionymi aminocukrami są 2-amino-2-deoksyaldozy, a wśród nich 2-amino-2-deoksy-D-glukopiranoza, nazywana też D-glukozaminą lub rzadziej chitozaminą. Ten monocukier występuje w świecie roślin, bakterii i zwierząt jako fragment wielu biomolekuł, np. polisacharydów niektórych roślin strączkowych, antygenów bakteryjnych lipopolisacharydów, substancji grupowych krwi, chityny, która będąc polisacharydem szkieletowym pancerzy skorupiaków i owadów składa się z jednostek *N*-acetylo-D-glukozaminy połączonych wiązaniami  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4). Z uwagi na obfitość występowania 2-amino-2-deoksy-D-glukozy w przyrodzie oraz pełnią funkcję, ten węglowodan bardzo często stosowany jest w syntezie glikozydów, zarówno jako donor, jak i akceptor glikozyłu. Metody syntezy glikozydów znane są od bardzo wielu lat. Klasyczna metoda Koenigsa-Knorra, znana od 1901 r. i konsekwentnie modyfikowana, sprowadza się do otrzymania donora glikozyłu, tj. halogenku (najczęściej bromku lub chlorku) glikozyłu i następnie jego reakcji z akceptorem, w obecności soli metali ciężkich (soli rtęci lub srebra) [6]. Alternatywą jest metoda imidanowa, która polega na wykorzystaniu 1-*O*-trichloroacetoimidanu cukru jako donora glikozyłu [7]. Oprócz tych sposobów należy jeszcze wymienić metodę ortoestrową, tioglikozydową, metodę z użyciem glikali, 1,2-anhydrocukrów czy też glikozydów pent-4-enylu [8-11]. Mimo że te metody znane są od kilkudziesięciu lat, selektywna synteza glikozydów nadal stanowi jedno z głównych wyzwań w chemii węglowodanów. Przebieg reakcji – selektywność, szybkość, wydajność zależą od wielu czynników, z których najważniejszymi wydają się: rodzaj grupy funkcyjnej przy anomerycznym atomie węgla w cząsteczce donora, warunki reakcji – rozpuszczalnik, temperatura, promotor oraz charakter grup ochronnych przy pozostałych atomach węgla – a szczególnie przy atomie węgla C-2, ponieważ odpowiednio osłonięta może pełnić funkcję tzw. *grupy uczestniczącej* w procesie tworzenia wiązania glikozydowego. Szczegółowy opis mechanizmu reakcji glikozylowania, nie tylko przy użyciu halogenków glikozyłu, można znaleźć w wielu publikacjach [6-13]. W wypadku gdy donorem glikozyłu jest reszta D-glukozaminy, wydawałoby się, iż wyczerpujące acetylowanie, łącznie z funkcją aminową, jest wystarczające. Jednak okazało się, że *N*-acetylowe pochodne D-glukozaminy są mało efektywnymi donorami glikozyłu.

Aktualność tej tematyki skłania nas do przedstawienia najczęściej stosowanych w praktyce chemicznej sposobów osłaniania grupy  $-\text{NH}_2$  w D-glukozami-



nie. Wśród osłon funkcji aminowej można m.in. wyróżnić takie, które należą do: amidów – (NHAc, NHTFAC, NdiAc, NHPent), imin – (NBzlOMe), karbaminianów – (NHAlOc, NHTroc, NHAlkoc) czy też cyklicznych imidów – (NPhth, NNP, NDCP, NTCP, NDPPhM, NTDG, NDts) (schemat 1).

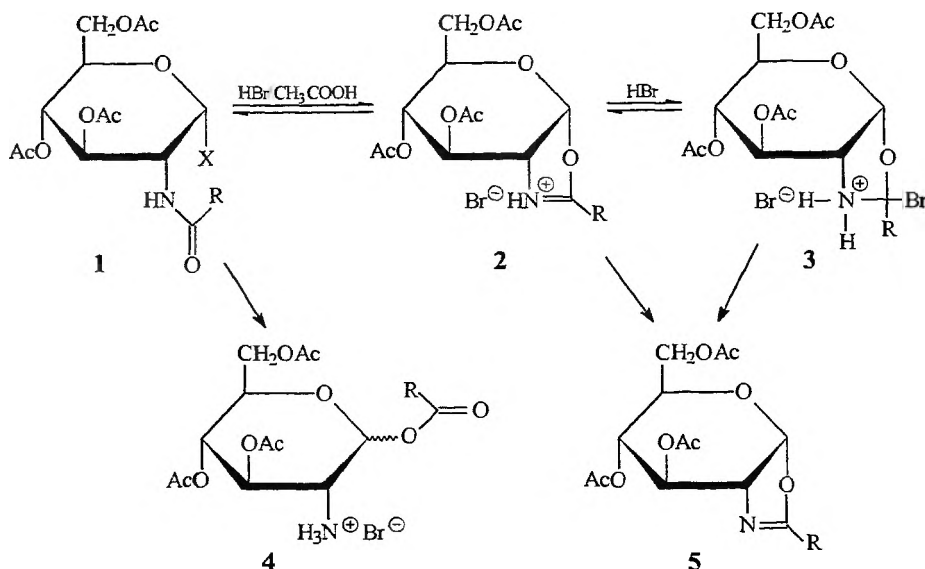


Schemat 1

## 1. OSŁONY AMIDOWE

## 1.1. ACETYLOWA (NHAc)

W większości związków naturalnych, w których występuje reszta D-glukozaminy, jej funkcja aminowa jest zacetylowana. Jednak ta naturalna osłona nie jest wystarczająca, aby halogenki per-*O*-acetylo-D-glukozaminy z powodzeniem wykorzystać jako donory glikozydu. Bardzo szybko okazało się, że stosowanie donorów glikozydu typu **1** nie daje zadowalających rezultatów, z uwagi na powstawanie niepożądanych produktów ubocznych (schemat 2).



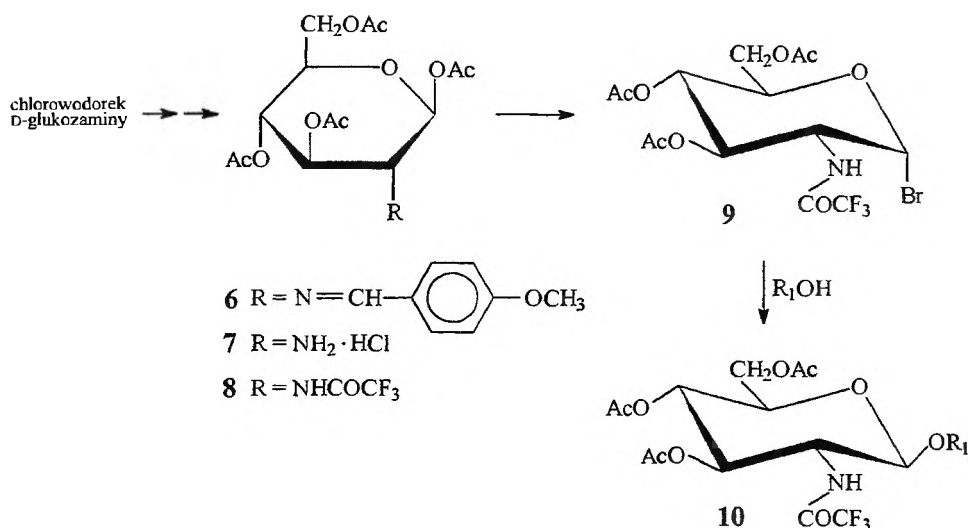
Schemat 2

Związek **1** (X = Br, R = CH<sub>3</sub>), który najczęściej otrzymywany jest w reakcji per-*O*-acetylowej pochodnej z HBr/CH<sub>3</sub>COOH, w tych warunkach występuje w równowadze z bromkami **2** i **3** (R = CH<sub>3</sub>), a próby neutralizacji takiej mieszaniny prowadzą zazwyczaj do uzyskania 4,5-dihydro-2-metylo-(3,4,6-tri-*O*-acetylo-1,2-dideoksy- $\alpha$ -D-glukopiranozo)[2,1-*d*]-1,3-oksazolu (**5**, R = CH<sub>3</sub>). Chlorki typu **1** (X = Cl, R = CH<sub>3</sub>) są trwalsze, trudniej ulegają tego typu przemianom, bo są mniej reaktywne i dlatego rzadziej bywają stosowane w syntezie glikozydów. Ponadto w obecności śladów wody bromek **1** tworzy sól – bromowodorek **4** (R = CH<sub>3</sub>). Podobne rezultaty uzyskano dla pochodnych, w których R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (fenyl) lub C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> [4].

Stosowanie osłony acetylowej ma jeszcze jedną wadę, mianowicie z grupy aminowej nie można jej praktycznie usunąć bez naruszenia wiązania glikozydowego, co nie jest bez znaczenia, szczególnie gdy w toku dalszych prac planowane są modyfikacje funkcji aminowej w uzyskanym glikozydzie.

## 1.2. TRIFLUOROACETYLOWA (NHTFAc)

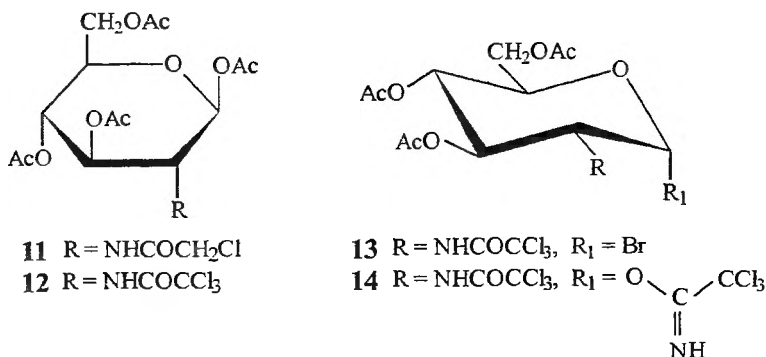
Zbliżoną budową do osłony acetylowej jest osłona trifluoroacetylowa. W chlorowodoru D-glukoزامiny na funkcję aminową wprowadza się ją w sekwencji czterech reakcji: 1) założenie osłony *p*-metoksybenzylidenowej w reakcji aldehydu *p*-metoksybenzoowego, w roztworze NaOH, 2) acetylowanie bezwodnikiem octowym w pirydynie – związek 6 (schemat 3), 3) usunięcie osłony



Schemat 3

*N-p*-metoksybenzylidenowej kwasem solnym w acetonie – 7, 4) acetylowanie aminocukru 7 bezwodnikiem trifluorooctowym w mieszaninie dichlorometan–pirydyna [14–17]. Tak uzyskany produkt 8 przeprowadzano, stosując  $HBr/CH_3COOH$  lub  $TiBr_4/CH_2Cl_2$ –octan etylu = 10 : 1, w bromek 3,4,6-tri-*O*-acetylo-2-dekso-2-trifluoroacetamido- $\alpha$ -D-glukopiranozyłu (9), który z powodzeniem wykorzystywano do syntezy aktywnych biologicznie  $\beta$ -glikozydów 10. Stosowano go m.in. do otrzymania analogu lipidu A bakterii *Escherichia coli* [18] oraz do sprzęgania z sapogeniną ((25*R*)-spirost-5-en-3 $\beta$ -ol (diosgenina)) [16, 17]. Promotorem reakcji był  $Hg(CN)_2$  lub triflan srebra ( $CF_3SO_3Ag$ ). Prawdopodobnie, ze względu na obecność trzech atomów fluoru w  $-NHCOCF_3$ , które obniżają nukleofilowość karbonylowego atomu węgla, pochodna D-glukopiranozo[2,1-*d*]-1,3-oksazolu 5 ( $R = CF_3$ ) powstaje w znacznie mniejszej ilości. Zaletą tej osłony jest łatwość jej usunięcia (0,1 M roztworem NaOH w mieszaninie aceton-woda) bez naruszania wiązania glikozydowego, co daje potencjalne możliwości modyfikacji funkcji aminowej w uzyskanym glikozydzie.

Podobnymi osłonami do omawianej są chloroacetylowa [19] i trichloroacetylowa [20]. Do ich wprowadzenia stosowano odpowiednie chlorki chloroacetylu (schemat 4).

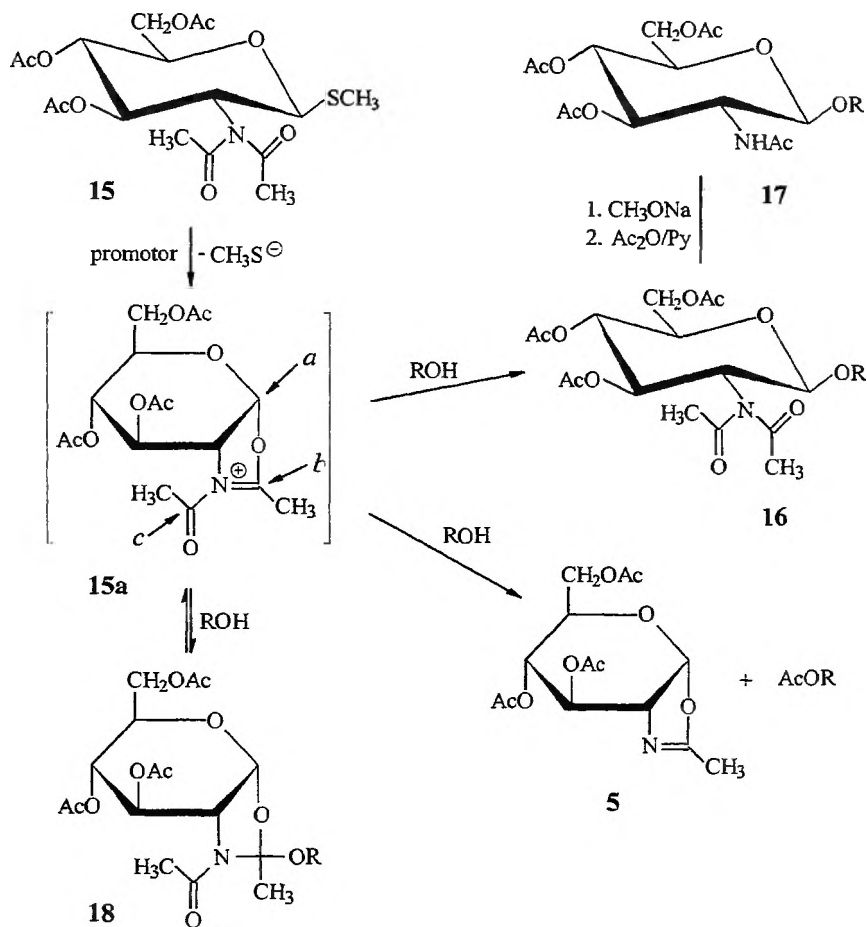


Schemat 4

W pierwszym wypadku związek **11** bezpośrednio stosowano jako donor glikozyłu w syntezie disacharydów, a reakcję prowadzono w dichlorometanie w obecności FeCl<sub>3</sub>. W drugim wypadku, mimo że udało się z **12** uzyskać (w reakcji z bromkiem trimetylosililu) bromek **13**, to jednak nie wykorzystano go jako donora glikozyłu, lecz zamiast niego zastosowano trichloroacetoimidan **14** uzyskany z **12**. W obydwu wypadkach otrzymywano β-(1→3)- i (1→4)-disacharydy. W celu przekształcenia grup NHCOCH<sub>2</sub>Cl i NHCOCCH<sub>3</sub> w NHAc stosowano odpowiednio pył cynkowy w kwasie octowym i Bu<sub>3</sub>SnH (wodorek tri-*n*-butylocyny) z AIBN (α,α'-azoisobutyronitryl) w mieszaninie benzen-dimetyloformamid (DMF), a potem acetylowanie według standardowej procedury.

### 1.3. DIACETYLOWA (NdiAc)

Ponieważ donory glikozyłu typu **1** (X = Cl lub Br, R = CH<sub>3</sub>) cechuje silna tendencja do tworzenia pochodnej D-glukopiranozo[2,1-*d*]-1,3-oksazolu **5** (R = CH<sub>3</sub>), Schmidt i wsp. zaproponowali zastosowanie *N,N*-diacetylowej pochodnej **15** (schemat 5). Ten donor glikozyłu uzyskali z *N*-acetylo-D-glukozaminy w czterech prostych i wysoce wydajnych reakcjach, z których ostatnia polegała na acetylowaniu chlorkiem acetylu w obecności zasady Hünigsa (EtN<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>) [21]. Uważają oni, że reakcja glikozylowania przebiega poprzez kation pośredni **15a** – *N*-acetylo-4,5-dihydro-2-metylo-(3,4,6-tri-*O*-acetylo-1,2-dideoksy-α-D-glukopiranozo)[2,1-*d*]-1,3-oksazol-3-*N*-ium, w którym możliwy jest atak akceptora glikozyłu (ROH) w trzech miejscach (*a*, *b*, *c*). Tak więc, atak akceptora na centrum anomeryczne (droga *a*) będzie prowadził do powstania β-glikozydu **16**, z którego można usunąć metanolanem sodu w metanolu jedną grupę *N*-acetylową i po wyczerpującym *O*-acetylowaniu otrzymać glikozyd **17**. Z kolei atak na atom węgla w pierścieniu oksazolu (droga *b*) i na karbonylowy atom węgla w grupie *N*-acetylowej (droga *c*) spowoduje powstanie niepożądanych produktów ubocznych,



Schemat 5

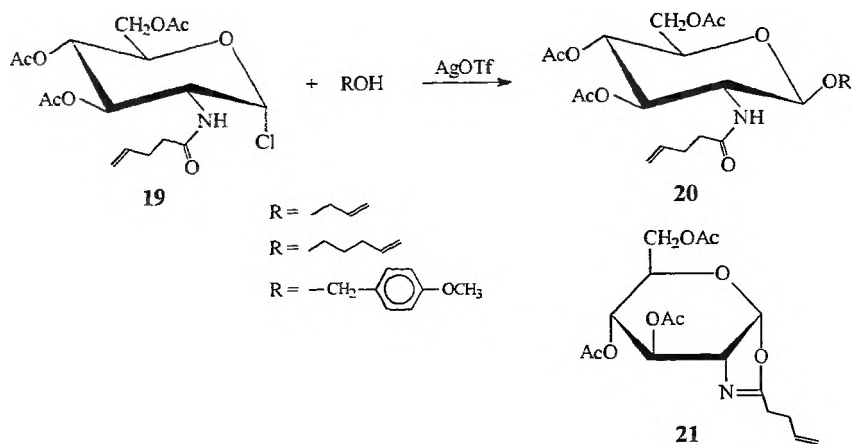
odpowiednio związku **18** i 4,5-dihydro-2-metylo-(3,4,6-tri-*O*-acetylo-1,2-dideoksy- $\alpha$ -D-glukopiranozo)[2,1-*d*]-1,3-oksazolu (**5**), mimo że przemiana **15a** w **18** jest odwracalna.

Donor **15** stosowano m.in. do otrzymywania di-(1  $\rightarrow$  6)- i tri-(1  $\rightarrow$  3)-sacharydów, a także do sprzęgania z estrem benzylovym *tert*-butyloksykarbonylo-L-seryny i L-treoniny [21, 22]. Wydajność reakcji była bardzo dobra (89%) tylko w wypadku połączeń (1  $\rightarrow$  6), a znacznie niższa (~50%) w innych przemianach.

#### 1.4. PENT-4-ENYŁOWA (NHPent)

Fraser-Reid i wsp. otrzymali w reakcji kwasu pent-4-enowego z chlorkiem pent-4-enoilu bezwodnik pent-4-enowy  $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2\text{O}]$  i zastosowali go do acylowania grupy aminowej w D-glukozaminie. Następnie tę pochodną w reakcji z chlorkiem acetylu przeprowadzili w chlorek 3,4,6-tri-*O*-acetylo-2-deoksy-2-

-(*N*-pent-4-enilo)amino- $\alpha$ -D-glukopiranozylu (**19**) (schemat 6), który jako donor glikozydu wykorzystali do uzyskania wielu glikozydów.



Sprzęgali go m.in. z alkoholami: alilowym, pent-4-enowym, *p*-metoksybenzylowym i z pochodnymi monosacharydów mającymi wolną grupę hydroksylową przy atomie węgla C-4 lub C-6. Wszystkie reakcje były prowadzone w chlorku metylenu, a ich promotorem był triflan srebra (AgOTf) [23]. W każdej z nich uzyskali z dość dobrą wydajnością wyłącznie 1,2-*trans*-glikozydy typu **20**, z wyjątkiem tej, w której akceptorem glikozydu była pochodna cukru z wolną grupą OH przy C-4 – wówczas produktem reakcji był 4,5-dihydro-2-(but-3-enyl)-(3,4,6-tri-*O*-acetylo-1,2-dideoksy- $\alpha$ -D-glukopiranozo)[2,1-*d*]-1,3-oksazol (**21**), tj. uboczny produkt glikozylowania charakterystyczny dla halogenków *N*-acetylowych (związek **5**, schemat 1). Dodatkowo należy nadmienić, że glikozydy pent-4-enylu mogą być aktywnymi donorami glikozydu i są często stosowane w metodzie opracowanej przez Fraser-Reida [24, 25].

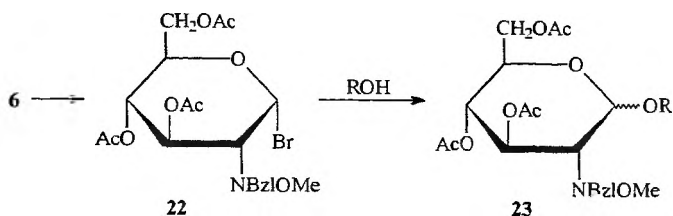
Reasumując należy stwierdzić, że tą drogą można otrzymywać glikozydy, w których akceptorem glikozydu jest pierwszorzędowy alkohol. Zaletą tej metody jest łatwość zdjęcia osłony *N*-pent-4-enylowej, czego dokonuje się jodem w mieszaninie THF-woda, w ciągu kilku minut.

## 2. OSŁONA IMINOWA

### 2.1. *p*-METOKSYBENZYLIDENOWA (NBzlOMe)

Podjęmowano również próby bezpośredniego przeprowadzenia 1,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-2-deoksy-2-(*N-p*-metoksybenzylideno)- $\beta$ -D-glukopiranozy (**6**) w bromek **22** [26] i następnie jego sprzęgania z akceptorami glikozydu: pochodną streptominy [27], pochodną D-rybofuranozy [28], a także z estrem benzylowym i me-

tylowym, odpowiednio *N*-benzyloksykarbonylo-*L*-seryny [29] i *L*-treoniny [30], otrzymując często mieszaninę  $\alpha$ - i  $\beta$ -glikozydów **23** (schemat 7). Te reakcje prowadzono w różnych rozpuszczalnikach, promotorem był zazwyczaj  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  lub  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , wydajności średnie, a powtarzalność wyników niewielka [27–31]. Osłonę tę zdejmowano za pomocą  $\text{HCl}$  w acetonie lub 50% kwasem octowym w metanolu, uzyskując glikozyd z wolną grupą  $\text{NH}_2$ .



Schemat 7

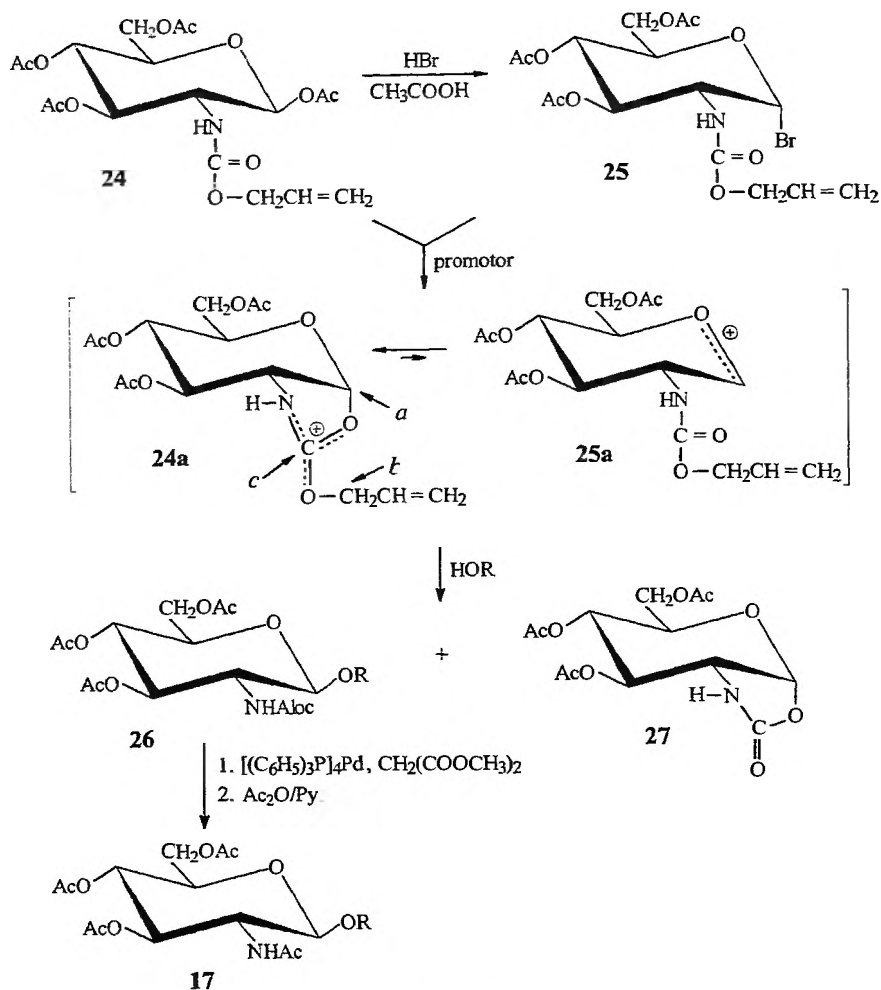
### 3. OSŁONY KARBAMINIANOWE

#### 3.1. ALLILOKSYKARBONYLOWA ( $\text{NHAlc}$ )

Jako alternatywną strategię w syntezie glikozydów *D*-glukozaminy zaproponowano użycie osłony z grupy karbaminianów. Jest nią np. osłona alliloksykarbonylowa. Wprowadzano ją na funkcję  $-\text{NH}_2$  w chlorowodorku *D*-glukozaminy, stosując: 1) metanолоwy roztwór metanolanu sodu, 2) chloromrówczan allilu w trietyloaminie i potem 3) acetylowanie bezwodnikiem octowym w pirydynie, uzyskując 1,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-2-(*N*-alliloksykarbonylo)amino-2-deoksy- $\beta$ -*D*-glukopiranozę (**24**) [32] (schemat 8).

Produkt **24** również otrzymywano w wyniku zastosowania procedur 1)–3) podanych przy opisie osłony  $\text{NHAc}$  oraz 4) reakcji z chloromrówczanem allilu w  $\text{CHCl}_3$  [33]. Ta pochodna została wykorzystana bezpośrednio jako donor glikozydu, gdy promotorem reakcji był triflan trimetylosililu ( $\text{TMSTf}$ ), przeprowadzano ją również w bromek 3,4,6-tri-*O*-acetylo-2-(*N*-alliloksykarbonylo)amino-2-deoksy- $\alpha$ -*D*-glukopiranozyli (**25**), który był donorem glikozydu w obecności  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku proces glikozylowania przebiega przez kation **24a** (2-alliloksy-tetrahydro-(3,4,6-tri-*O*-acetylo- $\alpha$ -*D*-glukopirano)[2,1-*d*]-1,3-oksazol-2-ium), po części współlistniejący z kationem **25a**, który prawdopodobnie powstaje w początkowej fazie reakcji z bromku **25**, szczególnie gdy promotorami są trudno rozpuszczalne sole rtęci.

Atak odczynnika nukleofilowego (akceptora glikozydu) w jonie **24a** możliwy jest w trzech miejscach (*a*, *b* oraz *c*). I tak, atak na centrum anomeryczne (droga *a*) prowadzi do  $\beta$ -glikozydu **26**, a atak na atom węgla w grupie allilowej (droga *b*) daje niepożądany produkt uboczny, jakim jest tetrahydro-(3,4,6-tri-*O*-acetylo-1,2-dideoksy- $\alpha$ -*D*-glukopiranozo)[2,1-*d*]-1,3-oksazol-2-on (**27**). Nie zaobserwowano produktu, który powstawałby w wyniku możliwego ataku nukleofila na



Schemat 8

oksazolowy atom węgla (droga *c*), podobnie jak nie stwierdzono w mieszaninie poreakcyjnej obecności  $\alpha$ -glikozydu, co sugeruje, iż jon **25a** nie bierze bezpośrednio udziału w tworzeniu wiązania glikozydowego. Opisaną procedurę zastosowano m.in. do łączenia **24** i **25** z: metanolem, izopropanolem, cykloheksanolem, z pochodną D-galaktopiranozy i D-glukofuranozy mających nieosłonięte grupy OH, odpowiednio przy atomie węgla C-6 i C-3 [32, 33]. We wszystkich przypadkach uzyskano  $\beta$ -glikozydy **26** z wydajnością ok. 80%, przy kilkuprocentowym udziale **27** (powstawał tylko wtedy, gdy donorem glikozydu był **25**), z wyjątkiem sytuacji, w której akceptorem glikozydu była pochodna D-glukofuranozy z wolną drugorzędową grupą OH przy C-3 – wówczas udział produktu **27** sięgał 70%. Tak więc, ten sposób otrzymywania glikozydów charakteryzuje się wysoką stereoselektywnością, co świadczy o dużym udziale grupy NHAloc jako tzw. grupy ucze-

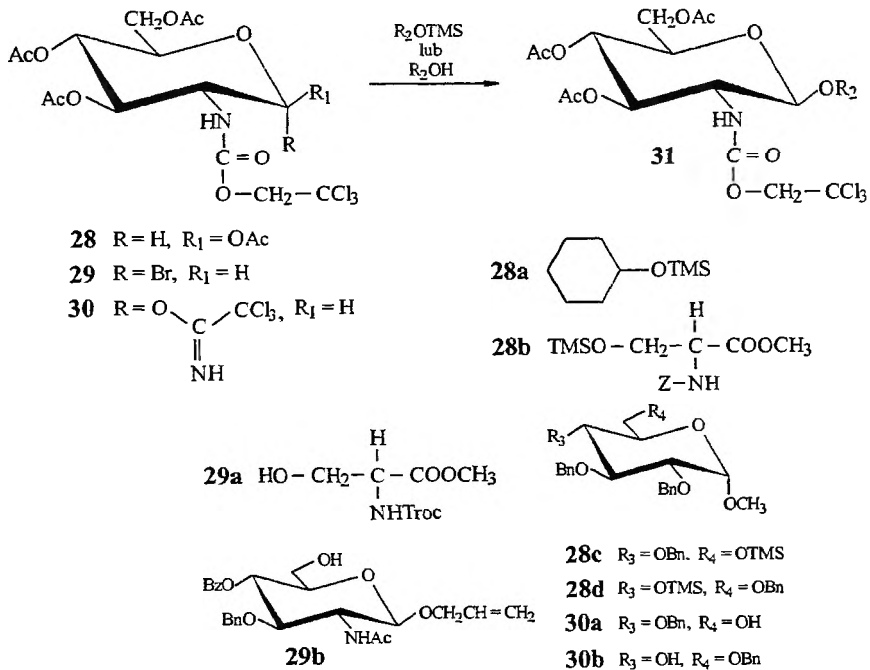


*stniczącej*. Usunięcie osłony alliloksykarbonylowej jest również stosunkowo proste i nie powoduje naruszenia innych osłon. W celu otrzymania produktu **17** stosowano m.in. związki kompleksowe Pd(0) (np. tetrakis(trifenylfosfino)palad(0)) i malonian dimetylu w THF, a potem acetylowanie bezwodnikiem octowym w pirydynie.

Identyczną procedurę zastosował Kunz do syntezy glikopeptydów [34]. Sprzęgał on bromek **25** z L-hydroksyaminokwasami i dipeptydami, np. z Z-Ser-O'Bu, Z-Ser-Ala-O'Bu, w których N-koniec osłaniała grupa benzyloksykarbonylowa, a C-koniec – *tert*-butylowa. Jednak tu wydajności były znacznie niższe i osiągały 50%.

### 3.2. 2,2,2-TRICHLOROETOKSYKARBONYLOWA (NHTroc)

Tytułowa osłona jest bardzo podobna do opisanej już osłony NHAloc. Wprowadzano ją na funkcję –NH<sub>2</sub> również w zbliżony sposób, tj. stosując chlorek 2,2,2-trichloroetoksykarbonylu w wodzie lub pirydynie [35–37]. Jako donory glikozyłu wykorzystywano m.in.: związek **28** [36, 38], bromek **29** [35, 39, 40] i trichloroacetoimidan **30** [37, 41] (schemat 9).



R<sub>2</sub>OTMS: **28a** - **28d**

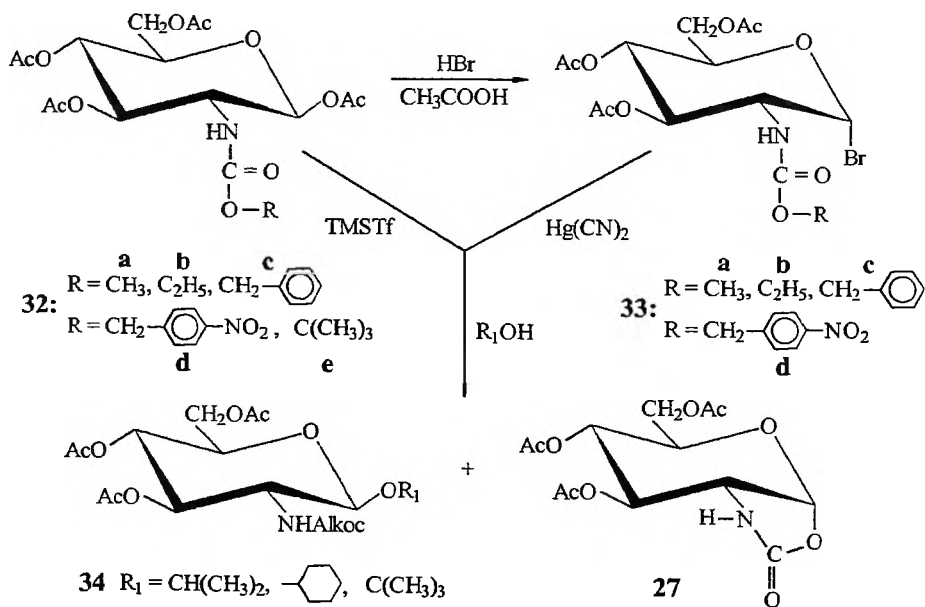
R<sub>2</sub>OH: **29a**, **29b**, **30a**, **30b**

Schemat 9

Akceptorami glikozyłu były m.in.: trimetylosililowe pochodne (OTMS) **28a-d**, L-hydroksyaminokwasy **29a**, pochodne monosacharydów **29b**, **30a**, **30b**. W zależności od rodzaju donora i akceptora stosowano różne promotory, i tak dla: **28+28a-d** był to triflan cyny(II), dla **29+29a** – chlorek trytylu z  $ZnCl_2$ , dla **29+29b** –  $Hg(CN)_2$ , a dla **30+30a** i **30+30b** – triflan trimetylosililu (TMSTf). W każdym wypadku otrzymywano 1,2-*trans*-glikozydy z bardzo dobrymi wydajnościami (> 80%) z wyjątkiem procesu, w którym donorem był bromek **29**, wówczas wynosiła ona odpowiednio 75% i 45%. Godny podkreślenia jest fakt, że zastosowanie w reakcji **29+29a** jako promotora tylko  $ZnCl_2$  powoduje stereoselektywne powstanie  $\alpha$ -glikozydu ( $\alpha : \beta = 96 : 4$ ) [40]. Zaletą tej osłony jest łatwość jej usunięcia – dokonuje się tego pyłem cynkowym w kwasie lub bezwodniku octowym, by po acetylowaniu otrzymać produkt z grupą NHAc przy atomie węgla C-2.

### 3.3. INNE OSŁONY ALKOKSYKARBONYŁOWE (NHAlkoc)

Oprócz opisanych dwóch osłon z grupy karbaminianów należy jeszcze wymienić osłonę: metyl-, etyl-, benzyl-, 4-nitrobenzyl- i *tert*-butyloksykarbonyłową [33]. Każdą z nich wprowadzano na grupę  $-NH_2$  w reakcji odpowiedniego chloromrówczanu z chlorowodorkiem 1,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-2-amino-2-deoksy- $\beta$ -D-glukopiranozy (**7**). Jako donory glikozyłu wykorzystano zarówno pochodne typu **32a-e**, jak i **33a-d** (schemat 10) w warunkach sprzęgania identycznych jak dla pochodnych aminocukru z grupą NHAloc.



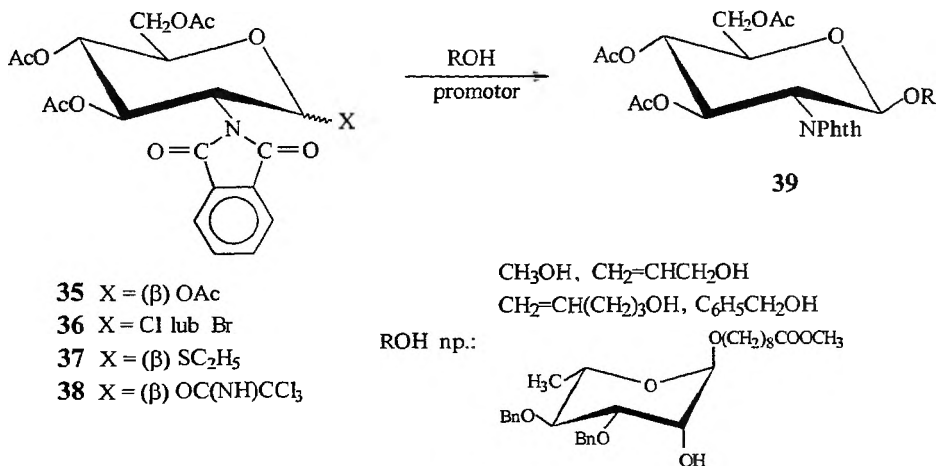
Schemat 10

Wyjątkiem jest tu pochodna *N-tert*-butyloksykarbonylowa, dla której nie udało się otrzymać odpowiedniego bromku (hydroliza pod wpływem HBr/CH<sub>3</sub>COOH). Akceptorami glikozyłu były m.in. izopropanol, cykloheksanol i alkohol *tert*-butylowy. Dla donorów serii **32a-d**, **33a** i **33b** produktem reakcji był β-glikozyd **34**, a dla serii **32e**, **33c** i **33d** był on jedynie głównym produktem reakcji, przy dużym udziale procentowym (2–36%) związku **27**. Warunki usuwania tych osłon są podobne do tych, które stosowano dla pochodnych z funkcją NHAloc i NHTroc, z wyjątkiem sytuacji, gdy była to osłona metyl- lub etyloksykarbonylowa, których usunięcie wymaga drastycznych warunków i związki te posłużyły jedynie jako modelowe [33].

## 4. OSŁONY IMIDOWE

### 4.1. FTALOILOWA (NPhth)

Osłona ftaloilowa jest pierwszą z grupy cyklicznych imidów, którą zastosowano do blokowania funkcji aminowej w syntezie *O*-glikozydów. W 1976 r. Lemieux i wsp. zaproponowali użycie halogenków 3,4,6-tri-*O*-acetylo-2-deoksy-2-ftalimido-β-D-glukopiranozy (**36**, X = Cl lub Br) jako efektywnych donorów w glikozylowaniu alkoholi i monosacharydów [42] (schemat 11).



Schemat 11

Halogenki **36** najczęściej otrzymuje się w wyniku: 1) acylowania bezwodnikiem ftalowym grupy –NH<sub>2</sub> w chlorowodoru D-glukozaminy rozpuszczonym w DMF zawierającym trietyloaminę, 2) acetylowania Ac<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COONa, [43] i potem 3) reakcji otrzymanej 1,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-2-deoksy-2-ftalimido-β-D-glukopiranozy (**35**) z halogenowodem [9] lub innymi czynnikami halogenującymi [44, 45].

Reakcję sprzęgania **36** z prostymi alkoholami i z pochodnymi monocukrów mającymi jedną wolną grupę hydroksylową prowadzono zarówno w temperaturze pokojowej, jak i poniżej 0 °C, w obecności kompleksu  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$  – kolidyna. Grupa 2-ftalimidowa w procesie tworzenia wiązania glikozydowego jest tzw. *grupą uczestniczącą* i ze względu na dużą zawadę przestrzenną, jaką ona stanowi, warunkuje powstawanie 1,2-*trans*-glikozydów **39** [9, 46].

Związek **35** stosowano także bezpośrednio jako donor glikozyłu, ale wtedy, gdy promotorem reakcji był:  $\text{FeCl}_3$  [43],  $\text{SnCl}_4$  [47–50] lub  $\text{TMSTf}$  [51]. Ponadto **35** wykorzystano ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{FeCl}_3$ ) do uzyskania tioglikozydu **37**, by ten zastosować jako donor w syntezie disacharydu [43]. Schmidt natomiast przeprowadził **35** w trichloroacetoimidan **38** i potem użył go, w obecności  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , do syntezy serii oligosacharydów [52, 53]. We wszystkich tych wypadkach uzyskiwano  $\beta$ -glikozydy **39** z wysoką wydajnością.

Stosowanie osłony ftaloilowej ma jednak poważną wadę, którą jest trudność jej usunięcia z glikozydu. Grupę  $\text{NPhth}$  można przeprowadzić w  $-\text{NH}_2$  stosując m.in. wodzian hydrazyny w etanolu (temp. wrzenia, 2–12 h) [46–54], butyloaminę lub hydroksyloaminę w metanolu [9, 48, 55] oraz etylenodiaminę w butanolu (20 h, 90 °C) [45]. Garegg w tym celu zastosował nadmiar  $\text{NaBH}_4$  w mieszaninie rozpuszczalników propan-2-ol : woda (6 : 1) i potem, po dodaniu kwasu octowego (pH 4,5–5), ogrzewał roztwór przez 5–8 h w temperaturze 80 °C [43]. Wszystkie te procesy wymagają wysokiej temperatury i długiego czasu trwania reakcji.

Ze względu na trudność usuwania osłony ftaloilowej podjęto poszukiwania innych osłon należących do tej samej rodziny i jako rozwiązanie zaproponowano pochodne mające elektroujemne podstawniki w pierścieniu aromatycznym, np.  $-\text{NO}_2$  czy  $-\text{Cl}$ . Takie osłony powinny być korzystniejsze od  $\text{NPhth}$ , zarówno pod względem wprowadzania, jak i zdejmowania.

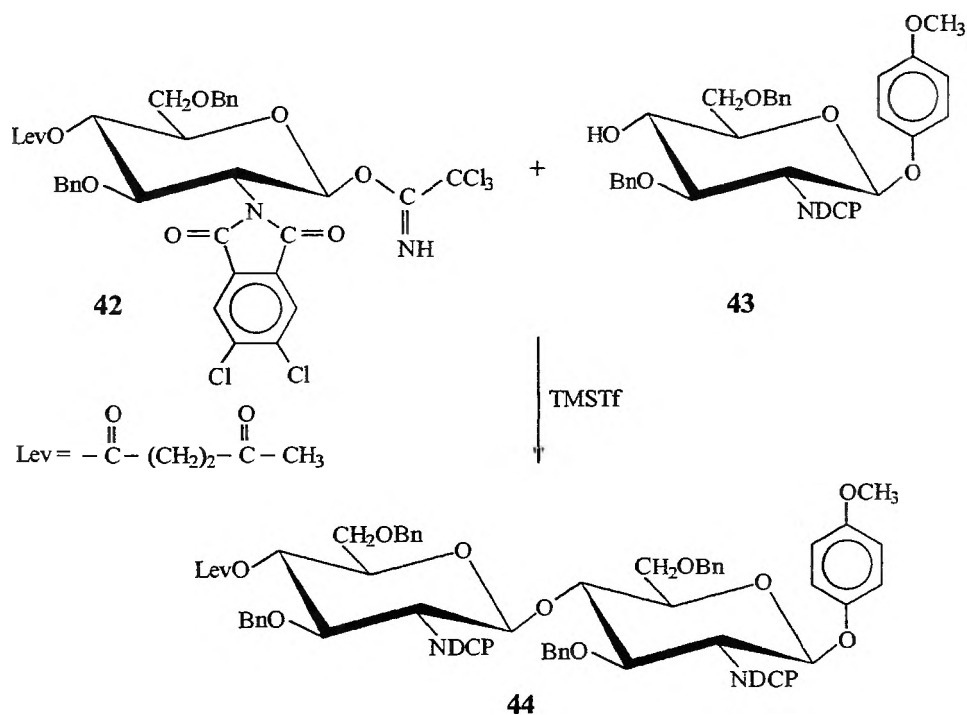
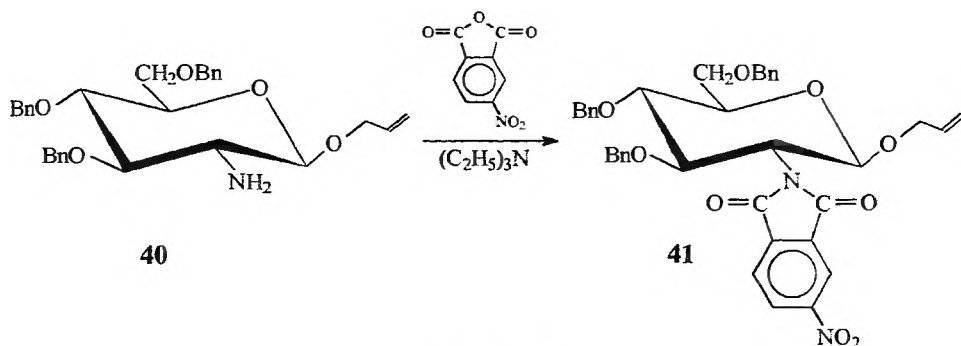
#### 4.2. 4-NITROFTALOILOWA (NRP) i 4,5-DICHLOROFTALOILOWA (NDCP)

Pochodne D-glukozaminy z podanymi w tytule funkcjami wymieniane są w literaturze chemicznej jako alternatywne substraty w syntezie glikozydów [55]. Osłonę 4-nitroftaloilową stosowano m.in. do blokowania funkcji aminowej w L-feniloalaninie [56] i glikozydzie **40** [57] (schemat 12).

Wprowadzano ją w reakcji z bezwodnikiem 4-nitroftalowym w obecności trietyloaminy w dichlorometanie, otrzymując produkt **41**. Jednak ze względu na bardzo wysoki koszt bezwodnika 4-nitroftalowego, w porównaniu z innymi bezwodnikami ftalowymi, zaniechano dalszych prac z tą osłoną [57].

Osłonę 4,5-dichloroftaloilową wykorzystano m.in. podczas pracy nad otrzymaniem di- i trisacharydów [58, 59]. Grupę 4,5-dichloroftaloilową wprowadzano na funkcję aminową w chlorowodorku 1,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-2-amino-2-deoksy- $\beta$ -D-glukopiranozy (**7**), stosując odpowiedni bezwodnik. Potem tę pochod-

ną przeprowadzono w donor glikozyłu – trichloroacetoimidan **42**. Związek **42** sprzęgano w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , w obecności TMSTf, m.in. z akceptorem **43**, otrzymując disacharyd **44** (schemat 13).

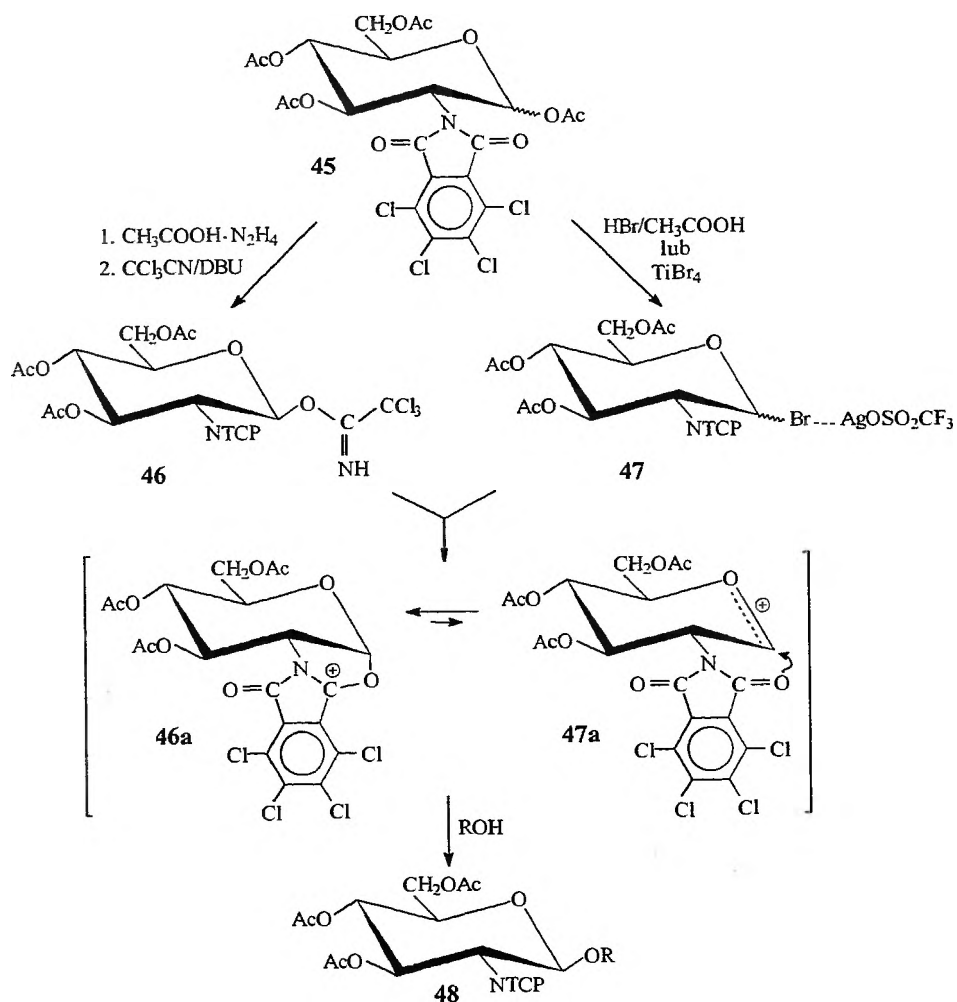


Wykorzystując tę procedurę uzyskiwano wyłącznie 1,2-*trans* glikozydy. Usunięcie osłony 4,5-dichloroftaloilowej nie wymaga tak drastycznych warunków jak usunięcie ftaloilowej i można tego dokonać etylenodiaminą lub hydratym hydrazyny w metanolu, już w temperaturze pokojowej.

## 4.3. TETRACHLOROFTALOILOWA (NTCP)

Tytułowa osłona jest kolejną modyfikacją osłony ftaloilowej. Pod względem stereoselektywności, łatwości wprowadzania i stabilności wobec wielu czynników stosowanych w transformacjach glikozydów jest do niej podobna. Ma jednak znaczną przewagę, którą jest łatwość jej usuwania w warunkach nie naruszających innych osłon.

Osłonę tę wprowadzono na funkcję  $-NH_2$  w chlorowodorku D-glukozaminy stosując: 1) metanolowy roztwór metanolanu sodu, 2) bezwodnik tetrachloroftalowy i 3) acetylowanie bezwodnikiem octowym w pirydynie, otrzymując związek **45** [60, 61] (schemat 14).



Schemat 14

Produkt **45** przeprowadzono w trichloroacetoimidan **46**, działając na **45** najpierw octanem hydrazyny w DMF, a potem  $\text{CCl}_3\text{CN}$  i DBU (1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en) w chlorku metylenu. Ten wysoce reaktywny donor został z powodzeniem wykorzystany w reakcjach glikozyłowania estrów benzytowych *N*-*tert*-butyloksykarbonylo-L-seryny i -L-treoniny (Boc-Ser-OBn i Boc-Thr-OBn) [22] oraz pochodnych cukrów z wolną grupą OH przy C-3, C-4 lub C-6 [60]. Sprzęganie **46** z akceptorami glikozyłu prowadzono najczęściej w acetonitrylu w obecności triflanu cyny(II) ( $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ), otrzymując  $\beta$ -glikozydy **48** z bardzo dobrymi wydajnościami.

Związek **45** przeprowadzono również w bromek **47** za pomocą HBr w kwasie octowym [62, 63] lub  $\text{TiBr}_4$  w mieszaninie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -octan etylu = 10 : 1 [17]. Został on wykorzystany w reakcji sprzęgania, np. z diosgeniną [17], z alkoholem pent-4-enylowym i benzylovym [25, 63] oraz z pochodną D-glukozaminy mającą nieosłoniętą grupę OH przy atomie węgla C-6. W tych reakcjach promotorem był najczęściej triflan srebra, a otrzymane produkty to także  $\beta$ -glikozydy. Mechanizm reakcji glikozyłowania polega na utworzeniu kationu **47a** współistniejącego z kationem **46a**. Ze względu na dużą zawadę steryczną, jaką jest grupa NTCP i na fakt, że jest tzw. *grupą uczestniczącą*, atak odczynnika nukleofilowego na centrum anomeryczne następuje od strony przeciwnej, co prowadzi do otrzymania 1,2-*trans*-glikozydu **48**.

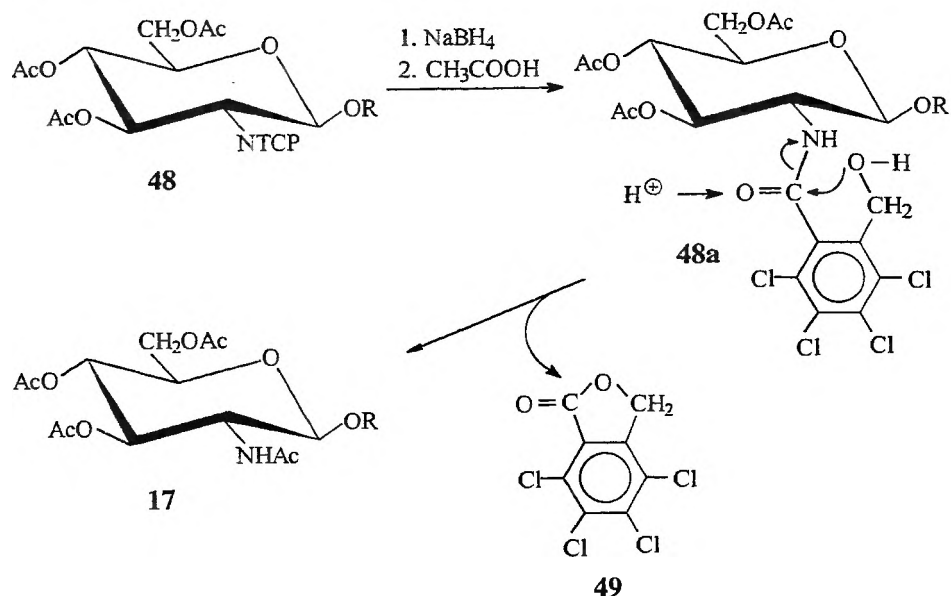
Fraser-Reid i wsp. zastosowali związek **45** (anomer  $\alpha$ ) do otrzymania  $\alpha$ -bromku **47**, który przekształcili w **45** (anomer  $\beta$ ), by z niego, w reakcji z  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  i  $\text{TiCl}_4$ , uzyskać  $\beta$ -tioglikozyd [64].

Również Fraser-Reid i inni wykorzystali otrzymany glikozyd **48** ( $\text{R} = \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) jako bardzo dobry donor do glikozyłowania wielu monosacharydów i L-hydroksyaminokwasów. Te reakcje prowadzono w chlorku metylenu w obecności *N*-jodoimidu kwasu bursztynowego i TMSTf [24, 25, 63].

Do usunięcia osłony tetrachloroftaloilowej w glikozydzie **48** zwykle stosuje się 10% nadmiar  $\text{NaBH}_4$  i kwas octowy (schemat 15).

Mechanizm reakcji w pierwszym etapie polega na redukcji jednej z grup karbonylowych TCP, następnie utworzeniu produktu pośredniego **48a**, który w środowisku kwaśnym ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , pH = 5) prowadzi do wewnątrzcząsteczkowego uformowania tetrachloroftalidu (lakton kwasu 3,4,5,6-tetrachloro-2-hydroksymetylobenzoowego) **49** i produktu z wolną grupą  $-\text{NH}_2$ , który natychmiast acetylowano bezwodnikiem octowym w pirydynie, uzyskując glikozyd **17** [60, 61].

Usuwanie osłony TCP prowadzono także hydrazyną lub etylenodiaminą (1,5-4-krotny nadmiar) [24, 65, 66]. Przy użyciu tego ostatniego odczynnika osłony takie, jak benzylidenowa ( $\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$ ), benzylova ( $-\text{OBn}$ ) oraz benzoilowa ( $-\text{OBz}$ ) zostają zachowane [65]. Reakcję prowadzono w etanolu lub w mieszaninie rozpuszczalników  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}/\text{EtOH}$  (2 : 1 : 1). Godny podkreślenia jest fakt, że zmiana rozpuszczalnika wielokrotnie powodowała znaczny wzrost wydajności reakcji.

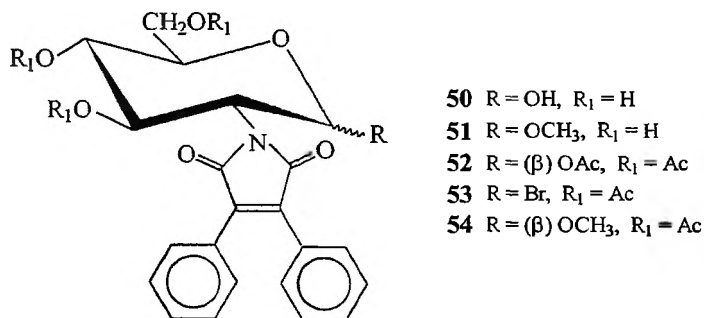


Schemat 15

#### 4.4. 1,2-DIFENYLOMALEINOWA (NDPhM)

Wymieniona osłona wykazuje wiele cech wspólnych z osłonami ftaloilowymi, zarówno w sposobie wprowadzania, jak i zdejmowania. Pochodne NDPhM **50** (schemat 16) otrzymywane są w wyniku reakcji aminocukru z bezwodnikiem 1,2-difenylomaleinowym w DMF lub w mieszaninie rozpuszczalników DMF-toluen, w temperaturze wrzenia roztworu [67]. Są one żółte i mają zdolność do fluoryzowania, dzięki czemu można je łatwo wykryć chromatograficznie.

Związek **50** zastosowano do uzyskania, metodą Fischera (ogrzewanie w  $\text{CH}_3\text{OH}$  wobec Amberlitu IR 120 – forma  $\text{H}^+$ ), anomerycznej mieszaniny gli-



Schemat 16



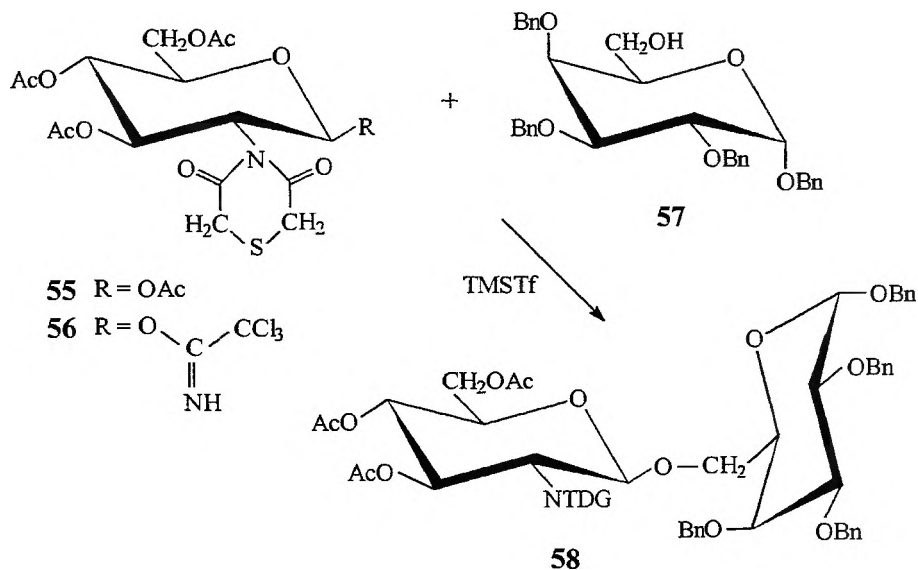
kozydów metylu **51**. Również acetylowano go ( $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Py}$ ), uzyskując **52** (anomer  $\beta$ ), który potem przeprowadzono ( $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{COOH}$ ) w bromek **53**. Godny podkreślenia jest fakt, że w warunkach reakcji osłona 1,2-difenylomaleinowa pozostawała nienaruszona. Następnie bromek **53** wykorzystano jako donor glikozyłu w reakcji z metanolem, prowadzonej w obecności  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , uzyskując wyłącznie  $\beta$ -glikozyd **54** [67].

Do usuwania tej osłony stosowano roztwór hydrazyny lub hydratu hydrazyny w etanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia roztworu, otrzymując produkt z wolną grupą aminową, którą można następnie acetylować bezwodnikiem octowym w pirydynie.

#### 4.5. TIODIGLIKOLOILOWA (NTDG) I DITIASUKCYNOILOWA (NDts)

Oprócz opisanych osłon z grupy cyklicznych imidów, do blokowania funkcji  $-\text{NH}_2$  w D-glukozaminie stosuje się także osłony zawierające atomy siarki. Pierwszą z wymienionych zaproponował Schmidt jako alternatywną dla *N,N*-diacetylowej [68]. Tak jak inne osłony z serii cyklicznych imidów grupa *N*-tiodiglikoloilowa uczestniczy w procesie tworzenia wiązania glikozydowego. Tę osłonę wprowadzano na funkcję  $-\text{NH}_2$  w połączeniu **7** bezwodnikiem tiodiglikolowym, uzyskując pochodną **55**, którą przeprowadzono w aktywny donor glikozyłu **56** (schemat 17).

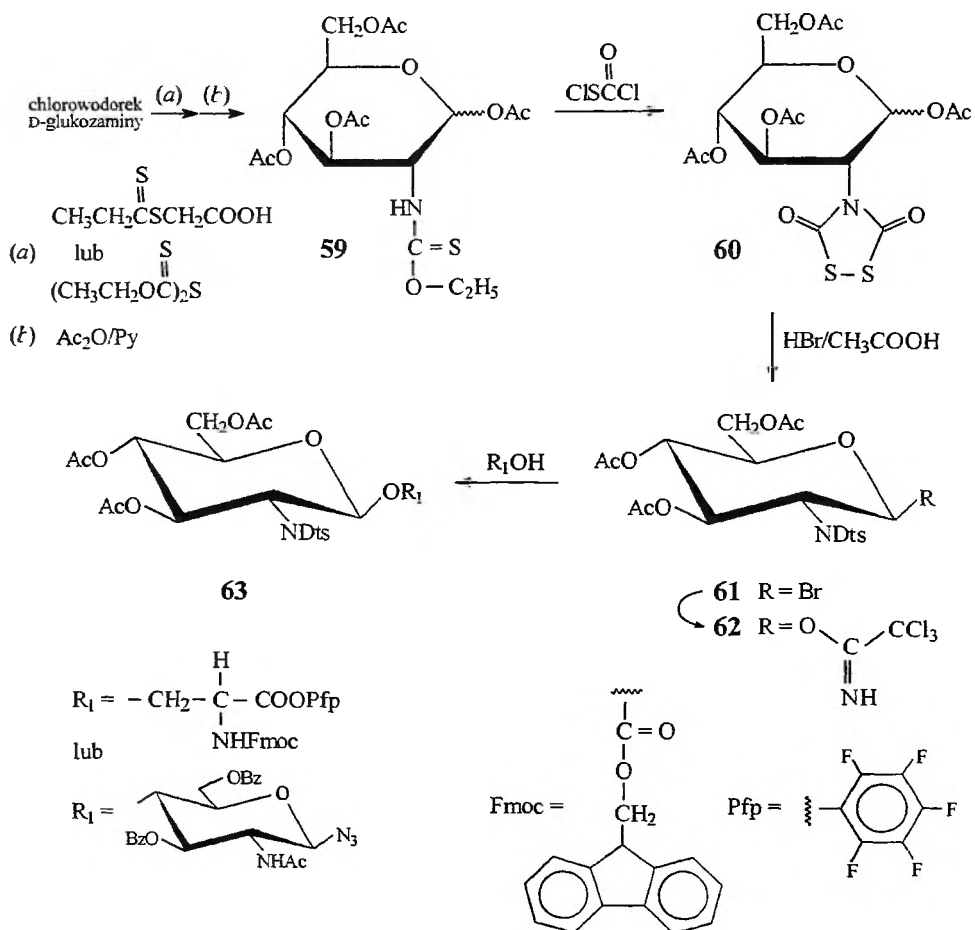
Trichloroacetoimidan **56** sprzęgano z akceptorem **57** w dichlorometanie, w obecności TMSTf jako promotora reakcji, otrzymując disacharyd **58** z wydaj-



Schemat 17

nością 93%. Gdy akceptorem była pochodna laktozy z wolną grupą OH przy atomie węgla C-3, wydajność procesu wynosiła 88%, a więc była znacznie wyższa niż w wypadku stosowania pochodnej D-glukozaminy z funkcją NdiAc. W celu przeprowadzenia funkcji NTDG w NHAc kolejno stosowano:  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{AIBN}$  w tetrahydrofuranie i potem  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Py}$ .

Drugą osłoną grupy  $-\text{NH}_2$  zawierającą atomy siarki jest osłona ditiasukcy-noilowa. Wprowadza się ją w trzech etapach (schemat 18).



Schemat 18

W pierwszym etapie chlorowodorek D-glukozaminy traktowano metanolem sodu i *O*-etylo-*S*-karboksymetyloditiowęglanem w metanolu (pH = 10) [69] lub sulfidem bis(etoksytiokarbonyłu) w mieszaninie etanol-woda (1 : 1) wobec NaOH (pH = 9–10) [70]. W drugim etapie acetylowano bezwodnikiem octowym w pirydynie związek **59**. Trzeci etap polegał na reakcji tioamidu **59** z chlorkiem chlorokarbonylosulfenyłu w chlorku metylenu lub acetonitrylu i prowadził do

2-ditiasukcynoimidowej pochodnej **60**. Następnie tę pochodną wykorzystano do otrzymania donorów glikozyłu – bromku **61** i imidanu **62**. Obydwa donory zastosowano w syntezie glikozydów L-hydroksyaminokwasów, które potem użyto do uzyskania glikopeptydów. Stosowano je również w syntezie disacharydów, gdy akceptorem glikozyłu były pochodne D-glukozaminy. Promotorem reakcji był  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ ,  $\text{TMSTf}$  lub  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Ponieważ grupa NDts jest tzw. *grupą uczestniczącą* w procesie glikozylowania, a jego mechanizm jest identyczny jak w przypadku osłony tetrachloroftaloilowej, otrzymywano wyłącznie 1,2-*trans*-glikozydy **63**.

Osłonę Dts w glikozydzie można łatwo usunąć. W tym celu stosowano np.:  $\text{NaBH}_4$  w mieszaninie rozpuszczalników chlorek metylenu–metanol (1 : 1), ditiotreitól w pirydynie, a także pył cynkowy w mieszaninie rozpuszczalników THF– $\text{Ac}_2\text{O}$ – $\text{AcOH}$  (9 : 20 : 1), co po wyczerpującym acetylowaniu pozwoliło uzyskać glikozydy z funkcją NHAc przy atomie węgla C-2. Należy jeszcze zwrócić uwagę na rozpuszczalniki, których używano podczas usuwania tej osłony. Przykładem może tu być ditiotreitól, którego zastosowanie w pirydynie daje 93%, w chlorku metylenu +  $\text{EtN}^i\text{Pr}_2$  – 98%, a w DMF zaledwie 37% wydajności.

Badania sponsorowane przez KBN w ramach BW/8000-5-0307-9,  
BW/8000-5-0255-0 i BW/8000-5-0021-1.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Umezawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1974, **30**, 111.
- [2] A. Gotschalk, *Glycoproteins. Their Composition, Structure and Function*, Elsevier, Amsterdam–London–New York 1972, Part A, B; H.J. Allen, E.C. Kisailus, *Glycoconjugates. Composition, Structure and Function*, Marcel Dekker Inc., New York–Basel–Hong Kong 1992.
- [3] H.G. Garg, R.W. Jeanloz, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1985, **43**, 135.
- [4] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides. Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, J. Wiley & Sons, 1995.
- [5] H. Kunz, *Preparative Carbohydrate Chemistry*, Hanessian (red.), Marcel Dekker Inc., New York–Basel–Hong Kong 1997.
- [6] K. Igarashi, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1977, **34**, 243.
- [7] R.R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1994, **50**, 21.
- [8] P.J. Garegg, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1997, **52**, 179.
- [9] J. Banoub, P. Boullanger, D. Lafont, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1167.
- [10] S.J. Danishefsky, M.T. Bilodeau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1380.
- [11] K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1503.
- [12] H. Paulsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1982, **21**, 155.
- [13] G. Wülff, G. Röhle, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1974, **13**, 159.
- [14] M. Bergmann, L. Zervas, *Ber.*, 1931, **64**, 975.
- [15] M.L. Wolfrom, H.B. Bhat, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 1821.
- [16] Z. Smiatacz, H. Myszka, W. Kaca, A. Zaborowski, Zgłoszenie patentowe PL 323.802 (1997).

- [17] D. Bednarczyk, W. Kaca, H. Myszka, L. Serwecińska, Z. Smiatacz, A. Zaborowski, *Carbohydr. Res.*, 2000, **328**, 249.
- [18] M. Shiozaki, Y. Kobayashi, M. Arai, N. Ishida, T. Hiraoka, M. Nishijima, S. Kuge, T. Otsuka, Y. Akamatsu, *Carbohydr. Res.*, 1991, **222**, 69.
- [19] F. Dasgupta, L. Anderson, *Carbohydr. Res.*, 1990, **202**, 239.
- [20] G. Blatter, J.-M. Beau, J.-C. Jacquinet, *Carbohydr. Res.*, 1994, **260**, 189; G. Blatter, J.-C. Jacquinet, *ibid.*, 1996, **288**, 109.
- [21] J.C. Castro-Palomino, R.R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **38**, 6871.
- [22] U.K. Saha, R.R. Schmidt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1997, 1855.
- [23] R. Madsen, C. Roberts, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 7920.
- [24] J.S. Debenham, R. Madsen, C. Roberts, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3302.
- [25] J.S. Debenham, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 432.
- [26] L. Zervas, S. Konstas, *Ber.*, 1960, **93**, 435.
- [27] S. Umezawa, T. Miyazawa, T. Tsuchiya, *J. Antibiotics*, 1972, **25**, 530.
- [28] I. Watanabe, T. Tsuchiya, T. Takase, S. Umezawa, H. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 2369.
- [29] E. Rüde, M. Meyer-Delius, *Carbohydr. Res.*, 1968, **8**, 219.
- [30] W.A. Derevitskaya, E.M. Klimov, N.K. Kochetkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, 1969, **4**, 966.
- [31] A. Marra, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.*, 1990, **200**, 319.
- [32] P. Boullanger, J. Banoub, G. Descotes, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 1343.
- [33] P. Boullanger, M. Jouineau, B. Bouammali, D. Lafont, G. Descotes, *Carbohydr. Res.*, 1990, **202**, 151.
- [34] M. Schultz, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 5319.
- [35] S. Kusumoto, H. Yoshimura, M. Imoto, T. Shimamoto, T. Shiba, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 909.
- [36] T. Mukaiyama, K. Matsubara, *Chem. Lett.*, 1992, 1755.
- [37] U. Ellervik, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.*, 1996, **280**, 251.
- [38] K. Matsubara, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1993, 2145.
- [39] M. Imoto, H. Yoshimura, T. Shimamoto, N. Sakaguchi, S. Kusumoto, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 2205.
- [40] K. Higashi, K. Nakayama, T. Soga, E. Shioya, K. Uoto, T. Kusama, *Chem. Pharm. Bull.*, 1990, **38**, 3280.
- [41] W. Dullenkopf, J.C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R.R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, 1996, **296**, 135.
- [42] R.U. Lemieux, T. Takeda, B.Y. Chung, *Am. Chem. Soc. Symp. Series*, 1976, **39**, 90.
- [43] F. Dasgupta, P.J. Garegg, *J. Carbohydr. Chem.*, 1988, **7**, 701.
- [44] T.C. Wong, R.U. Lemieux, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 1207.
- [45] O. Kanie, S.C. Crawley, M.M. Palcic, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.*, 1993, **243**, 139.
- [46] D.R. Bundle, S. Josephson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 2070.
- [47] M.T. Campos-Valdes, J.R. Marino-Albernas, V. Vérez-Bencomo, *J. Carbohydr. Chem.*, 1987, **6**, 509.
- [48] D.R. Mootoo, B. Fraser-Reid, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 2363.
- [49] J. Lehmann, S. Petry, *Carbohydr. Res.*, 1990, **204**, 141.
- [50] S. Figueroa-Pérez, V. Vérez-Bencomo, *Carbohydr. Res.*, 1999, **317**, 29.
- [51] T. Ogawa, K. Beppu, S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.*, 1981, **93**, C6.
- [52] R.R. Schmidt, G. Grundler, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1983, **22**, 776.
- [53] R.R. Schmidt, G. Grundler, *Carbohydr. Res.*, 1985, **135**, 203.
- [54] J. Alais, A. Veyrières, *Carbohydr. Res.*, 1990, **207**, 11.
- [55] G. Arsequell, G. Valencia, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, **8**, 2839.

- [56] H. Tsubouchi, K. Tsuji, H. Ishikawa, *Synlett*, 1994, 63.
- [57] J.S. Debenham, S.D. Debenham, B. Fraser-Reid, *Bioorg. Med. Chem.*, 1996, **4**, 1909.
- [58] H. Shinizu, Y. Ito, Y. Matsuzami, J. Ijima, T. Ogawa, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1996, **60**, 73.
- [59] M. Lergenmüller, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **54**, 1381.
- [60] J.C. Castro-Palomino, R.R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 5343.
- [61] J.C. Castro-Palomino, R.R. Schmidt, *Liebigs Ann.*, 1996, 1623.
- [62] S.L. Griffiths, R. Madsen, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 3654.
- [63] J.S. Debenham, R. Rodebaugh, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 4591.
- [64] L. Olsson, S. Kelberlau, Z.J. Jia, B. Fraser-Reid, *Carbohydr. Res.*, 1998, **314**, 273.
- [65] L. Olsson, Z.J. Jia, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 3790.
- [66] L. Olsson, Z.J. Jia, B. Fraser-Reid, *Polish J. Chem.*, 1999, **73**, 1091.
- [67] U. Zehavi, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 2819.
- [68] J.C. Castro-Palomino, R.R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 629.
- [69] E. Meinjohans, M. Meldal, H. Paulsen, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1995, 405.
- [70] K.J. Jensen, P.R. Hansen, D. Venugopal, G. Barnay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3148.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 listopada 2000



**ZWIĄZKI SŁODKIE  
ZAWIERAJĄCE SIARKĘ**  
SWEET COMPOUNDS  
CONTAINING SULPHUR

**Krystyna Jarzembek**

*Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

---

Abstract

Wstęp

1. Sacharyna i jej pochodne
2. Cyklamiany
3. Ditleniki oksatiazynonowe
4. Kwasy arylosulfonyloalkanowe

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---



**Krystyna Jarzembek** urodziła się w Rudzie Śląskiej w 1971 r. Studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego ukończyła w 1995 r.

Pracę magisterską z zakresu chemii organicznej wykonała w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Śląskiego, gdzie obecnie pracuje na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego. W swej pracy zajmuje się głównie związkami słodkimi.



---

**ABSTRACT**

The formation of the ligand-receptor complex is a complicated phenomenon. This process poses a non-trivial problem if attempted to be analyzed and described precisely. Up to now a structure of sweet receptor has not been determined. Moreover, there is still a controversy if there is one or more than one type of the sweet taste receptors [1-4].

A sweet taste is produced by a wide variety of compounds. Shallenberger and Acree [5-9] regard an acid-base system (AH/B-System) as the shared structure element. Kier [10-12] expanded this model by assuming an additional interaction with a non-polar group in a suitable position. Both models are applicable to compounds with great variations in structure. Temussi expanded this model and described a mode of interaction between sweet and bitter compounds [13-22] and suitable receptors.

As regards synthetic sweeteners, it is surprising that each major class of this type of sweeteners has been discovered serendipitously. Many sweeteners contain sulphur or, in particular, a sulphonyl group, e.g. saccharin or its analogs [23-32], cyclamates [33-44], acesulfame-K [45, 46], arylsulfonylalkanoic acids [47-52].

In this paper, the substantial requirements limiting structure-activity relationships for sweeteners containing sulphur are reviewed and discussed.

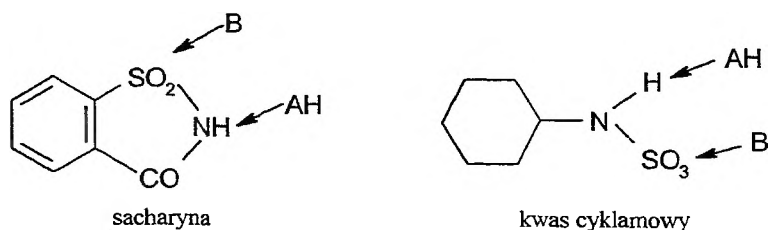
---

---

## WSTĘP

Oddziaływanie receptora z ligandem jest złożonym procesem, który z trudem poddaje się opisowi, nawet pomimo technologicznego zaawansowania dzisiejszych metod badawczych. Dodatkowym problemem jest częsta nieznanomość danych strukturalnych opisujących receptor czy jego kompleks z ligandem. W takich wypadkach bezpośredni opis układu receptor-ligand zastępowany jest przez porównanie cząsteczek stymulujących receptor. Tego typu analiza podobieństwa szeregu cząsteczek aktywnych, czyli inaczej badania zależności między strukturą a aktywnością, które noszą nazwę QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*), są do dzisiaj podstawą zrozumienia działania wielu chemoreceptorów. Jednym z receptorów, którego budowa nie jest znana, jest receptor słodkiego smaku. Pomimo wysiłków nie został on zidentyfikowany, a prace zmierzające do jego wyodrębnienia zakończyły się niepowodzeniem [1]. Wielu autorom koncepcja jednoreceptorowa wydaje się mało prawdopodobna. Postulują oni występowanie wielu receptorów lub stref receptorowych [2-4].

Różnorodność substancji o słodkim smaku długo utrudniała wyjaśnienie ich wspólnych, charakterystycznych cech wywołujących reakcje receptorów smakowych. Dopiero Shallenberger [5, 6] w 1963 r. opisał wspólne cechy cząsteczek substancji słodkich. Wyraził on przypuszczenie, że istotnym elementem oddziaływania receptora z glukoforem jest tworzenie wiązania wodorowego między odpowiednimi miejscami substancji słodkiej i aktywnymi centrami receptora. Tego typu układ (AH,B) może być tworzony przez dwa elektroujemne atomy, które znajdują się w bezpośredniej bliskości (rys. 1). AH jest grupą kwasową, natomiast B jest akceptorem protonów i działa jak zasada. Powstający dwurdzeniowy kompleks wodorowy prowadzi do aktywacji receptora. Model Shallenbergera pozwala zidentyfikować układ AH,B w wielu glukoforach [7-9].

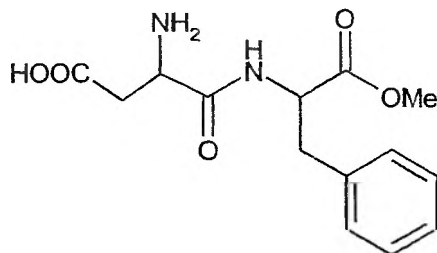


Rys. 1. Układ AH,B w sacharynie i w kwasie cyklamowym

Fakt, że wiele D-aminokwasów ma smak słodki, podczas gdy izomery L- są gorzkie bądź bez smaku, świadczy o stereospecyficzności oddziaływań receptorowych. Dwucentrowy model Shallenbergera nie wyjaśnia różnic w oddziaływaniu enancjomerycznych aminokwasów. Kier [10, 11] rozszerzył koncepcję Shallenbergera, postulując występowanie oddziaływań hydrofobowych. Receptor smaku

słodkiego i jego aktywny ligand, zwany glukoforem, wiążą się ze sobą, tworząc parę wiązań wodorowych układu AH<sub>2</sub>B oraz wiązanie o charakterze hydrofobowym. Porównanie szeregu glukoforów, w szczególności konformacji umożliwiających takie rozmieszczenie grup funkcyjnych, które charakteryzuje się powtarzającym się komplementarnym z receptorem układem grup funkcyjnych, definiuje tzw. farmakofor smaku słodkiego. W pewnym uproszczeniu farmakofor rozumieć można jako swojego rodzaju negatywny obraz receptora. Pojęcie trzeciego centrum oddziaływania wprowadzili także Shallenberger i Lindley [12]. Wprowadzenie miejsca dodatkowego oddziaływania hydrofobowego lepiej opisuje aktywność substancji i pozwala uzasadnić różnice w oddziaływaniu enancjomerów.

Przedstawiono wiele modyfikacji teorii Shallenbergera-Kiera. Jedną z nich jest model Temussiego [13–15]. Opracował on dwuwymiarowy model receptora oparty na „aktywnej” konformacji aspartamu i innych glukoforów [16]. Model ten określa wymogi steryczne stawiane przez receptor cząsteczkom związków smakowych.



aspartam

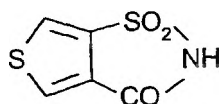
Jednym z wniosków jest potwierdzenie sugestii innych autorów, że w glukoforach nie zawsze muszą występować obydwa centra aktywne AH-B, często do aktywowania receptora wystarczy jedno z nich. Podobny model został opracowany na bazie wielu podstawionych sacharyni i cząsteczki pochodnej kwasu imidazolonaftalenosulfonowego (SSN) [15, 17]. Autorzy uzyskali poprawne dopasowanie różnych glukoforów do receptora, a na zasadzie analogii zaproponowali model cząsteczek gorzkich. Temmusi przyjął, że receptory smaku słodkiego i gorzkiego występują pod postacią podobnych płaskich jam, w których centra AH-B dające wiązanie wodorowe są zamienne. Inaczej mówiąc, w gorzkim receptorze topologia hydrofobowej kieszeni pozostaje bez zmian, a przestrzenne usytuowanie grup w polarnym układzie AH-B jest odwrotne niż w wypadku receptora cząsteczek słodkich.

Molekularne uwarunkowania smaku wciąż nie są w pełni poznane [18, 19]. Najnowsze badania receptora smaku gorzkiego nie wykluczają także możliwości penetracji związków aktywnych do wnętrza komórek przez kanały jonowe [20]. Pojedynczy związek może mieć gorzkie i słodkie centra aktywne, a drobne modyfikacje strukturalne mogą zmieniać intensywność słodkiego i gorzkiego smaku [21, 22].

Przegląd związków aktywnych wielu klas pozwala na zaobserwowanie pewnych prawidłowości, które znacznie trudniej poddają się precyzyjnemu opisowi. Jedną z nich jest występowanie w wielu połączeniach o słodkim smaku atomu siarki, a w szczególności grupy sulfonylowej. Dwie spośród trzech głównych grup związków słodkich, mających zastosowanie praktyczne, zawierają siarkę: cyklamiany oraz sacharyna i jej pochodne. Aspartam, co prawda, nie zawiera siarki, znane są jednak jego pochodne zawierające ten pierwiastek.

## 1. SACHARYNA I JEJ POCHODNE

Sacharyna jest najstarszym syntetycznym środkiem słodzącym. Została odkryta przypadkowo w 1879 r. przez niemieckiego chemika C. Falherberga podczas badania *o*-toluenosulfonamidu [23, 24]. Na skalę przemysłową zaczęto ją produkować od 1884 r. Jedną z ciekawszych pochodnych sacharyny jest tiofenosacharyna [25], która jest dwa razy słodsza od sacharyny i nie ma jej charakterystycznego posmaku.



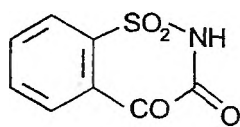
tiofenosacharyna

Pochodna ta jest 1000 razy słodsza od sacharozy. Z badań przeprowadzonych nad 60 innymi pochodnymi sacharyny [26, 27] wynikają następujące uogólnienia (rys. 2) dotyczące korelacji między strukturą a słodkim smakiem:

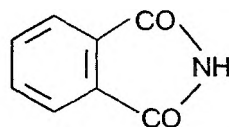
a) podstawienie protonu przyłączonego do imidowego atomu azotu kationem sodowym, amoniowym lub wapniowym osłabia smak słodki,

b) podstawniki elektronoakceptorowe związane z pierścieniem benzenowym zazwyczaj wywołują gorycz związku,

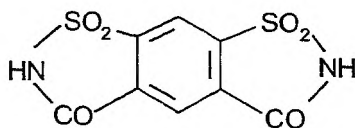
c) podstawniki elektronodonorowe ( $-NH_2$ ,  $-CH_3$ ) bardzo często powodują wzmocnienie słodkiego smaku.



słodki



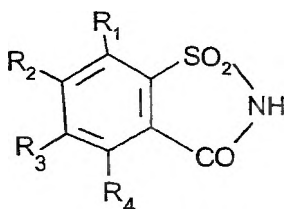
bez smaku



gorzki

Rys. 2. Smak niektórych pochodnych sacharyny

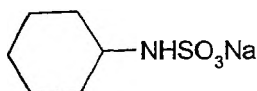
Tabela 1. Pochodne sacharyny o ogólnym wzorze



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Smak	Literatura
H	H	H	H	słodki	[28, 29]
H	H	F	H	słodki	[29, 30]
H	H	Cl	H	słodki, potem gorzki	[29, 30]
H	H	Br	H	słodki	[29, 30]
H	H	I	H	nieznacznie gorzki	[29, 30]
H	H	CH <sub>3</sub>	H	słodki	[31]
H	H	NO <sub>2</sub>	H	gorzki	[29, 32]
H	H	NH <sub>2</sub>	H	słodki	[30, 31]
H	H	OH	H	słodki	[33]
H	H	OCH <sub>3</sub>	H	niesmaczny	[33]
H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	niesmaczny	[30, 33]
H	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	nieznacznie słodki	[32]
H	NO <sub>2</sub>	H	H	umiarkowanie słodki	[29, 32]
H	Cl	H	H	nieznacznie słodki	[29]
H	NH <sub>2</sub>	H	H	bez smaku	[32]
H	OCH <sub>3</sub>	H	H	gorzki	[31]
Cl	H	H	H	słodki	[29]
NO <sub>2</sub>	H	H	H	nieznacznie słodki	[32]
NH <sub>2</sub>	H	H	H	słodki	[32]
H	H	H	NO <sub>2</sub>	gorzki	[32]
H	H	H	OCH <sub>3</sub>	gorzki	[31]
H	H	H	Cl	bardzo słodki, potem gorzki	[31]
I	I	I	I	słabo gorzki	[31]
H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	kwaśny, gorzki	[31]

## 2. CYKLAMIANY

Słodki smak cyklaminiatów (lub chyba nomenklaturowo poprawniej cyklamianów), czyli pochodnych kwasu amino-*N*-sulfonowego został odkryty w 1937 r. przez Svedę [33].



Sól sodowa kwasu cykloheksylosulfamidowego jest 30-krotnie słodsza od sacharozy. Graniczne stężenie roztworu cyklamianów wynosi 1%, przy dalszym

wzroście stężenia nie uzyskuje się wzrostu aktywności, raczej stwierdza się spadek jej intensywności. Podobne właściwości wykazują sole wapniowe, potasowe i magnezowe.

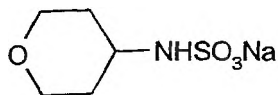
Audrieth i Sveda [33] stwierdzili, że za słodki smak cyklamianów odpowiada pierścień cykloheksanowy. Nofre i Pauter [29] w 1975 r. zaobserwowali jednak, że sulfaminian *n*-butylu jest 50-krotnie słodszy od sacharozy. Podstawienie atomu wodoru w grupie  $\text{-NHSO}_3\text{Na}$  grupą metylową, etylową, cykloheksyloową powoduje zanik słodkiego smaku. Nieaktywny jest także analog benzenowy. Pauter [34, 35] przeanalizował serię amidów i estrów kwasu cykloheksylosulfoamidowego. Okazały się one jednak niesłodkie. Benson i Spillane [36] na podstawie szerokich badań stwierdzili, że dla słodkości cyklamianów istotne jest zachowanie grupy  $\text{NH}_2$  i obecność nasyconego łańcucha cykloalkanowego. Z badań tych wynikają następujące wnioski:

a) związki zawierające pierścień złożony z 3–7 atomów węgla są słodkie, większa liczba atomów węgla powoduje zanik smaku,

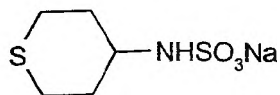
b) podstawienie atomu wodoru w pierścieniu grupą metylową, etylową lub dwiema metylowymi zmniejsza aktywność związku,

c) *N*-alkilowanie soli sodowej kwasu cyklamowego jest przyczyną zaniku słodkiego smaku,

d) wprowadzenie atomu tlenu do łańcucha powoduje zanik słodkiego smaku, ale analogi z atomem siarki są słodkie,

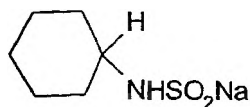


bez smaku [31]

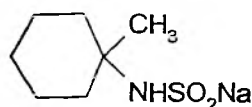


słodki [31]

e) atom wodoru przy pierwszym atomie węgla jest niezbędny dla stymulowania słodkiego smaku,

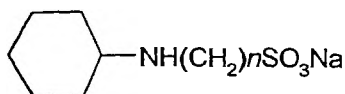


słodki [36]

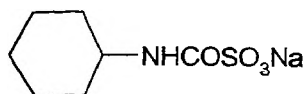


bez smaku [36]

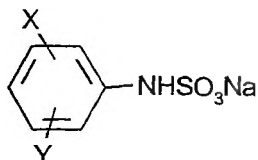
f) odseparowanie grupy  $\text{-NH}$  i  $\text{-SO}_3$  grupą alkilową lub karbonylową powoduje zanik słodkiego smaku,



$n = 1, 2$



W latach dziewięćdziesiątych Spillane [37] opublikował dane dotyczące ok. 60 związków z pierścieniem aromatycznym o wspólnym wzorze:



Monopodstawione pochodne ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{CN}, \text{CH}_3$ ) okazały się słodkie. Spośród dipodstawionych pochodnych część okazała się związkami słodkimi, większość z nich wykazywała smak gorzki. Tab. 2 przedstawia niektóre cyklamiany.

Tabela 2. Pochodne o ogólnym wzorze  $\text{RNHSO}_3\text{Na}$

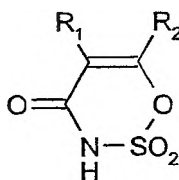
R	Smak	Literatura
metyl	bez smaku	[33]
etyl	bez smaku	[33]
propyl	słodki	[38]
butyl	słodki	[38]
izobutyl	słodki	[38]
pentyl	bez smaku	[33]
cykloheksyl	słodki	[33]
2,3-dimetylocykloheksyl	bez smaku	[39]
3,3,5-trimetylocykloheksyl	bez smaku	[39]
2-metylocyklobutyl	słodki	[39]
3-metylocyklobutyl	słodki	[39]
cyklobutylometyl	słodki	[39]
cyklooktylometyl	b. słodki	[39]
1-cyklopentyl	słodki	[40]
1-metylocyklopentenyl	bez smaku	[30]
2-metylocyklopentyl	słodki	[30]
3-metylocyklopentyl	słodki	[30]
2-cykloheksenyl	słodki	[40]
1-metylocykloheksyl	bez smaku	[30]
2-metylocykloheksyl	słodki	[30]
3-metylocykloheksyl	słodki	[30]
1-cykloheptenyl	słodki	[40]
2-cyklooktenyl	gorzki	[40]
1-adamantyl	bez smaku	[39]
2-adamantyl	bez smaku	[39]
fenyl	słodki	[33]
fenylometyl	bez smaku	[33]
fenyloetyl	bez smaku	[33]
tolil	bez smaku	[33]
1-oksa-4-cykloheksyl	bez smaku	[31]
1-tio-4-cykloheksyl	słodki	[31]
4-metylo-2-tiazolyl	słodki	[41]
fenylo-2-tiazolyl	bez smaku	[41]

Od kilkunastu lat trwa spór wokół rakotwórczego działania cyklamianów na organizmy żywe [42–44]. Mimo zaawansowanych badań opinie na ten temat są podzielone. Większość przeprowadzonych badań potwierdza opinię, że cyklamiany nie są kancerogenne. Nie do końca wyjaśniają one jednak rakotwórczy wpływ produktów metabolizmu cyklamianów [42–44].

### 3. DITLENKI OKSATIAZYNONOWE

Ditlenki oksatiazynonowe (oksatiazynonosulfony) jako związki słodkie zostały opisane w 1973 r. przez Claussa i Jensena [45]. Niepodstawione pochodne tych tlenków lub pochodne z małymi grupami alkilowymi mają smak słodki [27, 45]. Wymiana atomu tlenu na grupę  $-NH$  lub  $-NCH_3$  powoduje natomiast zanik słodkiego smaku. Niektóre homologe tych związków zostały umieszczone w tab. 3. Podane wartości opisują aktywność wobec sacharozy jako wzorca.

Tabela 3. Pochodne tlenków o ogólnym wzorze



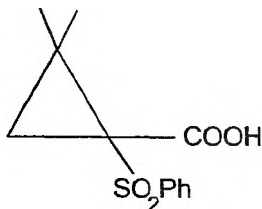
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Sacharoza <sup>(1)</sup>	Literatura
H	H	10	[45]
H	CH <sub>3</sub>	130	[45, 46]
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	150	[45]
H	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	30	[45]
CH <sub>3</sub>	H	20	[45]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	130	[45]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	130	[45]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	20	[45]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	250	[45]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	70	[45]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	70	[45]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	30	[45]
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH	CH <sub>3</sub>	50	[45]
H	CH <sub>2</sub> Cl	150	[46]
H	CH <sub>2</sub> Br	150	[46]
H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	gorzki	[46]
H	CH <sub>2</sub> OH	50	[46]
H	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	150	[46]
H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	50	[46]
Cl	CH <sub>3</sub>	200	[46]

<sup>(1)</sup> Aktywność sacharozy przyjęto jako 1.

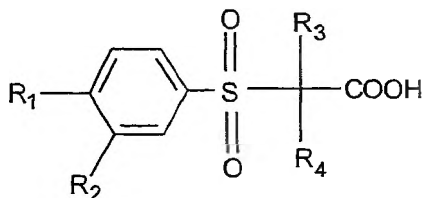


## 4. KWASY ARYLOSULFONYLOALKANOWE

Kwasy arylosulfonyloalkanowe (ASA) są jednym z kilku szeregów związków słodkich opisanych w ostatnich latach [47–49]. Wiodący analog aktywny został otrzymany przez A. Ratajczaka w laboratorium Crama w 1971 r. [50]:



Dalsze badania doprowadziły do nowych aktywnych związków [47, 49, 51]. Opisano między innymi szereg kwasów 2-arylosulfonyloizowalerianowych [47] o ogólnym wzorze :



Dane dotyczące tych kwasów zostały przedstawione w tab. 4.

Tabela 4. Kwasy arylosulfonyloalkanowe (ASA)

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Smak	Literatura
Br	H	<i>i</i> -Pr	H	słodko-gorzki	[47]
Cl	H	<i>i</i> -Pr	H	słodko-gorzki	[47]
CH <sub>3</sub>	H	<i>i</i> -Pr	H	słodki	[47]
<i>t</i> -Bu	H	<i>i</i> -Pr	H	bez smaku	[47]
Et	H	<i>i</i> -Pr	H	słodki	[47]
Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	H	gorzki	[44]
<i>i</i> -Pr	H	<i>i</i> -Pr	H	bez smaku	[47]
H	H	<i>i</i> -Pr	H	słodki	[48]
CH <sub>3</sub> O	H	<i>i</i> -Pr	H	słodki	[48]
H	H	<i>i</i> -Pr	CH <sub>3</sub>	słodki	[48]
H	H	Et	H	słodki	[48]
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	słodki	[48]
H	H	CH <sub>3</sub>	H	bez smaku	[47]

Zaobserwowano, że sole sodowe aktywnych glukoforycznie kwasów także są słodkie, podczas gdy estyfikacja tłumi słodki smak. Podobne właściwości wykazują pochodne sacharyny, w których podstawienie imidowego atomu wodoru powoduje zanik smaku, podczas gdy sole metali alkalicznych są aktywne [48].

Chociaż podstawowe relacje między strukturą a aktywnością ASA zostały ustalone i opisane [48, 52], to molekularne uwarunkowania procesów stymulowania smaku wciąż nie są w pełni poznane.

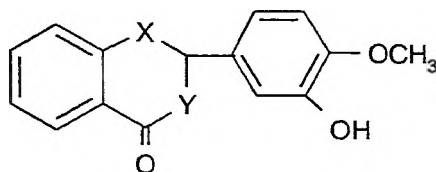
Porównanie związków zawierających siarkę z ich tlenowymi analogami prowadzi do wniosku, że obecność siarki często sprzyja aktywności glukoforycznej związków, w szczególności wzmacnia ich słodki smak. Fakt ten jest trudny do zinterpretowania, ponieważ tlen i siarka wykazują bardzo duże podobieństwa. Można zaobserwować, że zamiana atomu tlenu na atom siarki lub grupę sulfonową zmienia aktywność glukoforyczną związków należących do różnych klas. Taką prawidłowość można np. obserwować rozpatrując różne pochodne umieszczone w tab. 5.

Tabela 5. Pochodne o ogólnym wzorze  $R_1-NH-CXNHR_2$

$R_1$	$R_2$	X	Smak	Literatura
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	O	słabo słodki	[27, 28]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	S	słabo słodki	[27, 28]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	O	350	[27, 28]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	S	602	[27, 53]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOK	S	552	[27, 53]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COONa	O	173	[27, 53]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	O	bez smaku	[27, 28]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	S	gorzki	[27, 28]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	O	słodki	[27, 28]
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	S	słodki	[27, 28]

W tab. 6 podano podobne zestawienie dla difenylowych pochodnych.

Tabela 6. Pochodne o ogólnym wzorze



X	Y	Smak	Literatura
O	O	100	[54, 55]
S	O	250	[54, 55]
O	NH	0	[54, 55]
S	NH	0	[54, 55]
O	O	100	[55, 56]
S	O	250	[55, 56]
O	NH	0	[55, 56]
S	NH	0	[55, 56]

Obecność atomu siarki nie tylko zwiększa aktywność związku, ale może także modyfikować inne właściwości związane ze smakiem, niekoniecznie słodkim [28, 31, 57, 58].

### PODSUMOWANIE

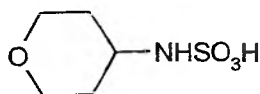
Oddziaływanie związków glukoforycznie aktywnych z receptorami smaku wciąż w dużej mierze pozostaje zagadkowe. Jednym z takich efektów, który nie może zostać wyjaśniony na podstawie znanych modeli smaku słodkiego, jest korzystny wpływ grup funkcyjnych zawierających siarkę, szczególnie grupy sulfonylowej.



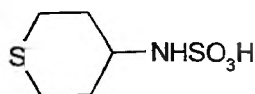
bez smaku [28]



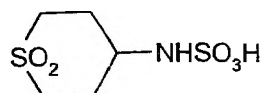
gorzki [28]



bez smaku [31, 57]



słodki [31, 57]



słodki [57, 58]

R = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

Rys. 3. Wpływ atomów siarki na aktywność niektórych związków

### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] D.E. Walters (red.), *Sweeteners Discovery, Molecular Design, and Chemoreception*, American Chemical Society, Washington DC 1991, s. 1.
- [2] A. van der Heijden, H. van der Wel, H.G. Peer, *Chem. Senses*, 1985, **10**, 57.
- [3] A. van der Heijden, *Structures of Sweeteners: An Overview*, [w:] M. Matlouthi, I.A. Kanters, G.G. Birch (red.), *Sweet Taste Chemoreception*, Elsevier, London 1993, s. 103.
- [4] G.E. DuBois, D.E. Walters, M.S. Kellog, *The Rational Design of Ultra-High-Potency Sweeteners*, [w:] M. Matlouthi, I.A. Kanters, G.G. Birch (red.), *Sweet Taste Chemoreception*, Elsevier, London 1993, s. 237.

- [5] R.S. Shallenberger, *J. Food Sci.*, 1963, **28**, 584 .
- [6] R.S. Shallenberger, *Agr. Sci. Rev.*, 1964, **2**, 11.
- [7] R.S. Shallenberger, T.E. Acree, *Nature*, 1967, **216**, 480.
- [8] R.S. Shallenberger, T.E. Acree, *J. Agr. Food Chem.*, 1969, **17**, 701.
- [9] R.S. Shallenberger, *Food Chem.*, 1996, **56**, 209.
- [10] L.B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, 1972, **61**, 1394.
- [11] H.D. Holtje, L.B. Kier, *Pharm. Sci.*, 1977, **211**, 75.
- [12] R.S. Shallenberger, M.G. Lindley, *Food Chem.*, 1977, **2**, 145.
- [13] P.A. Temussi, F. Lejl, T. Tancredi, *J. Med. Chem.*, 1978, **21**, 1154.
- [14] P.A. Temussi, F. Lejl, T. Tancredi, M.A. Castiglione-Morelli, A. Pastore, *Internat. J. Q. Chem.*, 1984, **XXVI**, 889.
- [15] M.A. Castiglione-Morelli, F. Lejl, F. Naider, M. Tallon, T. Tancredi, P.A. Temussi, *J. Med. Chem.*, 1990, **33**, 514.
- [16] J. Jasiczak, R.I. Zalewski, *Wiad. Chem.*, 1994, **48**, 277.
- [17] P.A. Temussi, F. Lejl, T. Tancredi, *Structure-Activity Relationship of Sweet Molecules*, [w:] D.E. Walters, F.T. Orthofer, G.E. DuBois (red.), *Sweeteners Discovery, Molecular Design and Chemoreception*, American Chemical Society, Washington DC 1991, s. 143.
- [18] S.C. Kinnamon, R.F. Margolskee, *Cur. Opinion in Neurobiol.*, 1996, **6**, 506.
- [19] E. Adler, M.A. Hoon, K.L. Mueller, J. Chandrashekar, N.J.P. Ryba, Ch.S. Zuker, *Cell*, 2000, **100**, 693.
- [20] I. Peri, H. Mamrud-Brains, S. Rodin, V. Krizhanovsky, Y. Shai, S. Nir, M. Naim, *Am. J. Physiol. Cell Physiol.*, 2000, **278**, C17.
- [21] G.G. Birch, *BioFactors*, 1999, **9**, 73.
- [22] S.S. Schiffman, B.J. Booth, M.L. Losee, S.D. Pecore, Z.S. Warwick, *Brain. Res. Bull.*, 1995, **36**, 505.
- [23] C. Fahlberg, *I. Remsen, Ber.*, 1879, **12**, 469.
- [24] I. Remsen, C. Fahlberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1879-1880, **1**, 426.
- [25] P.A. Rossy, W. Hoffmann, N. Mueller, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 617.
- [26] G.H. Homor, *Science*, 1961, **134**, 1116.
- [27] H. van der Wel, A. van der Heijden, H.G. Peer, *Food Rev. Inter.*, 1987, **3**, 193.
- [28] M.G.J. Beets, *Structure-Activity Relationships in Human Chemoreception*, Applied Science Publ., London 1978.
- [29] C. Nofre, F. Pautet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1975, **3/4**, 686.
- [30] B. Unterhalt, L. Boschmeyer, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1972, **149**, 227.
- [31] B. Unterhalt, L. Boschmeyer, *Naturwissenschaften*, 1972, **59**, 271.
- [32] B. Unterhalt, L. Boschmeyer, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1971, **145**, 93.
- [33] L.F. Audrieth, M. Sveda, *J. Org. Chem.*, 1944, **39**, 89.
- [34] F. Pautet, N. Kamoun, M. Daudon, *Pharm. Acta Helv.*, 1982, **57**, 205.
- [35] F. Pautet, H. Daudon, *Pharm. Acta Helv.*, 1986, **61**, 215.
- [36] G.A. Benson, W.J. Spillane, *J. Med. Chem.*, 1976, **19**, 869.
- [37] W.J. Spillane, M.B. Sheahan, C.A. Ryder, *Food Chem.*, 1993, **47**, 363.
- [38] F. Pautet, C. Nofre, *Pharm. Acta Helv.*, 1978, **53**, 231.
- [39] W.J. Spillane, G. McGlinchey, *J. Pharm. Sci.*, 1981, **70**, 933.
- [40] M. Avronoff, W. Taub, *Eur. J. Med. Chem.*, 1978, **13**, 81.
- [41] C.D. Hurd, N. Karash, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 653.
- [42] B.L. Oser, S. Carson, G.E. Cox, E.E. Vogin, S.S. Sternberg, *Toxicol.*, 1975, **4**, 315.
- [43] B.A. Bopp, R.C. Sonders, J.W. Kesterson, *Crit. Rev. Toxicol.*, 1986, **16**, 213.
- [44] A.E. Farid, *Crit. Rev. Toxicol.*, 1992, **22**, 81.
- [45] K. Clauss, H. Jensen, *Angew. Chem.*, 1973, **85**, 965.
- [46] K. Clauss, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1980, **494**.

- [47] J. Polański, A. Ratajczak, Pol. J. Chem., 1991, **65**, 1973.
- [48] A. Ratajczak, J. Polański, Naturwissenschaften, 1991, **78**, 69.
- [49] A. Ratajczak, J. Polański, Pol. J. Chem., 1991, **65**, 1271.
- [50] D.J. Cram, A. Ratajczak, Patent USA 3, 598, 868 (1971).
- [51] J. Polański, A. Ratajczak, [w:] *Sweet Taste Chemoreception*, M. Mathlouthi, J. Kanters, G. Birch (red.), Elsevier Applied Science, London and New York 1991.
- [52] J. Polański, A. Ratajczak, J. Gasteiger, Z. Galdecki, E. Galdecka, J. Mol. Struct., 1997, **407**, 71.
- [53] G.A. Crosby, R.E. Wingard, *Development in Sweeteners 1*, C.A.M. Hough, K.J. Parker, A.J. Vlitos (red.), Applied Science Publ., London 1979, s. 135.
- [54] M. Yamato, K. Hashigaki, Chem. Senses, 1979, **4**, 35.
- [55] M. Yamato, K. Hashigaki, A. Tsukioka, T. Koyama, Chem. Pharm. Bull., 1977, **25**, 695.
- [56] M. Yamato, K. Sato, K. Hashigaki, T. Koyama, Chem. Pharm. Bull., 1977, **25**, 706, 713.
- [57] G.R. Wendt, M.W. Winkley, US Pat. 3, 787, 442 (1974).
- [58] W.J. Spillane, C.A. Ryder, M.R. Walsh, P.J. Curran, D.G. Concagh, S.N. Wall, Food Chem., 1996, **56**, 255.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 września 2000



**METODY SYNTEZY SULFIDÓW  
FENYLOWO-TRIFLUOROMETYLOWYCH**  
THE METHODS OF PREPARATION  
OF PHENYL-TRIFLUOROMETHYL SULFIDES

**Arkadiusz Mizerski, Zbigniew Ochal**

*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

---

Abstract

Wstęp

Metody syntezy sulfidów fenylo-tryfluorometylo-  
wych

1. Metody wymiany chloru na fluor w sulfidzie fenylo-trichlorometylo-  
wym
2. Metody wprowadzania grupy tryfluorometylosulfidowej do pierścienia  
benzenowego
3. Reakcje tiofenoli, disulfidów, chlorków sulfenylo-  
wych i tiocyjanianów z czynnikami tryfluorometylującymi

Piśmiennictwo cytowane

---



**Mgr inż. Arkadiusz Mizerski** studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na kierunku technologii chemicznej o specjalności technologia produktów lekkiej syntezy organicznej. Pracę magisterską pt. „Synteza sulfonu 4-chlorofenylo-trifluorometylowego i jego przekształcenia w nowe potencjalne środki ochrony roślin” obronił z wyróżnieniem w 1997 r. W tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym PW i wykonuje pracę na temat poszukiwań nowych środków ochrony roślin w grupie sulfonów arylofluorometylowych.



---

**ABSTRACT**

The methods of preparation of phenyl-trifluoromethyl sulfides can be divided into three groups:

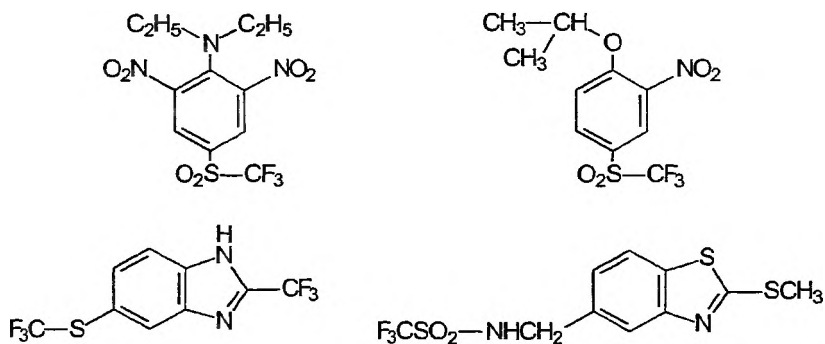
- 1) substitution of three atoms of chlorine in trichloromethyl sulfide by three atoms of fluorine (but it is very difficult);
  - 2) introducing trifluoromethylsulfanyl group into benzene ring;
  - 3) reactions between thiophenols, their salts, disulfides, sulfenyl chlorides or phenyl thiocyanides and compounds containing trifluoromethyl group.
- 
-

## WSTĘP

Pochodne aromatyczne zawierające w swojej strukturze ugrupowania halogenometylosulfonylowe i halogenometylosulfanylowe wykazują interesującą aktywność fungicydową lub herbicydową w zależności od struktury chemicznej związku [1–4]. Istotne znaczenie w tej grupie chemicznych środków ochrony roślin odgrywają połączenia fluoru [5–9].

Wszechstronna kariera fluorowanych związków biologicznie czynnych jest wynikiem specyficznego działania atomów fluoru w żywym organizmie. Jedną z przyczyn wysokiej aktywności tych związków jest ich duża lipofilowość. Obecność atomów fluoru w cząsteczce związku bioaktywnego, szczególnie w postaci grup trifluorometylowych, zwiększa rozpuszczalność tych związków w lipidach (tłuszczach). Ułatwia to absorpcję fluorozwiązków i przyspiesza ich transport w organizmie, a więc podwyższa skuteczność i szybkość działania. Wykazano, że podstawnikami najbardziej zwiększającymi lipofilowość są podstawniki trifluorometylosulfonylowe i trifluorometylosulfanylowe [10–12].

Na rys. 1 przedstawiono kilka struktur aktywnych biologicznie związków mających ugrupowania trifluorometylosulfonylowe i trifluorometylosulfanylowe.



Rys. 1

Zainteresowano się zatem syntezą pochodnych aromatycznych zawierających w swojej strukturze ugrupowanie trifluorometylosulfonylowe i trifluorometylosulfanylowe. Sulfidy fenylo-trifluorometylowe można łatwo przekształcić w odpowiednie sulfony przez utlenienie [13–15]. Niniejszy przegląd obejmuje więc metody syntezy sulfidów fenylo-trifluorometylowych.

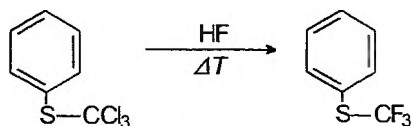
## METODY SYNTEZY SULFIDÓW FENYLOWO-TRIFLUOROMETYLOWYCH

Istniejące metody syntezy sulfidów fenylo-trifluorometylowych można podzielić na trzy grupy. Pierwsza grupa obejmuje reakcje wymiany atomów chloru na fluor w sulfidach fenylo-trichlorometylowych. Druga obejmuje wprowa-

dzanie całej grupy trifluorometylosulfidowej do pierścienia aromatycznego. Trzecia grupa obejmuje reakcje tiofenoli, soli tiofenoli, disulfidów, chlorków sulfenowych i tiocyjanianów fenylowych z różnymi czynnikami trifluorometylującymi.

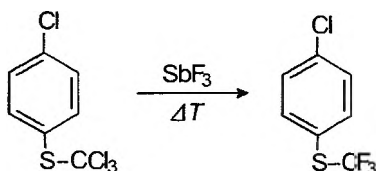
### 1. METODY WYMIANY CHLORU NA FLUOR W SULFIDZIE FENYLOWO-TRICHLOROMETYLOWYM

Już w latach 30. przeprowadzono wymianę atomów chloru na fluor w sulfidzie fenylowo-trichlorometylowym za pomocą fluorowodoru (rys. 2, [16-18]). Reakcję prowadzono w temperaturze 150 °C. Wydajność procesu wynosiła 30%.



Rys. 2

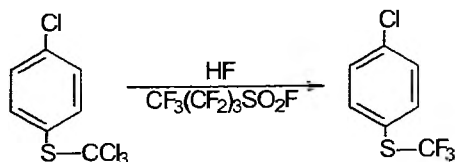
Kolejną metodą otrzymywania sulfidów fenylowo-trifluorometylowych jest reakcja wymiany chloru na fluor w sulfidzie trichlorometylowym za pomocą fluorku antymonu(III) (rys. 3). Proces ten został przeprowadzony po raz pierwszy przez Jagupolskiego i wsp. w latach 50. [19, 20]. Substraty stapia się i ogrzewa w celu zapoczątkowania procesu. Produkt oddestylowuje się w trakcie reakcji.



Rys. 3

Wydajność reakcji wynosi ok. 75%. Reakcja fluorowania za pomocą fluorku antymonu(III) wymaga odpowiedniego kontrolowania temperatury, ponieważ każde przegrzanie stopionej mieszaniny reakcyjnej powoduje znaczny spadek wydajności.

Inną metodą wymiany atomów chloru na fluor jest reakcja z fluorowodorem w obecności katalitycznej ilości fluorków perfluoroalkanosulfonowych (rys. 4, [21]). Reakcję prowadzi się w temperaturze 100 °C i pod niewielkim ciśnieniem.

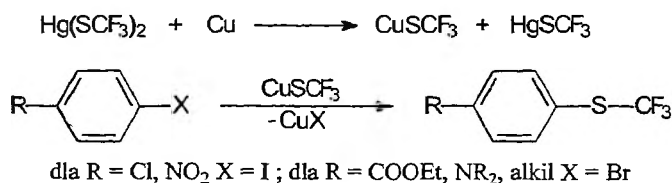


Rys. 4

Produkt otrzymuje się z wydajnością 95%, ale fluorki perfluoroalkanosulfonowe używane jako katalizatory są drogie i trudno dostępne. Ponieważ wymiana atomów chloru na fluor jest bardzo uciążliwa, poszukiwano innych sposobów syntezy sulfidów fenylowo-trifluorometylowych.

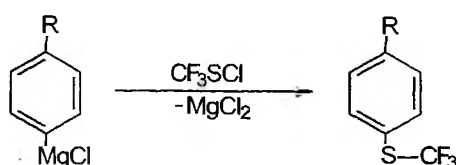
## 2. METODY WPROWADZANIA GRUPY TRIFLUOROMETYLOSULFIDOWEJ DO PIERŚCIENIA BENZENOWEGO

W latach 70. zaproponowano syntezę sulfidu fenylowo-trifluorometylowego w reakcji pochodnych jodobenzenu (lub bromobenzenu) z bis(trifluorometylosulfanylo)rtęcią w obecności miedzi metalicznej w dimetyloformamidzie (rys. 5, [22, 23]). W pierwszym etapie powstaje czynnik trifluorometylujący – siarczek miedziowo-trifluorometylowy, który następnie reaguje z halogenobenzenem dając odpowiedni sulfid. W reakcji 4-chlorojodobenzenu uzyskano wydajność 78% (podstawieniu ulega atom jodu).



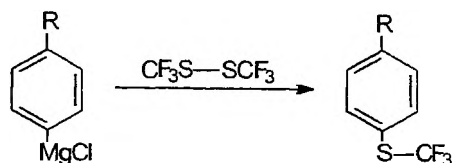
Rys. 5

W latach 60. opracowano reakcję pochodnych magnezoorganicznych z chlorkiem trifluorometylosulfenylowym w tetrahydrofuranie (rys. 6, [24]).



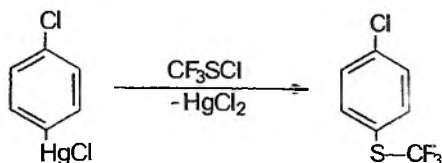
Rys. 6

Nowszą metodą wykorzystującą związki magnezoorganiczne jest reakcja disulfidem bis-trifluorometylowym (rys. 7). Reakcja musi być prowadzona / niskiej temperaturze [25].



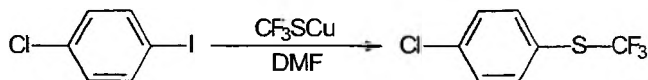
Rys. 7

Podobnie przebiegają reakcje z pochodnymi rtęcioorganicznymi [26]. W reakcji chlorku 4-chlorofenyłowortęciowego (rys. 8) uzyskano wydajność 53%.



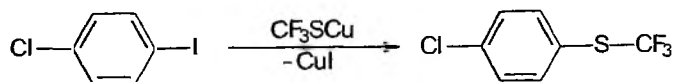
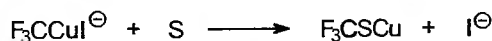
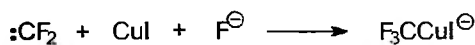
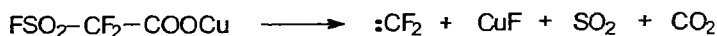
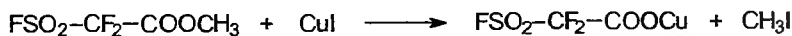
Rys. 8

Opracowano również reakcje podstawienia atomu jodu ugrupowaniem trifluorometylosulfidowym z wykorzystaniem siarczku miedziowo-trifluorometylowego (rys. 9). Przeprowadzono reakcje odpowiednich pochodnych jodobenzenu [27, 28].



Rys. 9

Najnowszą metodą wprowadzenia grupy trifluorometylosulfidowej jest opisana przez Chena i Duana reakcja pochodnych jodobenzenu z fluorosulfonyldifluorooctanem metylu w obecności jodku miedzi(I) i wolnej siarki (rys. 10, [29]). Dla 4-chlorojodobenzenu wydajność reakcji wynosi 63% (podstawieniu ulega atom jodu). Jednym z produktów pośrednich jest difluorokarben.

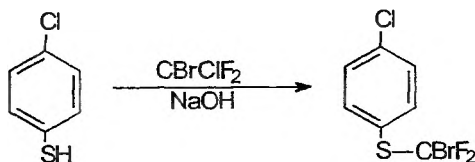


Rys. 10

### 3. REAKCJE TIOFENOLI, DISULFIDÓW, CHLORKÓW SULFENYLOWYCH I TIOCYJANIANÓW Z CZYNNIKAMI TRIFLUOROMETYLUJĄCYMI

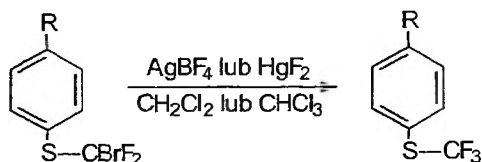
W latach 80. prowadzono badania nad reakcjami pochodnych tiofenolu z różnymi perfluorohalogenowęglowodorami w środowisku zasadowym. W reakcji

tiofenolu z bromochlorodifluorometanem (rys. 11) głównym produktem jest sulfid bromodifluorometylowo-fenyłowy [30].



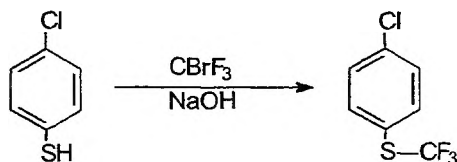
Rys. 11

Atom bromu w otrzymanym sulfidzie bromodifluorometylowo-fenyłowym można wymienić na atom fluoru w reakcji z tetrafluoroboranem srebra(I) lub fluorkiem rtęci(II) w chloroformie lub chlorku metylenu (rys. 12, [31]).



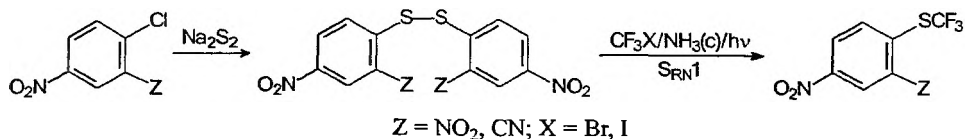
Rys. 12

W 1984 r. francuscy autorzy opatentowali reakcję pochodnych tiofenolu z bromotrifluorometanem w środowisku alkalicznym [32]. Reakcja przebiega według mechanizmu  $S_{\text{RN}}1$ , a produktem pośrednim jest rodnik trifluorometyłowy (rys. 13).



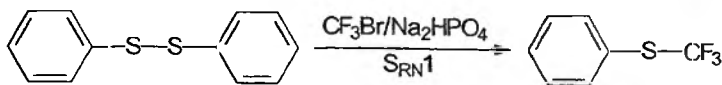
Rys. 13

Reakcje  $S_{\text{RN}}1$  z udziałem tiofenoli podstawionych w pozycjach *orto* lub *para* grupami o charakterze elektroakceptorowym (np.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ) przebiegają z bardzo niskimi wydajnościami. Aby zwiększyć wydajność dla takich pochodnych, opracowano metodę, w której substratem jest odpowiedni disulfid [33]. Reakcję prowadzi się w ciekłym amoniaku, a powstawanie rodników jest inicjowane promieniowaniem UV (rys. 14).



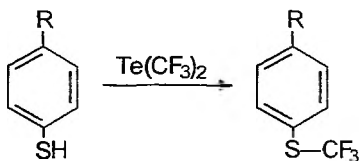
Rys. 14

Reakcje disulfidów difenylowych z trifluorobromometanem zachodzą również przy udziale wodorofosforanu(V) sodu jako inicjatora reakcji typu  $S_{RN}1$  [34, 35].



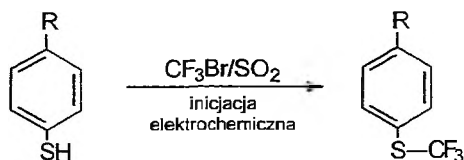
Rys. 15

Na początku lat 90. zastosowano jako odczynnik trifluorometylujący bis(trifluorometylo)tellur [36]. Różne pochodne tiofenoli dają z tym odczynnikiem produkty z wydajnością 55–70%.



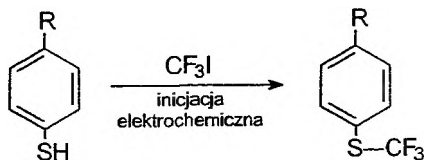
Rys. 16

Również w latach 90. opracowano elektrochemiczne metody wprowadzania grupy trifluorometylowej. Koszeczko i Kiprianowa zastosowali w reakcji typu  $S_{RN}1$  elektrochemiczną inicjację rodników tlenkiem siarki(IV) [37, 38]. Reakcję prowadzono w dimetyloformamidzie z dodatkiem chloranu(VII) tetraetyloamoniowego (rys. 17). Produkty otrzymywano z wysokimi wydajnościami.



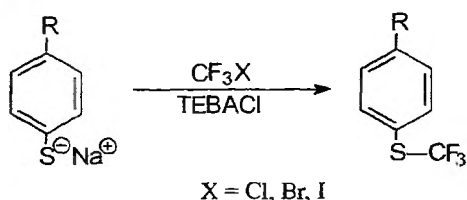
Rys. 17

Przeprowadzono również serię reakcji różnych tiofenoli z trifluorojodometanem. Jako rozpuszczalnik stosowano dimetyloformamid zawierający chlorek litu, ciekły amoniak zawierający bromek potasu lub acetonitryl zawierający czwartorzędowe sole amoniowe. W pierwszym etapie reakcji następuje elektrochemiczna inicjacja anionorodników. Dalej reakcja przebiega według mechanizmu  $S_{RN}1$  (rys. 18, [39]).



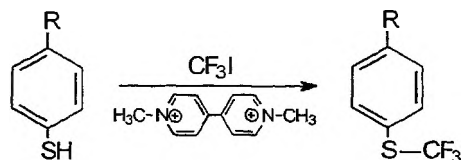
Rys. 18

Nieco wcześniej, bo już w latach 80. zastosowano w reakcjach jonowo-rodnikowych katalizatory przeniesienia międzyfazowego (PTC – *phase transfer catalysis*). Okazało się, że zastosowanie takich katalizatorów (np. chlorku benzylo-trietyloamoniowego TEBACl, rys. 19) znacznie przyspiesza reakcje i podnosi ich wydajność. Katalizatory PTC ułatwiają bowiem kontakt między reagentami znajdującymi się w dwóch fazach reagującego układu: solą tiofenolu w fazie wodnej i trifluorohalogenometanem w fazie organicznej [40].



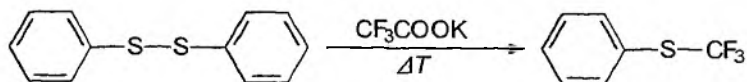
Rys. 19

Ostatnio prowadzono badania, których celem było zastosowanie katalizatorów PTC jako inicjatorów reakcji o mechanizmie rodnikowo-jonowym  $S_{RN}1$ . Udało się to zrealizować przy zastosowaniu czwartorzędowych soli bipirydyniowych w dimetyloformamidzie z niewielkim dodatkiem trietyloaminy. W tych warunkach czwartorzędowa sól amoniowa inicjuje powstawanie anionorodników i reakcja przebiega według mechanizmu  $S_{RN}1$  (rys. 20). Sól amoniowa pełni również rolę katalizatora przeniesienia międzyfazowego [41].



Rys. 20

Grupę trifluorometylową można również wprowadzić w reakcji disulfidu difenyłowego z trifluoroocetanem potasu w DMF (rys. 21). Reakcja biegnie w wysokiej temperaturze [42].

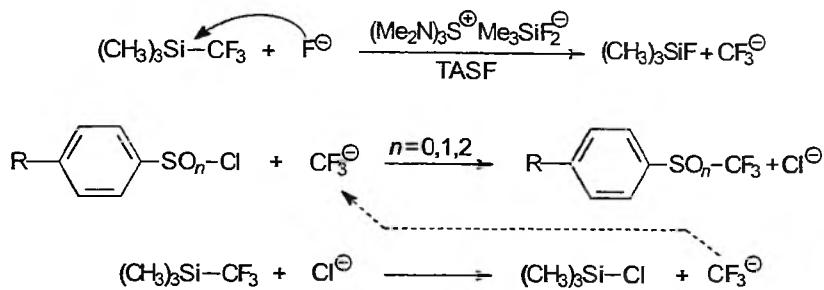


Rys. 21

Bardzo ciekawym procesem jest opracowana przez Jagupolskiego i wsp. reakcja aromatycznych chlorków sulfenyłowych, sulfinyłowych i sulfonyłowych z trimetylotrifluorometylosilanem [43]. Jako inicjator reakcji stosuje się odczynnik o nazwie TASF:  $(Me_2N)_3S^+Me_3SiF_2^-$  (rys. 22). W reakcji tej otrzymuje się

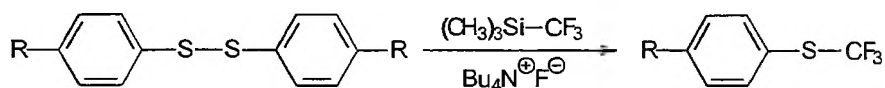


z dobrymi wydajnościami odpowiednie sulfidy, sulfotlenki i sulfony fenylo-  
-trifluorometylowe.



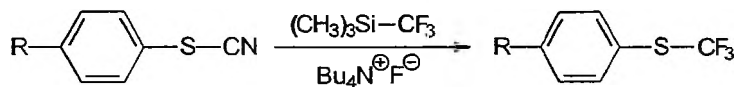
Rys. 22

Proces ten został udoskonalony przez Bilfarda i Langloisa. Jako inicjator reakcji zamiast TASF został zastosowany fluorek tetrabutylamoniowy (TBAF) a substratami reakcji są odpowiednie disulfidy difenyłowe (rys. 23, [44]).



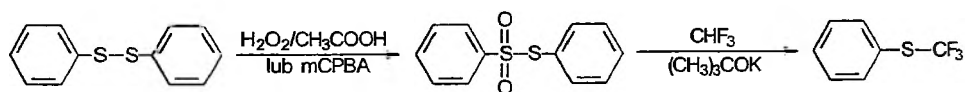
Rys. 23

Inna modyfikacja tego procesu polega na wymianie grupy cyjanowej w tio-  
cyanianobenzenie na grupę trifluorometylową (rys. 24, [45]).



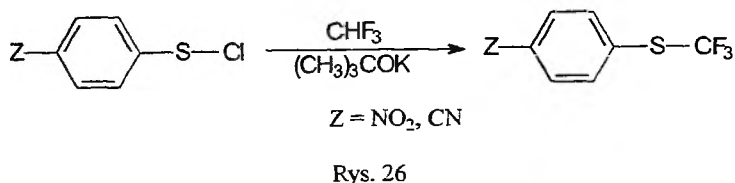
Rys. 24

Interesującą metodą syntezy sulfidów fenylo-  
-trifluorometylowych jest reakcja benzenotiosulfonianu *S*-fenyłu z fluoroformem. Reakcję tę prowadzi się w obecności *tert*-butanolanu potasu w temperaturze  $-30^\circ\text{C}$  [46]. Tiosulfoniany można otrzymać utleniając disulfidy difenyłowe wodą utlenioną lub mCPBA (rys. 25, [47,48]).

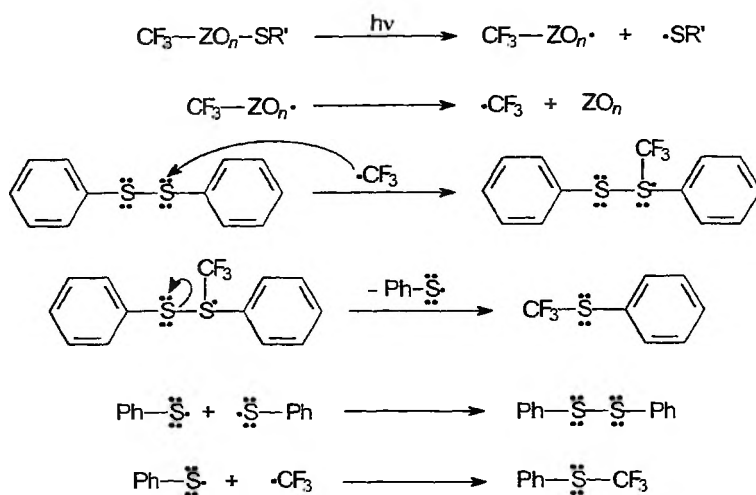


Rys. 25

Fluoroform w środowisku mocnej zasady można także zastosować w syntezie sulfidów podstawionych w pierścieniu aromatycznym w pozycjach *orto* lub *para* silnymi grupami elektroakceptorowymi (np.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ). Wyższą wydajność procesu uzyskuje się stosując jako substraty chlorki sulfenyłowe (rys. 26, [46]).



Najnowszą metodą syntezy sulfidów fenylowo-trifluorometylowych jest reakcja odpowiednich disulfidów difenylowych z trifluorometanotiosulfonianem *S*-alkilowym lub trifluorotiooctanem *S*-alkilowym [49]. Reakcja ma charakter rodnikowy i jest inicjowana promieniowaniem UV. W reakcji wydziela się tlenek węgla(II) lub tlenek siarki(IV) (rys. 27).



Rys. 27

### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Patent niemiecki, DE 100.768, 1957.
- [2] Patent japoński, JP 7.990.145, 1979.
- [3] Patent brytyjski, GB 875.533, 1960.
- [4] Patent USA, US 2.484.489, 1949.
- [5] *The Pesticide Manual, 11<sup>th</sup> edition*, The British Crop Protection Council, 1997.
- [6] Patent japoński, JP 7.594.126, 1975.
- [7] B. Malichenko, L.M. Yagupolskii, *Ukr. Khim. Zh.*, 1968, **34**, 486.
- [8] Patent japoński, JP 61.221.170, 1986.
- [9] Patent niemiecki, DE 3.621.301, 1988.
- [10] M. Schlosser, *Tetrahedron*, 1978, **34**, 3.
- [11] R.E. Banks, *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1979.
- [12] R. Filler, Y. Kobayashi, *Biochemical Aspects of Fluorine Chemistry*, Kadanian Ltd., Elsevier Biomedical Press, Tokyo 1982.

- [13] H. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1943.
- [14] E.A. Nodiff, S. Lipschutz, P.N. Craig, *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 60.
- [15] J. Eisch, M. Behrooz, S.K. Dua, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **285**, 121.
- [16] Patent niemiecki, DE 682.971, 1936.
- [17] Patent francuski, FR 820.796, 1937.
- [18] Patent USA, US 2.108.606, 1937.
- [19] L.M. Yagupolskii, M.S. Marenc, *Zh. Obsc. Khim.*, 1954, **24**, 887.
- [20] L.M. Yagupolskii, M.S. Marenc, *ibid.*, 1959, **29**, 278.
- [21] Patent chiński, CN 1.092.055, 1994.
- [22] D.C. Renny, K.E. Ritte, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1644.
- [23] Patent USA, US 4.020.169, 1977.
- [24] W.A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 895.
- [25] D.I. Rossman, C.P. Ferguson, *J. Fluor. Chem.*, 1993, **61**, 147.
- [26] W.I. Popow, N.W. Kondratenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 1983, **49**, 861.
- [27] L.M. Yagupolskii, N.W. Kondratenko, *Synthesis*, 1975, 721.
- [28] J.H. Clark, W.J. Craig, J.M. Miller, *J. Fluor. Chem.*, 1990, **48**, 249.
- [29] Q. Chen, J. Duan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, **11**, 918.
- [30] M. Tordeux, C. Wakselman, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 4047.
- [31] M. Suda, C. Hino, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 1997.
- [32] Patent francuski, FR 2.540.108, 1984.
- [33] L.Z. Gandelsman, W.N. Boiko, *Ukr. Khim. Zh.*, 1977, **43**, 1224.
- [34] J.L. Clavel, B. Langlois, C. Wakselman, M. Tordeux, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 1991, **59**, 129.
- [35] C. Wakselman, M. Tordeux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, **15**, 993.
- [36] O. Nauman, S. Pazenok, *Zh. Org. Khim.*, 1993, **29**, 152.
- [37] W. Koszczeko, L.A. Kiprianowa, *J. Fluor. Chem.*, 1995, **70**, 277.
- [38] W. Koszczeko, L.A. Kiprianowa, *ibid.*, 1999, **96**, 163.
- [39] L.M. Yagupolskii, S. Datsenko, *Zh. Org. Khim.*, 1991, **27**, 905.
- [40] W.I. Popow, W.N. Boiko, L.M. Yagupolskii, *J. Fluor. Chem.*, 1982, **21**, 365.
- [41] W. Koszczeko, L.A. Kiprianowa, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 6677.
- [42] B. Quiclet-Sire, R.N. Saisic, S.Z. Zard, *ibid.*, 1996, **37**, 9057.
- [43] A.A. Kolomeitsew, J.L. Yagupolskii, *J. Fluor. Chem.*, 1995, **70**, 255.
- [44] T. Billard, B. Langlois, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 6865.
- [45] T. Billard, S. Large, B. Langlois, *ibid.*, 1997, **38**, 65.
- [46] J. Russel, N. Roques, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 13771.
- [47] B.M. Trost, G.S. Massiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4405.
- [48] H.W. Pinnick, M.A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 930.
- [49] T. Billard, N. Roques, B. Langlois, *ibid.*, 1999, **64**, 3813.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 lipca 2000



**WPŁYW POLIMERÓW NA WŁAŚCIWOŚCI  
UKŁADÓW DYSPERSYJNYCH  
ZAWIERAJĄCYCH NANOCZĄSTKI**

**EFFECT OF POLYMERS  
ON PROPERTIES OF DISPERSIONS  
OF NANOPARTICLES**

**Waldemar Nowicki, Grażyna Nowicka**

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza  
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

---

Abstract

1. Wstęp
2. Stabilizacja i destabilizacja dyspersji koloidalnych przez polimery
  - 2.1. Polimery ulegające adsorpcji
  - 2.2. Polimery nie ulegające adsorpcji
3. Nanocząstki i polimery o bardzo długich łańcuchach
  - 3.1. Adsorpcja
  - 3.2. Agregacja
  - 3.3. Właściwości reologiczne

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Waldemar Nowicki** jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Chemii Fizycznej; **dr Grażyna Nowicka** jest starszym wykładowcą w tym Zakładzie. Dziedzinę ich zainteresowań stanowi chemia koloidów. Obecnie zajmują się badaniem oddziaływań polimerów z cząstkami koloidalnymi oraz wpływem tych oddziaływań na właściwości suspensji koloidalnych.

## ABSTRACT

The stability of colloidal dispersions is often modified by addition of polymers which, depending on the conditions, can induce repulsion or attraction between particles. The repulsion contributes to the stabilization of dispersions, whereas the interparticle attraction results in the dispersion flocculation. These phenomena are of great importance in many biological, medical, environmental, and chemical industrial processes [1-23] and they attract much of scientific interest. The main mechanisms of the processes which are induced both by non-ionic polymers and polyelectrolytes as well as adsorbing and non-adsorbing macromolecules, are briefly reviewed in this paper.

In the majority of systems in which stabilization/flocculation processes were studied, the colloidal particles were large, compared with the radii of gyration of macromolecules. On the other hand, it was found that interactions between very small colloidal particles and large polymer molecules are important in such areas like the water and waste water purification [46-47] and paper manufacture [48]. They also play a major role in biological systems [49-51]. The systems composed of very small particles and large macromolecules have been found to reveal a number of original features [29-30, 102].

The relative size of macromolecules and particles has a significant effect on the conformation of the polymer adsorbed [43, 62-84], the interparticle interaction [45] and the structure of aggregates formed [28-29, 74, 102]. When colloidal particles are smaller than the macromolecules, then a single particle accommodates only a part of the polymer chain, the rest of the molecule extends far away from the particle as a long end which can adsorb on the free surface of other particles [43, 72-76, 83-84]. Multiplets composed of a number of particles attached to a single polymer molecule are formed [28-29, 37, 51, 72, 84-90, 102]. Properties of these multiplets determine the phase behavior of the system; if further association takes place the macroscopic phase separation is observed, otherwise the suspension is stable [37, 85-86, 89, 102]. Primarily, the interactions between the multiplets depend on their structures which, in turn, are determined by numerous factors like the polymer-to-particle number concentration, adsorption affinity, particle interactions, architecture and conformations of polymer molecules, and others.

A number of models of the adsorption of large macromolecules on very small colloidal particles [71-79] and the flocculation and stabilization processes of fine suspensions by high-molecular-weight polymers [94-97] were proposed.

The mode of action of very long polymer chains on fine suspensions was studied with computer simulations [91-93]. The floc structures and formation kinetics were investigated as a function of polymer/particle concentration ratio and the chain conformation.

## 1. WSTĘP

Stabilność dyspersji koloidalnych często modyfikuje się przez dodanie polimeru, który w zależności od warunków może zwiększać lub zmniejszać trwałość agregacyjną układu. Zwiększenie trwałości nazywa się stabilizacją polimerową lub działaniem ochronnym, jej obniżenie natomiast – flokulacją polimerową. Efekty te mogą być rezultatem adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek fazy rozproszonej lub też jedynie obecności niezaadsorbowanych makrocząsteczek w ośrodku dyspersyjnym.

Zjawiska stabilizacji i flokulacji dyspersji przez polimery mają bardzo duże i stale rosnące znaczenie praktyczne. Wykorzystuje się je m.in. w procesach uzdatniania wody [1, 2] i oczyszczania ścieków [3], w przetwórstwie minerałów [4, 5], w produkcji farb, lakierów i atramentów [6–8], w przemyśle papierniczym [9, 10], ceramicznym [11–13], spożywczym [14–16], kosmetycznym [17], farmaceutycznym [18], w rolnictwie przy produkcji pasz [19] i restrukturyzacji gleb [20], a także w medycynie [21] i diagnostyce medycznej [22, 23].

Rola polimerów w stabilizacji i destabilizacji dyspersji jest przedmiotem dużego i stale rosnącego zainteresowania naukowego. Świadczyć o tym może duża liczba artykułów przeglądowych, które ukazały się w ostatnim czasie. Dotyczyły one m.in. adsorpcji polimerów i jej wpływu na oddziaływanie między cząstkami [24–26], kinetyki flokulacji [27], struktury agregatów [28, 29], roli zmian konformacyjnych zaadsorbowanych makrocząsteczek w procesie flokulacji [30–32] itd.

W polskim piśmiennictwie chemicznym ukazało się niewiele opracowań na temat stabilizacji i flokulacji polimerowej. Ponadto opracowania te traktują problem raczej pobieżnie [33] lub też są częściowo nieaktualne, gdyż zostały opublikowane wiele lat temu [34, 35]. Dopiero ostatnio ukazał się artykuł [36], w którym zagadnienia te zostały szerzej omówione, jednakże rola polimerów w stabilizacji i destabilizacji dyspersji jest dyskutowana jedynie w powiązaniu z wynikami badań autora.

Stabilizujące oraz flokulujące działanie polimerów zależy od bardzo wielu czynników. Należą do nich m.in. struktura makrocząsteczek [37] i ich konformacja w stanie zaadsorbowanym [31, 38], energia oddziaływania segmentów polimerowych z powierzchnią cząstek [39], ładunek elektryczny powierzchni [40], stopień jonizacji polielektrolitu [41], rozpuszczalność polimeru w ośrodku dyspersyjnym [42]. Czynnikiem takim jest również wzajemny stosunek rozmiarów makrocząsteczek i cząstek [43–45]. W większości wypadków badania nad procesami stabilizacji i flokulacji były prowadzone na układach, w których rozmiary cząstek koloidalnych były duże w porównaniu z rozmiarami cząsteczek polimeru. Układom zawierającym cząstki o rozmiarach dużo mniejszych od rozmiarów makrocząsteczek poświęcono znacznie mniej uwagi. Ostatnie badania pokazują, że procesy flokulacji zachodzące w naturalnych zbiornikach wodnych, odgrywające zasadniczą rolę w ich samooczyszczaniu i samoregulacji, przebiegają w głównej mierze między bardzo drobnymi, nieorganicznymi cząstkami koloidal-



nymi (np. cząstkami gliny, krzemionki, tlenków żelaza i magnezu) oraz polimerami o znacznie większych rozmiarach, głównie polisacharydami, których źródłem mogą być różne formy materii żywej (np. algi, bakterie, komórki fitoplanktonu, korzenie roślin itp.) [46, 47]. Flokulacja bardzo drobnych cząstek przez polimery o bardzo dużych masach molowych ma też znaczenie w przemyśle papierniczym w powiązaniu z procesami zatrzymywania i odzyskiwania substancji chemicznych [48]. Badania adsorpcji makrocząsteczek na znacznie mniejszych, w porównaniu z ich rozmiarami, obiektach odnoszą się też do oddziaływań polimerów z surfaktantami, a w szczególności z utworzonymi przez nie asocjantami (micelami) [49–51]. Układy złożone z makrocząsteczek i małych – w stosunku do cząsteczek polimerowych – cząstek koloidalnych są dobrymi modelami do badania niektórych procesów biologicznych, np. kompleksowania między białkami i DNA [49].

W niniejszej pracy główną uwagę poświęciliśmy oddziaływaniom nanocząstek, tj. cząstek koloidalnych o rozmiarach w granicach od ok. 5 do 50 nm [52, 53], z polimerami o bardzo długich łańcuchach. Po wstępnym, ogólnym przedstawieniu roli polimerów w stabilizacji i destabilizacji dyspersji, przeszliśmy do omówienia wyników badań nad zachowaniem się układów, w których rozmiary cząsteczek polimerowych były duże w porównaniu z rozmiarami cząstek.

## 2. STABILIZACJA I DESTABILIZACJA DYSPERSJI KOLOIDALNYCH PRZEZ POLIMERY

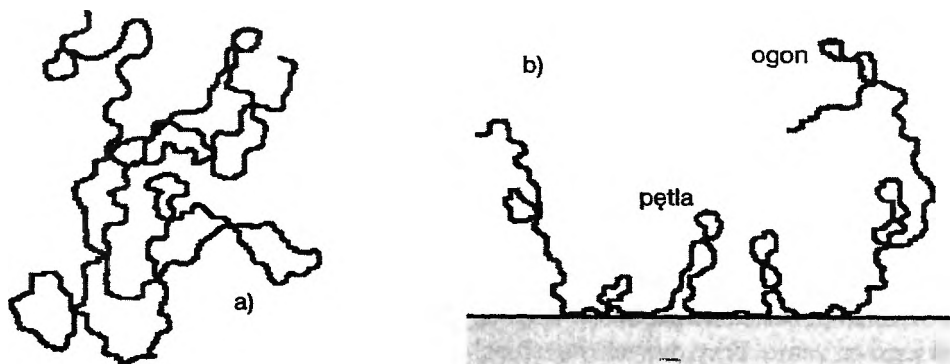
### 2.1. POLIMERY ULEGAJĄCE ADSORPCJI

Rezultat działania polimeru ulegającego adsorpcji zależy przede wszystkim od jego stężenia. Przy dużych stężeniach dochodzi do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek grubymi warstwami polimerowymi. Warstwy te, podczas zbliżania się cząstek, przenikają się wzajemnie, powodując zmniejszenie entropii konformacyjnej segmentów polimeru. Wynikający stąd wzrost entalpii swobodnej powoduje odpychanie między cząstkami pokrytymi przez zaadsorbowane polimery. Ponadto zwiększenie stężenia segmentów w obszarze wzajemnego przenikania się warstw powoduje wzrost lokalnego ciśnienia osmotycznego i, w rezultacie, także entalpii swobodnej. Zwiększenie trwałości agregacyjnej układu dyspersyjnego spowodowane wystąpieniem tych efektów, zwanych odpowiednio efektem entropowym i mieszania, nazywa się stabilizacją steryczną. Jeżeli stabilizujący polimer jest polielektrolitem, stabilizacja steryczna może być dodatkowo połączona ze stabilizacją elektrostatyczną, wynikającą ze wzajemnego odpychania się jednoimiennie naładowanych warstw adsorpcyjnych. Ten połączony mechanizm stabilizacji nazywa się często stabilizacją elektrosteryczną.

Agregację sterycznie stabilizowanych cząstek koloidalnych można wywołać przez pogorszenie rozpuszczalności zaadsorbowanego polimeru w ośrodku dys-

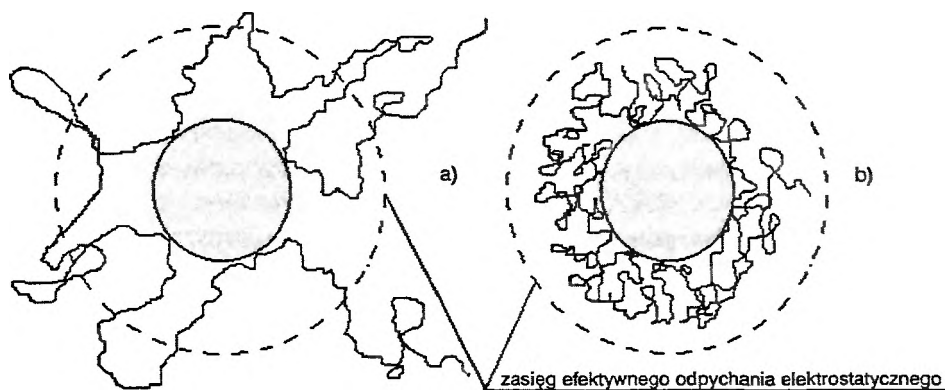
persyjnym, zmieniając temperaturę układu lub skład ośrodka dyspersyjnego przez dodanie np. nierozpuszczalnika [42]. W przypadku suspensji zawdzięczających swoją trwałość wyłącznie oddziaływaniom sterycznym, temperatura (stężenie nierozpuszczalnika) wystąpienia flokulacji odpowiada temperaturze (stężeniu nierozpuszczalnika), przy której rozpoczyna się rozdział fazowy w układzie: stabilizujący polimer – ośrodek dyspersyjny.

Na ogół tylko ułamek całkowitej liczby segmentów zaadsorbowanej makrocząsteczki znajduje się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią adsorbentu. Pozostałe segmenty tworzą pętle i ogony, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 1 [54]. Jeżeli do układu dyspersyjnego doda się stosunkowo niedużą ilość polimeru, niewystarczającą do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek, to jeden łańcuch może adsorbować się jednocześnie na dwu lub więcej cząstkach koloidalnych tworząc między nimi mostki polimerowe. Tworzenie mostków jest możliwe wtedy, gdy długość zaadsorbowanych pętli i ogonów polimerowych jest większa od zasięgu odpychania elektrostatycznego między cząstkami. Powstałe w wyniku mostkowania agregaty łączą się w większe skupiska, które po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów ulegają sedymentacji.



Rys. 1. Wpływ adsorpcji na konformację polimeru: a) izolowany kłębek polimerowy w roztworze, b) zaadsorbowana makrocząsteczka

W chwili przyłączenia do powierzchni konformacja cząsteczki polimeru niewiele różni się od konformacji swobodnej makrocząsteczki. Dopiero adsorpcja kolejnych segmentów prowadzi do jej deformacji i rozprzestrzenienia na powierzchni. Szybkość dochodzenia zaadsorbowanego polimeru do stanu równowagi zależy od wielu czynników i na ogół przebiega bardzo powoli. Proces ten może trwać tygodniami, miesiącami lub nawet dłużej [55]. Świeżo zaadsorbowany polimer jest na ogół efektywniejszym flokulantem, gdyż w porównaniu z konformacją równowagową segmenty sięgają dalej od powierzchni, jak pokazano to schematycznie na rys. 2, zwiększając prawdopodobieństwo utworzenia mostków. W praktyce najczęściej mamy do czynienia właśnie z flokulacją nierównowagową [56–58], tj. jednoczesnym przebiegiem procesów tworzenia mostków polimerowych i rekonformacji zaadsorbowanych makrocząsteczek.



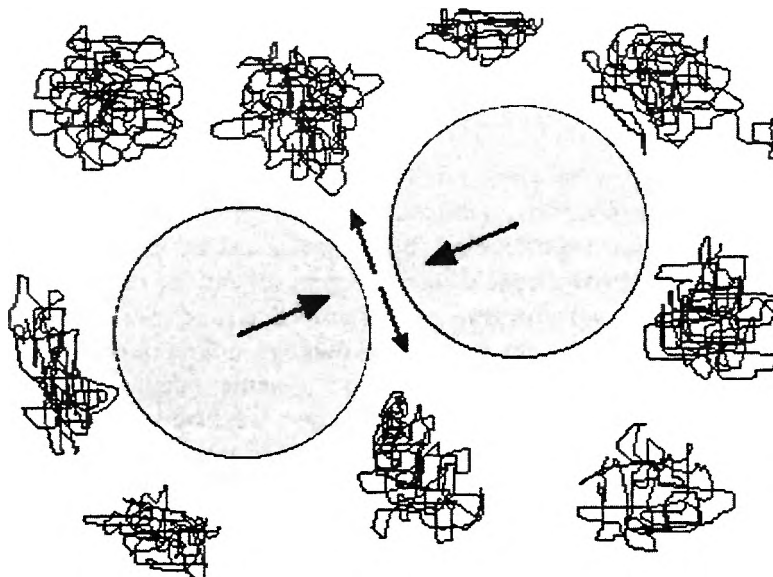
Rys. 2. Struktura łańcucha polimerowego na cząstce koloidalnej: a) bezpośrednio po przyłączeniu, b) po rekonformacji

Gdy flokulant jest polielektrolitem, którego cząsteczki mają ładunek elektryczny o znaku przeciwnym do ładunku powierzchni cząstek, głównym mechanizmem destabilizacji suspensji może być neutralizacja ładunku. Silnie naładowane makrocząsteczki będą ulegać dużemu rozprzestrzenieniu na powierzchni cząstek, tworząc warstwy adsorpcyjne o małej grubości. Jeżeli ilość dodanego polielektrolitu będzie niewystarczająca do całkowitego pokrycia cząstek, to na ich powierzchni utworzy się mozaika dodatnio i ujemnie naładowanych obszarów. Przyciąganie elektrostatyczne „łat” o przeciwnych ładunkach, znajdujących się na sąsiednich cząstkach, prowadzi do nieodwracalnej agregacji zwanej flokulacją mozaikową (ang. *electrostatic mosaic (patch) flocculation*) [59]. Proces flokulacji przebiegający zgodnie z tym mechanizmem zachodzi najczęściej wtedy, gdy flokulantem jest polielektrolit o stosunkowo małej masie molowej [27]. Jeżeli ilość dodanego polielektrolitu jest na tyle duża, że w wyniku jego adsorpcji dochodzi do prawie całkowitego zobojętnienia ładunku elektrostatycznego cząstek, to destabilizacja może być wynikiem oddziaływań van der Waalsa; odpychanie steryczne wytworzone przez cienkie warstwy adsorpcyjne jest niewystarczające do ochrony suspensji przed koagulacją.

## 2.2. POLIMERY NIE ULEGAJĄCE ADSORPCJI

Polimer, który nie ulega adsorpcji na powierzchni cząstek, może również w istotny sposób wpływać na trwałość agregacyjną dyspersji koloidalnych [42]. Przyczyną braku adsorpcji polimeru może być np. zbyt duże powinowactwo cząsteczek fazy rozpraszającej do powierzchni cząstek koloidalnych lub też całkowite pokrycie cząstek cząsteczkami surfaktantu albo innego, silnie oddziaływającego z powierzchnią polimeru. Jeżeli w układzie zawierającym niezaadsorbowany polimer cząstki koloidalne zbliżą się, wskutek ruchów termicznych, na odległość mniejszą od średnicy kłęбка polimerowego, to stężenia polimeru

w przestrzeni pomiędzy cząstkami i w obszarze zewnętrznym nie będą jednakowe (ze względu na nieobecność segmentów polimerowych w pierwszym z obszarów). W ten sposób powstanie niezrównoważone ciśnienie osmotyczne, które spowoduje łączenie się cząstek, jak pokazano schematycznie na rys. 3. Takie obniżenie stabilności układu dyspersyjnego, wywołane przez nieadsorbujący się polimer, można nazywać flokulacją deplecyjną [6] (ang. *depletion flocculation*). W pewnych warunkach polimer nie ulegający adsorpcji może również zwiększać trwałość suspensji [60, 61] i można wtedy mówić, przez analogię, o stabilizacji deplecyjnej (ang. *depletion stabilization*).



Rys. 3. Schemat flokulacji deplecyjnej

Jak z tego wynika, mechanizmy procesów stabilizacji i flokulacji, wywołanych przez adsorbujące się polimery różnią się zasadniczo od tych, które są spowodowane jedynie obecnością makrocząsteczek w ośrodku dyspersyjnym. W dalszej części pracy ograniczymy się do omówienia zjawisk wywołanych przez polimery ulegające adsorpcji na powierzchni cząstek koloidalnych.

### 3. NANOCZĄSTKI I POLIMERY O BARDZO DŁUGICH ŁAŃCUCHACH

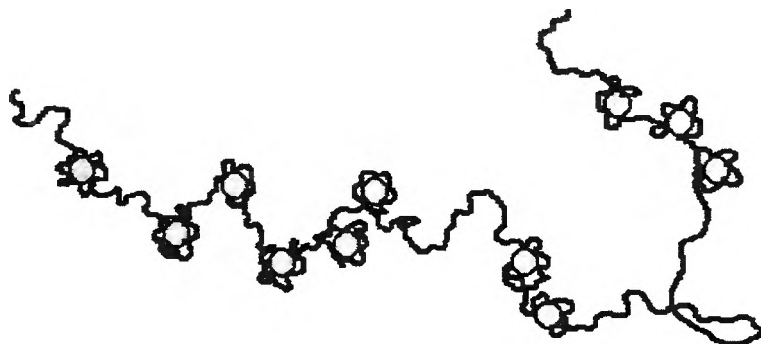
#### 3.1. ADSORPCJA

O przebiegu procesów stabilizacji i flokulacji decyduje w głównej mierze wielkość adsorpcji polimeru oraz jego konformacja na powierzchni cząstek. Po raz pierwszy badania nad wpływem wielkości cząstek lub inaczej – promienia

krzywizny powierzchni – na adsorpcję polimeru przeprowadzili Garvey i wsp. [62]. Zaobserwowaną zależność między wielkością cząstek lateksów polistyrenowych i grubością warstwy zaadsorbowanego poli(alkoholu winylowego) autorzy przypisali czynnikowi geometrycznemu. Opierając się na wynikach swoich wcześniejszych badań przyjęli, że objętość zajmowana przez zaadsorbowane makrocząsteczki jest stała, a jedynie dostęp segmentów polimeru do obszarów przylegających do powierzchni jest tym łatwiejszy, im mniejsze są cząstki. Wzrost stężenia segmentów polimerowych w rejonach przypowierzchniowych pociąga za sobą zmniejszenie grubości warstw adsorpcyjnych. Późniejsze badania doświadczalne wykazały jednak, że koncepcja Garveya i wsp. stanowi zbyt duże uproszczenie zagadnienia. Baker i wsp. [63] stwierdzili np., że hydrodynamiczna grubość warstwy adsorpcyjnej utworzonej z poli(tlenku etylenu) (PTE) rośnie szybciej wraz z promieniem cząstek, niż wynikałoby to z czysto geometrycznych rozważań, co według autorów świadczyło o stopniowych zmianach strukturalnych wywołanych zmianami krzywizny powierzchni. Podobną tendencję znaleziono dla adsorpcji kopolimeru blokowego typu ABA (A = PTE, B = poli(tlenek propylenu)), o nazwie handlowej Pluronic, na cząstkach lateksu polistyrenowego [64]. Z kolei Singh i wsp. [65] zaobserwowali, badając adsorpcję polistyrenu, którego łańcuchy zawierały na jednym z końców grupy funkcyjne odpowiedzialne za oddziaływanie z powierzchnią, że zależność między ilością zaadsorbowanego polimeru a promieniem krzywizny przechodzi przez maksimum, gdy promień cząstki zrównuje się z grubością warstwy adsorpcyjnej. Zaobserwowana zależność jest jakościowo zgodna z wynikami rozważań teoretycznych Ligourea i Leiblera [66]. Natomiast Lee i wsp. [67, 68] stwierdzili, że grubość warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez kopolimery z grupy Pluronic na cząstkach lateksu polistyrenowego o promieniu 305 nm jest mniejsza niż na cząstkach o promieniu 85 nm. Ostatnio Hariharan i wsp. [69] potwierdzili, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów nad adsorpcją polimerów blokowych ulegających agregacji, wpływ promienia krzywizny powierzchni na grubość warstwy adsorpcyjnej, jednocześnie stwierdzając jednak, że obecnie istniejące teorie wyolbrzymiają ten efekt. Z kolei Farinha i wsp. [70], badając bardzo podobne układy, doszli do wniosku, że struktura i grubość warstwy adsorpcyjnej silnie zależy od promienia cząstki. Tak duże rozbieżności w ocenie efektu krzywizny wynikają z faktu, że konformacja zaadsorbowanych makrocząsteczek zależy od bardzo wielu czynników. Np. zupełnie różnych konformacji zaadsorbowanych makrocząsteczek można oczekiwać w wypadku homopolimeru, którego wszystkie segmenty mają jednakowe powinowactwo do powierzchni, i kopolimeru, którego jedne fragmenty mogą być przyciągane do powierzchni, inne zaś od niej odpychane.

Pierwsze rozważania teoretyczne dotyczące adsorpcji polimerów na bardzo małych obiektach dotyczyły najprostszego przypadku, tj. adsorpcji giętkich łańcuchów [71, 72]. Pincus i wsp. [72] zauważyli, że w wypadku gdy rozmiary cząstek są dużo mniejsze od rozmiarów kłębków, tylko część segmentów tworzących łańcuch wystarcza do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek polimerem. Po-

została część łańcucha tworzy długie ogony lub też adsorbuje się na kolejnych cząstkach. Obliczenia trajektorii łańcucha wokół małych cząstek kulistych doprowadziły autorów [72] do wniosku, że w układzie takim powstają agregaty przypominające sznury koralu, pokazane schematycznie na rys. 4. Tworzenie takich „koralowych” struktur zaobserwowali wcześniej Cabane i Duplessix [51] w układzie zawierającym PTE i micelle dodecylosiarczanu sodu w środowisku wodnym.



Rys. 4. Adsorpcja dużej, giętkiej makrocząsteczki na bardzo małych cząstkach koloidalnych

Późniejsze prace teoretyczne [73–76] nad adsorpcją polimerów na bardzo małych obiektach wskazują, że konformacja zaadsorbowanego polimeru zależy od promienia krzywizny cząstki. Istnieje pewien graniczny promień krzywizny, którego wartość zależy od właściwości roztworu polimeru [73] lub energii adsorpcji [74]. Jeśli promień cząstki nie przekracza wartości granicznej, w konformacji łańcucha przyczepionego do cząstki można wyróżnić dwie zasadnicze struktury: warstwę adsorpcyjną, utworzoną przez fragment makrocząsteczki znajdujący się w pobliżu powierzchni cząstki, oraz ogon, stanowiący pozostałą część łańcucha. Warstwa adsorpcyjna ma strukturę zbliżoną do tej, która tworzy się na płaskiej powierzchni. Ponieważ jednak wystąpienie dużej pętli na powierzchni małej cząstki w dobrym dla polimeru rozpuszczalniku jest mało prawdopodobne [73], grubość warstwy adsorpcyjnej jest niewielka w porównaniu ze średnicą kłębka polimeru; jest porównywalna natomiast z promieniem cząstki. Pozostała część łańcucha, stanowiąca ogon, zachowuje się praktycznie jak swobodny kłębek.

W drodze teoretycznych rozważań wykazano, że dla pewnej optymalnej liczby cząstek przyłączonych do pojedynczej liniowej cząsteczki polimeru układ osiąga minimum energii swobodnej [77, 78]. Liczba ta jest funkcją parametrów geometrycznych (liczby i długości segmentów polimeru oraz promienia cząstek) oraz energii oddziaływania segmentów z powierzchnią. Symulacja układu zawierającego liniowe makrocząsteczki oraz cząstki o średnicach porównywalnych z długością segmentu Kuhna badanego polimeru wykazały, że wraz ze wzrostem energii oddziaływań optymalna liczba przyłączonych cząstek początkowo maleje, a następnie rośnie.

Liczba przyłączonych cząstek osiąga wartość optymalną, jeżeli pozwala na to stosunek liczby cząstek do liczby makrocząsteczek obecnych w układzie. W ogólniejszym przypadku liczbę cząstek przypadająca na makrocząsteczkę można opisać zmodyfikowanym rozkładem Poissona [79]. Porównanie wyprowadzonych na tej podstawie izoterm adsorpcji z danymi doświadczalnymi pokazało, że adsorpcja długich łańcuchów na powierzchni małych cząstek zależy przede wszystkim od masy molowej polimeru, jego konformacji w roztworze, wielkości cząstek koloidalnych oraz powinowactwa polimeru do powierzchni.

W ostatnim czasie problemowi wpływu krzywizny powierzchni na adsorpcję polimerów poświęca się coraz więcej uwagi, najczęściej jednak w kontekście adsorpcji na powierzchniach porowatych lub na micelach [80–82]. W dalszej części artykułu ograniczymy się do omówienia tylko tych prac, które dotyczą oddziaływania polimerów z nanocząstkami koloidów fazowych (metatrwałych).

Pierwsze prace doświadczalne poświęcone adsorpcji makrocząsteczek na cząstkach, których rozmiary były mniejsze od rozmiarów kłębków polimerowych, przeprowadzili Van der Beck i Cohen Stuart [83], a nieco później Lafuma i wsp. [84]. Autorzy pierwszej pracy [83], badając hydrodynamiczną grubość warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez PTE o bardzo dużej masie molowej na małych cząstkach krzemionki (ludox), potwierdzili pośrednio teoretyczne przewidywania Pincusa i wsp. [72], że fragmenty łańcucha nie biorące udziału w adsorpcji tworzą długie ogony, sięgające daleko od powierzchni cząstki. Autorzy drugiej pracy [84] badali bardzo podobny układ, jednak przez dobór pH ośrodka dyspersyjnego regulowali również oddziaływanie segmentów polimeru z powierzchnią. Szacując grubość warstwy adsorpcyjnej z pomiarów lepkości doszli do wniosku, że argumenty podane wcześniej przez Garveya i wsp. [62] są niewystarczające do wyjaśnienia wpływu promienia krzywizny na konformację zaadsorbowanego polimeru. Autorzy [84] stwierdzili ponadto, że w przypadku bardzo małych cząstek jedna makrocząsteczka wystarczała do maksymalnego pokrycia powierzchni kilku cząstek jednocześnie.

Konformację zaadsorbowanego PTE o różnych masach molowych na cząstkach koloidalnej krzemionki o różnej wielkości badali także Cosgrove i wsp. [43], stosując metodę małokątowego rozpraszania neutronów oraz  $^1\text{H}$ -jądrowego rezonansu magnetycznego. Na podstawie analizy uzyskanych rezultatów autorzy stwierdzili, że względne rozmiary adsorbentu i adsorbentu mają istotne znaczenie w przebiegu adsorpcji polimeru. Aby pełniej zobrazować procesy zachodzące w układzie, w którym makrocząsteczki są duże w porównaniu z cząstkami koloidalnymi, autorzy przeprowadzili ich symulacje, stosując metodę dynamiki molekularnej. Ze względu na konieczne uproszczenia symulowano adsorpcję jednego lub kilku łańcuchów na pojedynczej cząstce koloidalnej. Rezultaty tych symulacji ponownie jednak wykazały, że w wypadku dużego stopnia pokrycia powierzchni przez polimer tylko część segmentów łańcucha bierze udział w adsorpcji, reszta zaś tworzy długie ogony. W wypadku małego stopnia pokrycia prawdopodobne jest natomiast tworzenie mostków polimerowych.

Zestawione rezultaty wskazują, że istotne szczegóły procesu adsorpcji polimeru na małych cząstkach zależą od ich promienia. Z termodynamicznego punktu widzenia, im mniejszy jest promień cząstki, tym mniejszy jest spadek entropii konformacyjnej zaadsorbowanego łańcucha. Jednocześnie jednak zmniejsza się energia adsorpcji, gdyż zmniejsza się liczba punktów kontaktu łańcucha z powierzchnią. Badając równowagę adsorpcji, von Goeler i Muthukumar [80] wykazali nawet, że może istnieć pewien graniczny promień cząstki, poniżej którego adsorpcja w ogóle nie zachodzi.

### 3.2. AGREGACJA

Całkowite pokrycie powierzchni cząstek polimerem, który dobrze rozpuszcza się w ośrodku dyspersyjnym, chroni je przed agregacją. Jednakże, jak wyliczyli Wijmans i wsp. [45], energia odpychania między dwiema małymi kulistymi cząstkami pokrytymi przez zaadsorbowany polimer jest znacznie mniejsza, niż można by oczekiwać na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla równoważnej płaskiej powierzchni. Polimer zaadsorbowany na zakrzywionej powierzchni ma bowiem, jak sugerują autorzy, większą możliwość wydostania się poza obszar znajdujący się pomiędzy zbliżającymi się cząstkami.

Pierwsze prace doświadczalne, poświęcone badaniu agregacji zachodzącej w układach zawierających nanocząstki i makrocząsteczki, przeprowadzono stosując niejonowe polimery łańcuchowe. Wong i wsp. [85] badali układ PTE – koloidalna krzemionka, Spalla i Cabane [86] natomiast śledzili agregację zachodzącą między poliakryloamidem o bardzo dużej masie molowej i nanocząstkami dwutlenku ceru. W obu wypadkach stwierdzono obecność agregatów powstałych w wyniku adsorpcji pojedynczego łańcucha na kilku cząstkach jednocześnie. Agregaty takie, w celu ich odróżnienia od tworów będących wynikiem dalszej asocjacji, będziemy nazywać – zgodnie z propozycją autorów jednej z powyższych prac [86] – multipletami. Struktura multipletów oraz ich wzajemne oddziaływanie decydowały o statycznych właściwościach suspensji. Układ pozostawał stabilny, jeżeli pokrycie powierzchni cząstek polimerem było całkowite lub gdy zakres odpychania elektrostatycznego pomiędzy multipletami był większy od grubości warstwy adsorpcyjnej. W przeciwnym wypadku tworzenie mostków polimerowych między cząstkami wchodzącymi w skład różnych multipletów (segmenty zewnętrznej części warstwy adsorpcyjnej jednego multipletu adsorbowały się na powierzchni cząstki tylko częściowo pokrytej przez polimer i wchodzącej w skład innego multipletu) prowadziło do makroskopowego rozdziału fazowego na duże flokuly i ośrodek dyspersyjny. Struktura multipletów zależała od stosunku stężeń cząstek i polimeru w układzie, od siły jonowej ośrodka dyspersyjnego oraz od energii adsorpcji. Pierwsze dwa czynniki określały głównie średnią liczbę cząstek przypadającą na multiplet oraz najmniejszą możliwą odległość między nimi. Z kolei energia adsorpcji wpływała na konformację zaad-



sorbowanych makrocząsteczek; silna adsorpcja (układ: krzemionka i PTE [85]) powodowała deformację kłęбка i multiplety przyjmowały wydłużony kształt, zgodnie z przewidywaniami Pincusa [72], podczas gdy struktura multipletów utworzonych przez dwutlenek ceru i poliakryloamid [86] (słaba adsorpcja) była bardzo zbliżona do tej, jaką miały swobodne makrocząsteczki w ośrodku dyspersyjnym.

Agregację w układach zawierających bardzo drobne cząstki koloidalne i polielektrolity o bardzo dużych masach molowych badał Wall ze wsp. [37, 87–90], przy czym makrocząsteczki miały ładunek elektryczny o znaku przeciwnym do ładunku powierzchni cząstek. Na podstawie analizy uzyskanych rezultatów autorzy zaproponowali mechanizm agregacji zachodzącej w takich układach. Zgodnie z tym mechanizmem pierwszy, bardzo szybki, etap polega na przyłączaniu cząstek do przeciwnie naładowanych cząsteczek polielektrolitu. Zachodząca jednocześnie kompensacja ładunku elektrycznego makrocząsteczek powoduje ich kontrakcję. Oba te procesy w układzie amylopektyna – koloidalna krzemionka zachodziły w czasie krótszym niż 1 s [89], a utworzone na tym etapie agregaty zbudowane były z pojedynczych łańcuchów i pewnej liczby cząstek, podobnie jak to było w wypadku polimerów niejonowych. Drugi etap, prowadzący w rezultacie do makroskopowego rozdziału fazowego, jest wolniejszy i zachodzi wskutek oddziaływań elektrostatycznych między cząstkami i makrocząsteczkami należącymi do różnych multipletów. O jego wystąpieniu decyduje stosunek stężeń cząstek i makrocząsteczek. Jeżeli ten stosunek jest zbyt mały, to każda z wprowadzonych do układu cząstek może utworzyć jednocześnie kilka wiązań z łańcuchem, co powoduje całkowite pokrycie powierzchni polimerem i tym samym uniemożliwia dalszą asocjację. W wypadku zbyt dużej liczby wprowadzonych cząstek wszystkie dostępne grupy jonowe cząsteczki polielektrolitu biorą udział w tworzeniu wiązań z powierzchnią już w pierwszym etapie agregacji. Brak wolnych, nie wysyconych grup powoduje, że tworzenie wiązań cząstka–polimer między multipletami nie jest możliwe. Agregację multipletów wskutek oddziaływań van der Waalsa uniemożliwia natomiast odpychanie elektrostatyczne wynikające z faktu, że sumaryczny ładunek przyłączonych cząstek przewyższa ładunek cząsteczki polielektrolitu.

Flokulujące działanie polielektrolitów w stosunku do nanocząstek zależy od architektury łańcuchów. Stwierdzono np., że stopień agregacji koloidu wpływa na efektywność flokulacji spowodowanej przez liniowe cząsteczki, ale nie zaobserwowano takiego efektu w wypadku polielektrolitu o łańcuchach rozgałęzionych [37]. Jako przyczynę różnego zachowania się obu polimerów podano znacznie większą wrażliwość konformacji liniowych makrocząsteczek na rozmieszczenie ładunków elektrycznych na cząsteczce. Zaobserwowano ponadto, że zależności między wydajnością flokulacji a stężeniem elektrolitu mają nieco inny charakter dla obu rodzajów cząsteczek. W wypadku polimerów rozgałęzionych wzrost siły jonowej zwiększa, zgodnie z oczekiwaniami, zarówno wydajność flokulacji, jak i zakres względnych stężeń cząstek i polimeru, przy których ona zachodzi.

Zdolność liniowego polimeru do flokulowania nanocząstek maleje natomiast, gdy stężenie elektrolitu przekroczy pewną wartość. Autorzy [37] sądzą, że jest to wynikiem zwartej konformacji przyjmowanej przez giętkie makrocząsteczki w ośrodkach o dużej sile jonowej, ograniczającej liczbę cząstek, które mogą zostać przyłączone.

Wzajemne oddziaływania między cząstkami, wchodzącymi w skład multipletu, także wpływają na konformację cząsteczek polimeru [37, 90].

Początkowy etap formowania się agregatów w wyniku odwracalnej adsorpcji długich łańcuchów na drobnych cząstkach koloidalnych badali, przy użyciu metody skalowania, Aubouy i Raphaël [73]. Wykazali, że kłębki polimerowe mogą przyjąć jedną z charakterystycznych struktur w zależności od relacji między wielkością cząstki i liczbą segmentów łańcucha. Stwierdzono, że dwa ważne parametry opisujące właściwości agregatów, mianowicie ilość zaadsorbowanego polimeru i grubość warstwy adsorpcyjnej, zależą od długości łańcucha i promienia krzywizny cząstki. Zależności te mają odmienny charakter dla każdej z analizowanych struktur.

Wiele informacji o przebiegu tak złożonych procesów, jakich przykładem jest flokulacja polimerowa, można uzyskać na podstawie symulacji komputerowych. Badania takie, dotyczące agregacji między bardzo długimi, elektrycznie obojętymi makrocząsteczkami a drobnymi, kulistymi cząstkami koloidalnymi, przeprowadzili Stoll i wsp. [91–93]. Autorzy badali zarówno kinetykę flokulacji, jak i strukturę powstających agregatów. Symulacje przeprowadzono zakładając różne (1) stosunki stężeń cząstek i polimeru, (2) początkowe konformacje makrocząsteczek, (3) prawdopodobieństwa wystąpienia oddziaływań cząstka–cząstka, cząstka–polimer oraz polimer–polimer, a także (4) liczby wymiarów przestrzeni symulacyjnej. Stwierdzono, m.in., że wymiar fraktalny agregatu silnie zależy od początkowej konformacji (giętkości) kłębka polimerowego i różni się od wartości uzyskiwanych dla agregatów cząstek powstających bez udziału polimeru. W wyniku nieodwracalnego przyłączenia cząstek do łańcucha polimerowego powstaje multiplet, którego rekonformacja może przebiegać przez wiele etapów: od początkowo luźnej postaci, przez twory zbliżone kształtem do hantli i sznura koralu, aż do zwartej struktury będącej wynikiem zapadnięcia się multipletu pod wpływem sił van der Waalsa. Ewolucja multipletu zależy od wyjściowej konformacji łańcucha polimeru i może ulec zahamowaniu z wytworzeniem struktur metastabilnych. Szybkości tworzenia multipletów i ich dalszej agregacji silnie zależą od stosunku stężeń cząstek i polimeru oraz od początkowej konformacji makrocząsteczek, przy czym szybkości obu procesów różnią się znacznie. Proces łączenia się multipletów przebiega znacznie wolniej. Mimo dużych różnic między mechanizmem tego procesu a mechanizmem prostej koagulacji równania opisujące kinetykę koagulacji można wykorzystać do opisu agregacji multipletów.

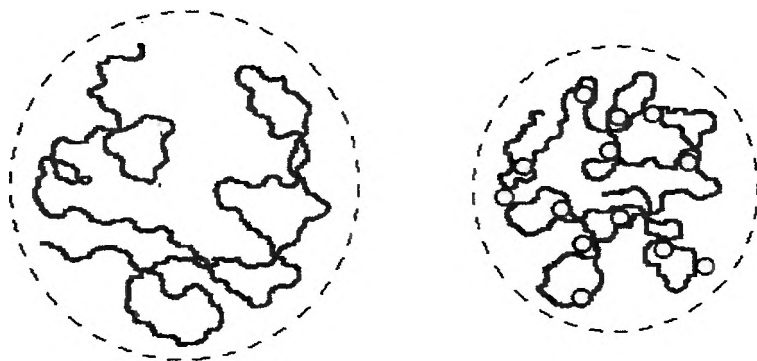
Stabilność układu powstałego przez wprowadzenie drobnych cząstek koloidalnych do roztworu polimeru zależy od stosunku stężeń cząstek i związku wielkocząsteczkowego. Zakładając, że liczba cząstek zawartych w multiplocie jest

przypadkowa, oraz że sedymentacji ulegają multiplety zawierające określoną ich liczbę, skonstruowano prosty model odwracalnej flokulacji pozwalający przewidywać stabilność układu koloidalnego na podstawie początkowego stężenia suspensji i roztworu polimeru [94]. Model ten rozwinęto, badając metodami symulacji komputerowej dyfuzję i nieodwracalne przyłączanie cząstek do makrocząsteczek. Uzyskano w ten sposób rozkłady cząstek w multiplecie oraz wydajności flokulacji układu przez polimer. Wykazano, że zależą one od efektywności zderzeń cząstek z makrocząsteczkami oraz od sposobu zmieszania roztworów [95]. Hsu i Lin [96] opracowali również model pozwalający wyznaczyć wydajność flokulacji przy założeniu odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji polimeru.

Stabilność układów koloidalnych zawierających multiplety można mierzyć położeniem równowagi sedymentacji i dyfuzji tych multipletów. Równowaga ta ulega przesunięciu, gdy zmienia się długość nici polimerowej łączącej cząstki w multiplet, na skutek ograniczenia zdolności cząstek do wykonywania ruchów Browna [97]. Wykorzystując prosty model multipletu (w którym cząstki przyjmują położenia opisane zmodyfikowanym rozkładem Gaussa [98]) wykazano, że stabilność układu jest funkcją długości łańcucha oraz wielkości i liczby zawartych w nim cząstek koloidalnych. Zmiana liczby przyłączonych cząstek, a także zmiana długości łańcucha jest zatem przyczyną przesuwania równowagi sedymentacji. Korzystając z koncepcji sprężystego multipletu rozwinęto modele odwracalnej i nieodwracalnej flokulacji polimerowej i skonfrontowano je z wynikami doświadczalnymi [99].

### 3.3. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE

Wiele informacji o strukturze agregatów tworzących się w wyniku adsorpcji polimerów na cząstkach koloidalnych oraz o ich wzajemnych oddziaływaniach można uzyskać na podstawie badań reologicznych. Zakrojone na dużą skalę badania nad wpływem polimerów na właściwości reologiczne suspensji koloidalnych przeprowadzili Otsubo i wsp. Wyniki ich dotychczasowych prac, których podsumowanie można znaleźć w artykułach [28, 29], pokazują wyraźnie, że struktura agregatów powstałych w wyniku flokulacji zależy od masy molowej polimeru oraz od wielkości cząstek. Ponadto stwierdzono, że tworzenie mostków polimerowych między cząstkami koloidalnymi prowadzi do wystąpienia unikatowych efektów reologicznych, nie spotykanych w wypadku agregacji wywołanej innymi czynnikami, przy czym dwa z nich można zaobserwować wyłącznie w układach zawierających cząstki małe w porównaniu z rozmiarami makrocząsteczek. Pierwszy efekt polega na obniżeniu lepkości roztworu polimeru w wyniku wprowadzenia cząstek koloidalnych. Obniżenie to przypisano zmniejszeniu rozmiaru kłębków pod wpływem zaadsorbowanych cząstek, schematycznie przedstawionemu na rys. 5. Drugi efekt, zaobserwowany w wypadku polimerów wykazujących małe powinowactwo do powierzchni cząstek, polega na występo-



Rys. 5. Zmniejszenie rozmiaru kłębka polimerowego spowodowane adsorpcją bardzo drobnych cząstek koloidalnych

waniu maksimum na krzywych zależności lepkości układu od szybkości ścinania. Obecność tego maksimum Otsubo tłumaczy rozciąganiem kłębków polimerowych, tworzących „mostki” między cząstkami koloidalnymi, zachodzącym wskutek dostarczonej energii ścinania. Mostki te są stosunkowo giętkie, gdyż słabe powinowactwo adsorpcyjne polimeru do cząstek powoduje tylko niewielką kontrakcję kłębków. Zmagazynowana energia sprężysta jest przyczyną wzrostu lepkości układu, zachodzącego jedynie w wąskim przedziale szybkości ścinania.

Właściwości reologiczne układów złożonych z bardzo drobnych cząstek koloidalnych oraz dużych – w porównaniu z nimi – makrocząsteczek badali również Liu i wsp. [100, 101]. W zależności od stężenia polimeru i cząstek stwierdzano wzrost lub obniżenie lepkości pod wpływem przyłożonych naprężeń ścinających; w stężonych suspensjach obserwowano nawet przejścia zol–żel i odwrotnie. Szczególne właściwości mechaniczne tych układów przypisano obecności multipletów, których struktura i wzajemne oddziaływania ulegały zmianom pod wpływem ścinania.

Ostatnio Cabane i wsp. [102] zastosowali metodę małokątowego rozpraszania neutronów do badania wpływu ścinania na zachowanie się struktur utworzonych przez nanocząstki krzemionki i wielkocząsteczkowy PTE. Badane przez nich układy zawierały 30–60% ilości polimeru, potrzebnej do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek. W stanie stacjonarnym suspensje te zawierały multiplety, kształtem przypominające sznury koralu, nie ulegające dalszej agregacji. Pod wpływem ścinania multiplety – „koralu” – ulegały rozciąganiu oraz ustawiały się wzdłuż osi ruchu. Po przekroczeniu krytycznej szybkości ścinania następowała częściowa desorpcja polimeru, która umożliwiała tworzenie połączeń między multipletami (segmenty polimerowe jednego multipletu adsorbowały się na odsłoniętej powierzchni cząstki należącej do innego multipletu). Połączenia między końcami „koralu” są bardziej prawdopodobne ze względu na mniejsze odpychanie elektrostatyczne występujące przy takim ich wzajemnym ustawieniu oraz ze względu na fakt, że właśnie na końcach znajdują się niezaadsorbowane, two-

rzące długie ogony fragmenty makrocząsteczek. Taki sposób agregacji prowadził do powstawania długich, nitkowatych tworów. Przyłożenie jeszcze większych naprężeń ścinających powodowało dalszą agregację, jeżeli dostarczona energia była na tyle duża, że umożliwiała tworzenie trójwymiarowych, usieciowanych struktur. Ten szczególnie, trójstopniowy proces asocjacji zachodzący w układach złożonych z nanocząstek i bardzo długich łańcuchów polimerowych, rozpoczynający się tworzeniem multipletów, które pod wpływem rosnącej szybkości ścinania najpierw łączą się w długie, cienkie agregaty, a następnie tworzą trójwymiarowe struktury, a także łatwość manipulowania właściwościami suspensji przez dobór stężeń polimeru i cząstek lub siły jonowej ośrodka dyspersyjnego, są interesujące ze względu na możliwość wykorzystania właściwości tych układów przy regulacji przepływu ośrodków płynnych.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.M. Gan, K.W. Yeoh, C.H. Chew, L.L. Koh, T.L. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **42**, 225.
- [2] B.A. Bolto, *Prog. Polym. Sci.*, 1995, **20**, 987.
- [3] A. Orzeszko, G. Orzeszko, *Polimery*, 1994, **39**, 315.
- [4] N. Deo, K.A. Natarajan, *Miner. Metall. Process.*, 1999, **16**, 29.
- [5] N.C. Karmaker, S.K. Rath, B.S. Sastry, R.P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **70**, 2619.
- [6] E. Kamińska, R. Wiśniewski, *Polimery*, 1993, **38**, 567.
- [7] R. Janardhan, P.H. Gedam, P.S. Sampathkumaran, *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, **140**, 391.
- [8] J.H. Spinelli, *Adv. Mater.*, 1999, **10**, 1215.
- [9] L. Wagberg, T. Nordqvist, *Nord. Pulp Paper Res.*, 1999, **14**, 247.
- [10] A. Swerin, L. Ödberg, L. Wagberg, *Colloids Surf. A*, 1996, **113**, 25.
- [11] L. Bergstrom, E. Sjostrom, *European Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 2117.
- [12] N.S. Bell, L.W. Wang, W.M. Sigmund, F. Aldinger, *Z. Metall.*, 1999, **90**, 388.
- [13] J.A. Koltay, D.L. Feke, *Compos. Pt. A – Appl. Sci. Manuf.*, 1999, **30**, 231.
- [14] I.Y. Kholkin, V.V. Viglazov, V.B. Kind, H.D. Mettee, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1999, **82**, 135.
- [15] E. Dickinson, *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 305.
- [16] L. Crees, E. Senogles, E. Whayman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **42**, 837.
- [17] D. Miller, E.M. Wiener, A. Turowski, C. Thuning, H. Hoffmann, *Colloids Surf. A*, 1999, **152**, 155.
- [18] R. Duro, C. Souto, J.L. Gomez-Amoza, R. Martinez-Pacheco, A. Concheiro, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 1999, **25**, 817.
- [19] K. Henriksen, L. Berthelsen, R. Matzen, *J. Agr. Eng. Res.*, 1998, **69**, 115.
- [20] D.A. Laird, *Soil Sci.*, 1997, **162**, 826.
- [21] C. Schmidt, R. Bodmeier, *J. Control. Release*, 1999, **57**, 115.
- [22] V.P. Torchilin, *Immobilized Enzymes in Medicine*, Springer-Verlag, Berlin 1991.
- [23] H.K. Ha, J.H. Shin, S.E. Rha, Y.S. Lee, K.B. Park, M.G. Lee, P.N. Kim, Y.H. Auh, *Radio-logy*, 1999, **211**, 197.
- [24] M. Kawaguchi, A. Takahashi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1992, **37**, 219.
- [25] G.J. Fleer, J.M.H.M. Scheutjens, [w:] *Coagulation and Flocculation. Theory and Applications*, B. Dobiáš (red.), Marcel Dekker, Inc., New York–Basel–Hong Kong 1993.

- [26] P. Luckham, *Curr. Op. Colloid Interface Sci.*, 1996, **1**, 39.
- [27] M.B. Hocking, K.A. Klimchuk, S. Lowen, *J. Macromolec. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **C39**, 177.
- [28] Y. Otsubo, *Heterogen. Chem. Rev.*, 1996, **3**, 327.
- [29] Y. Otsubo, *Curr. Topics Colloid Interface Sci.*, 1997 **1**, 1.
- [30] Y. Adachi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1995, **56**, 1.
- [31] X. Yu, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **178**, 770.
- [32] M.A.C. Stuart, G.J. Fleer, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1996, **26**, 463.
- [33] E. Makarewicz, *Polimery*, 1996, **41**, 290.
- [34] G. Gdaniec, B. Matuszewska, W. Wójciak, *Wiad. Chem.*, 1976, **30**, 607.
- [35] B. Matuszewska, G. Gdaniec, W. Wójciak, *Wiad. Chem.*, 1977, **31**, 451.
- [36] F. Lafuma, *Polimery*, 1998, **43**, 104.
- [37] A. Larsson, C. Walldal, S. Wall, *Colloids Surf. A*, 1999, **159**, 65.
- [38] H.W. Walker, S.B. Grant, *Langmuir*, 1996, **12**, 3151.
- [39] M. Holmberg, R. Wigren, R. Erlandsson, P.M. Claesson, *Colloids Surf. A*, 1997, **129–130**, 175.
- [40] J. Meadows, P.A. Williams, M.J. Garvey, R. Harrop, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **148**, 160.
- [41] G. Durand-Piana, F. Lafuma, R. Audebert, *ibid.*, 1987, **119**, 474.
- [42] D.H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, Orlando 1983.
- [43] T. Cosgrove, P.C. Griffiths, P.M. Lloyd, *Langmuir*, 1995, **11**, 1457.
- [44] K. Furusawa, Z. Shou, N. Nagahashi, *Colloid Polym. Sci.*, 1992, **270**, 212.
- [45] C.M. Wijmans, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, *Langmuir*, 1994, **10**, 4514.
- [46] J. Buffle, K. Wilkinson, S. Stoll, M. Filella, J. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2887.
- [47] K. Wilkinson, E. Balnois, G.G. Leppard, J. Buffle, *Colloids Surf. A*, 1999, **155**, 287.
- [48] K. Andersson, H. Larsson, *Nord Cellulosa*, 1984, **1**, 55.
- [49] R.R. Netz, J.-F. Joanny, *Macromolecules*, 1999, **32**, 9026.
- [50] L. Piculell, K. Bregfeldt, S. Gerdes, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 3675.
- [51] B. Cabane, R. Duplessix, *J. Phys. (France)*, 1982, **43**, 1521.
- [52] S.K. Friedlander, H.D. Jang, K.H. Ryu, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 173.
- [53] P.G. de Gennes, *Croat. Chem. Acta*, 1998, **71**, 833.
- [54] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. II, Academic Press, London–San Diego–New York–Boston–Sydney–Tokyo–Toronto 1995.
- [55] T.G.M. van de Ven, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, **48**, 121.
- [56] E.G.M. Pelssers, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, *Colloids Surfaces*, 1989, **38**, 15.
- [57] J. Gregory, *ibid.*, 1988, **31**, 231.
- [58] T. Matsumoto, Y. Adachi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **204**, 328.
- [59] N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, *Colloids Surf. A*, 1996, **117**, 77.
- [60] R.I. Feigin, D.H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **74**, 567.
- [61] R.I. Feigin, D.H. Napper, *ibid.*, 1980, **75**, 525.
- [62] J.M. Garvey, T.F. Tadros, B. Vincent, *ibid.*, 1976, **55**, 440.
- [63] J.A. Baker, R.A. Pearson, J.C. Berg, *Langmuir*, 1989, **5**, 339.
- [64] J. Li, K.D. Caldwell, N. Rapoport, *ibid.*, 1994, **10**, 4475.
- [65] N. Singh, A. Karim, F.S. Bates, M. Tirrell, K. Furusawa, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2586.
- [66] C. Ligoure, L. Leibler, *ibid.*, 1990, **23**, 5044.
- [67] J. Lee, P.A. Martic, J.S. Tan, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **131**, 252.
- [68] J. Lee, P.A. Martic, J.S. Tan, *ibid.*, 1990, **136**, 415.
- [69] R. Hariharan, C. Biver, J. Mays, W.B. Russel, *Macromolecules*, 1998, **31**, 7506.
- [70] J.P.S. Farinha, J.M.R. d'Oliveira, J.M.G. Martinho, R. Xu, M.A. Winnik, *Langmuir*, 1998, **14**, 2291.
- [71] S. Alexander, *J. Phys. (France)*, 1977, **38**, 977.

- [72] P.A. Pincus, C.J. Sandroff, T.A. Witten, *ibid.*, 1984, **45**, 725.
- [73] M. Aubouy, E. Raphaël, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4357.
- [74] C.M. Marques, J.F. Joanny, *J. Phys. (France)*, 1988, **49**, 1103.
- [75] T.M. Birshtein, O.V. Borisov, *Polymer*, 1991, **32**, 916.
- [76] C.M. Wijnmans, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, *Langmuir*, 1994, **10**, 1331.
- [77] E.M. Rozhkov, P.G. Khalatur, *Kolloid. Zh.*, 1996, **58**, 823.
- [78] L.H. Zherenkova, D.A. Mologin, P.G. Khalatur, A.R. Khokholov, *Colloid Polym. Sci.*, 1998, **276**, 753-768.
- [79] W. Nowicki, G. Nowicka, *ibid.*, 1995, **273**, 473.
- [80] F. von Goeler, M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7796.
- [81] S. Jorge, A. Rey, *ibid.*, 1997, **106**, 5720.
- [82] R.P. Sear, *J. Phys.: Condes. Matter.*, 1998, **10**, 1677.
- [83] G.P. Van der Beek, M.A. Cohen Stuart, *J. Phys. (France)*, 1988, **49**, 1449.
- [84] F. Lafuma, K. Wong, B. Cabane, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **143**, 9.
- [85] K. Wong, P. Lixon, F. Lafuma, P. Lindner, O. Aguerre Charriol, B. Cabane, *ibid.*, 1992, **153**, 55.
- [86] O. Spalla, B. Cabane, *Colloid Polym. Sci.*, 1993, **271**, 357.
- [87] S. Wall, P. Samuelsson, G. Degerman, P. Skoglund, A. Samuelsson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **151**, 178.
- [88] D. Biddle, C. Walldal, S. Wall, *Colloids Surf. A*, 1996, **118**, 89.
- [89] A. Larsson, S. Wall, *ibid.*, 1998, **139**, 259.
- [90] A. Dahlberg, A. Larsson, B. Åkerman, S. Wall, *Colloid Polym. Sci.*, 1999, **277**, 436.
- [91] S. Stoll, J. Buffle, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **180**, 548.
- [92] S. Stoll, J. Buffle, *ibid.*, 1998, **205**, 290.
- [93] P. Chodanowski, S. Stoll, *Colloid Polym. Sci.*, 2000, **278**, 406.
- [94] A. Molski, W. Nowicki, *ibid.*, 1989, **267**, 506.
- [95] W. Nowicki, G. Nowicka, *ibid.*, 1995, **273**, 298.
- [96] J.-P. Hsu, D.-P. Lin, *ibid.*, 1996, **274**, 172.
- [97] W. Nowicki, G. Nowicka, *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 1248.
- [98] W. Nowicki, G. Nowicka, *Colloid Polym. Sci.*, 1999, **277**, 469.
- [99] W. Nowicki, G. Nowicka, *Polish. J. Chem.*, 1998, **72**, 1076.
- [100] S.F. Liu, F. Lafuma, R. Audebert, *Colloid Polym. Sci.*, 1994, **272**, 196.
- [101] S.F. Liu, V. Legrand, M. Gourmand, F. Lafuma, R. Audebert, *Colloids Surf. A*, 1996, **111**, 139.
- [102] B. Cabane, K. Wong, P. Lindner, F. Lafuma, *J. Rheol.*, 1997, **41**, 531.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 października 2000

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



## DYSKUSJE I POLEMIKI

### Ludwik Tomiałojć

**Ludwik Tomiałojć** urodził się w 1939 r., w latach 1956–1961 studiował biologię na uniwersytetach w Toruniu i Wrocławiu. Na Uniwersytecie Wrocławskim doktoryzował się w 1968 r., habilitował w 1979. był profesorem nadzwyczajnym od 1987 r. i zwyczajnym od 1994 r. Zainteresowania naukowe: fauna ptaków Polski i Europy, mechanizmy regulujące liczebność populacji zwierzęcych, ekologia środowisk naturalnych i antropogenicznych. Od 20 lat intensywnie działa społecznie na polu ochrony przyrody. Wykłada na kierunkach ochrona środowiska i biologia. W celach naukowych odwiedził 44 kraje. Jest autorem lub współautorem 170 publikacji, w tym 11 książek.

### HISTERIA WOKÓŁ EKOLOGII

(odpowiedź prof. P. Mastalerzowi)

Raporty przygotowywane sukcesywnie dla Klubu Rzymskiego, dla różnych agend ONZ i dla Szczytu Ziemi w Rio de Janeiro przedstawiły nie tylko dzisiejszy stan świata, ale i oparte na symulacjach prognozy jego możliwej ewolucji gospodarczo-społeczno-ekologicznej. Wyniki tych ocen według jednych, jak np. P. Harrisona [1] i autorów raportów dla Klubu Rzymskiego, zmuszają do szeroko zakrojonych przeciwdziałań, gdy inni wciąż liczą, że „z boską pomocą jakoś to będzie” (inaczej Kismet). Gdzieś pomiędzy tak rozdartą opinią publiczną jest miejsce dla starającej się o obiektywność oficjalnej nauki. O obiektywność tę jednak coraz trudniej, wobec narastającego napięcia między innymi przeciwstawnymi grupami: gremiami gospodarczymi zainteresowanymi maksymalizacją zysków a środowiskami wyznającymi biocentryczny system wartości, propagującymi pewną formę ascezy konsumpcyjnej, której celem ostatecznym jest zachowanie jak najwięcej z różnorodności życia na naszej planecie, tak biologicznej, jak i kulturowej. Zderzenie orientacji merkantylnej z idealistyczną nie może być łagodne i po obu stronach w trakcie walki pojawiać się mogą argumenty naciągane, przejawskrawione. Tym bardziej, że spór jest wyraźnie podsycany w środkach przekazu przez dzisiejszych „kapłanów informacji” – dziennikarzy i reporterów – nie dopuszczających już do publicznego zabierania głosu strony umiarkowanej, tj. samych badaczy. Środki przekazu mogą nawet czerpać korzyści z zaogniania spo-

ru, bo wtedy mają czym epatować czytelników. Tak to niedouczeni przyrodniczo dziennikarze i reporterzy zmonopolizowali niemal całkowicie popularyzowanie i publiczne ocenianie wydarzeń naukowych.

Na takim tle rozwijać się zaczęła [2] zarówno **histeria proekologiczna** ekstremy młodzieżowej, jak i równie niewyważona **histeria antyekologiczna**, często w wykonaniu wysoko w hierarchii społecznej postawionych osób, zwykle ludzi w starszym wieku, po których można by się jednak spodziewać trochę większej wyrozumiałości dla radykalizmu młodych.

Zauważmy zatem najpierw, że niewątpliwie ważny, ale grożący ponownym uśpieniem świadomości ekologicznej społeczeństwa, artykuł prof. P. Mastalerza w „Wiadomościach Chemicznych” (nr 3–4, 2000) oraz zbliżona (podobno) treścią Jego książka, są polemikami w znacznym stopniu z publikacjami gazetowymi, często napisanymi przez osoby nie będące ani naukowcami, ani członkami organizacji ekologicznych. Tylko śladowo znajdujemy w Jego artykule polemikę z artykułami ogłaszanymi przez profesjonalnych ekologów. Jest moim obowiązkiem poinformować Czytelnika-chemika, że w popularnych publikacjach, w prasie i telewizji, aż roi się od błędów również w zakresie informacji *stricte* biologicznej. Znamy dziesiątki żenujących wpadek naszych dziennikarskich monopolistów od informacji o ekologii i środowisku. Co więcej, ani „Wprost”, ani „Rzeczpospolita”, ani „Gazeta Wyborcza” nie mają zwyczaju drukowania potem sprostowań. Dlaczego? Bo i dla redaktorów naczelnych wiedza przyrodnicza, zarówno chemiczna, jak i biologiczna, jest przecież tak mało ważna! Ta polska pogarda dla prawdy naukowej nie jest więc demonstrowana wybiórczo tylko przeciw chemii i przemysłowi chemicznemu.

Z artykułu prof. P. Mastalerza dowiedziałem się o wielu sprostowaniach szczegółowych, o lapsusach nagminnie zdarzających się nie-chemikom. Za tę twórczą część jestem Autorowi wdzięczny oraz obiecuję sprostowania te propagować w moich wykładach i wprowadzić do pisanego właśnie podręcznika ochrony przyrody. Mimo tej zgodności między nami w oburzeniu na dzisiejszy stan rzeczy w informowaniu o nauce, dalsza część mojej wypowiedzi będzie jednak krytyczną polemiką. Odpowiedź tę napisałem z pozycji wieloletniego badacza ekologii zwierząt, wykładowcy na kierunku ochrona środowiska, a także wieloletniego współpracownika „ekowojowników”. Niestety, ogólną wymowę obu publikacji prof. P. Mastalerza zmuszony jestem uznać za szkodliwą. Artykuł w „Wiadomościach Chemicznych” jest moim zdaniem nierzetelny, sprzeczny z obiektywizmem wymaganym od pracownika naukowego. Wydaje się, że został on przygotowany wg ironicznej oceny J.S. Leca „Wielu się mistrzami stało, jak mówić prawdę niecałą”. Zastanawiające jest i to, że publikacje te pojawiają się w czasie, kiedy w Polsce akurat narasta fala „kontrewolucji ekologicznej” podjęta przez zniecierpliwione niepokornością ekologów rzesze bardzo konserwatywnych i przyrodniczo niedouczonej urzędników przywykłych do dyrygowania zamiast do służenia ludziom. Ich sprzymierzeńcami są żądne coraz większych pieniędzy i wpływów kręgi gospodarcze, chcące maksymalnie wykorzystać za-

soby przyrody, zanim poddamy się ograniczającemu prawodawstwu Unii Europejskiej. Napisanie tak nieobiektywnego, miejscami wręcz podjudzającego, opracowania jest jakby wykonaniem na zamówienie ciosem w największą ideę XX wieku – „ekologizm”. Ogłoszenie zaś takiego tekstu przez poważne pismo naukowe bez uprzedniej recenzji profesjonalnego ekologa i bardziej obiektywnego chemika jest świadectwem powstania w nauce hermetycznych „gett specjalizacyjnych”, które oby zanikły jak najszybciej.

Szczególnie w naukowym czasopiśmie razi już samo słownictwo, nie zachowujące cienia szacunku dla ludzi o innych poglądach. Zaczniemy od obu tytułów. Od ludzi wykształconych można by oczekiwać wiedzy, iż słowo „kłamstwo” oznacza **świadome** rozpowszechnianie nieprawdy. W przypadku co najmniej 90% cytowanych przykładów Autor nie przedstawia jednak dowodów na to, że krytykowane wypowiedzi zawierały zafałszowania świadome. Jestem pewien, że w znacznej większości przypadków ich autorzy zostali zmyleni albo poprzez niedokładne zrozumienie sprawy, albo niedokładne jej zapamiętanie, albo przez bezkrytyczne zawierzenie komuś innemu (właśnie dziennikarskim artykułom).

Co zatem przeszkodziło osobom doświadczonej, uczonemu i redaktorom, w wykazaniu większej rozwagi? Odpowiem językiem psychologii ewolucyjnej: przeszkodziło temu ewolucyjne dziedzictwo grupy naczelników (*Primates*), które wyposażyło nas w odruchową skłonność do apriorycznego dzielenia świata na „dobrych nas” i „podłych ich”. Wcześniej John Steinbeck ujął to słowami: „All people are moral only their neighbours are not”. Dziś wiemy, że skłonność do biało-czarnego widzenia świata, a czego pochodnymi są wszelkie rasizmy, nacjonalizmy, wojny religijne lub ideologiczne, odziedziczyliśmy po przodkach jeszcze z etapu wspólnego z szympancami [3, 4]. To w oparciu o ten atawizm dziś lansujących nową wizję świata „zielonych”, tak jak dawniej pierwszych chrześcijan, bezpodstawnie oskarża się o bycie „wrogami ludzi i podpalaczami Rzymu”.

Celem moim nie jest polemizowanie ze szczegółami z zakresu wiedzy chemicznej, które w wielu miejscach zapewne słusznie koryguje prof. Mastalerz. Doceniam np. jasne wyłożenie różnicy między hipotezą liniową a progową w oddziaływaniu trucizn na organizmy żywe. Mniej przekonująca jest jednak już argumentacja o dioksynach i różnych biocydach, której zdają się przeczyć liczne poważnie wyglądające publikacje biologiczne, medyczne i chemiczne, np. [5, 6, 7, 8].

Moim celem jest wykazanie, że uogólnienia, jakie Autor wyprowadza wkraczając na grunt ekologii, medycyny i gospodarki, bywają jeszcze bardziej nieprawdziwe niż to, co krytykuje u ekowojowników. Autor usiłuje bowiem wbrew faktom wmówić Czytelnikowi, jakoby zagrożenie ekologiczne spowodowane przez m.in. niewłaściwe wykorzystanie chemii nie było tak poważne, jak się sądzi. Omówię kilka tego przykładów, a następnie ujawnię zastosowaną technikę dezawuowania ekowojowników jako uczciwych ludzi.

## 1. „Kłamstwa o wymieraniu gatunków”

Autor cytuje wyrwane z kontekstu wypowiedzi, koncentrując uwagę na szczegółach z zakresu intensywności wymierania gatunków. Następnie nie przywołując żadnego autorytetu spośród biologów sam czuje się uprawniony, by stwierdzić kategorycznie: „nie obserwuje się obecnie żadnego bezprecedensowego wymierania gatunków”. Tego rodzaju wywód jest oparty na tym, że podobne rozmiarem (ale nie przyczyną) wymieranie zdarzyło się kilkakrotnie w dawnych epokach geologicznych [9]. Autor wyprowadza z tego jednak zupełnie błędne pociągnięcie „żeby nie malować sytuacji w przesadnie tragicznych barwach, jak to czynią ekowojownicy”.

Niech zatem Czytelnicy-chemicy sami osądzą. Czy tempo wymierania szacowane dziś przez naukowe autorytety na ok. 70 (a może nawet ponad 100) gatunków dziennie, czyli ok. 30 000 gatunków rocznie, czyli 1/3 gatunków świata w ciągu zaledwie dwóch generacji ludzkich, to jeszcze nie tragedia dla różnorodności biologicznej? Przecież każdy taki gatunek to nieco odmienna, a czasem zupełnie niepowtarzalna, „fabryka chemiczna” tracona na zawsze, i to zanim jeszcze jej potencjalna użyteczność dla człowieka została poznana! Takie właśnie liczby podają najpoważniejsi biolodzy i ewolucjoniści. Ich szczegółowe argumenty można przeczytać także po polsku [9, 10]. Nigdy w dziejach żaden gatunek żywy nie spowodował takiej hekatomby, jaką dziś czyni nasz gatunek. I nie jest usprawiedliwieniem ani pociechą to, że przed 225 czy przed 65 mln lat ślepe siły wulkanizmu lub komety Alvarezów także zredukowały różnorodność świata żywego. Bo na odbudowanie się jej potem trzeba było ok. 5 mln lat! Tyle trzeba będzie czekać i tym razem, aż przyroda naprawi skutki naszej zaślepionej arogancji. Czy tak się zachowuje istota rozumna? I gdzie tu kłamstwo, gdzie przesada?

Autor czepiając się niefortunnego słowa („bezprecedensowy”) podważa wbrew faktom jedno z najpoważniejszych zagrożeń wywołanych przez człowieka. To jest dopiero prawdziwe kłamstwo, jeśli uczynił to świadomie!

## 2. „Kłamstwa o toksyczności DDT”

Prostując rzeczywiście często popełniane, ale dość drobne nieścisłości, Autor używa i tutaj słowa „kłamstwo”, czym stwarza u niezorientowanego Czytelnika wrażenie, jakoby DDT spowodowało tylko jakieś tam nieistotne „zmniejszenie populacji niektórych ptaków”. Następnie na s. 288 wygłasza półprawdę twierdząc, że „Nie jest znany ani jeden przypadek śmierci człowieka czy zwierzęcia spowodowany przez DDT”. Komu nie jest znany? Autorowi, czy ludzkości? Przemilcza On tu albo nie rozumie tego, co nazywamy w ekologii mechanizmami dynamiki populacji, oraz najwidoczniej nie uznaje zarodka za człowie-

ka lub zwierzę *in spe*. Nawet nie zabijając dorosłych ptaków, a tylko zarodki, DDT (oraz jego pochodne) jednak spowodowało wymarcie np. sokoła wędrownego w całej niemal Europie i Ameryce Płn. Wystarczy, że ginęły zarodki, aby dorosłe pokolenie sokołów w ciągu paru lat wymarło (dodatkowo zatrutowane przez lindan, aldrinę i dieldrinę używane do zaprawiania ziarna), a nowe się nie narodziło. Tak czy inaczej **jest jednak prawdą**, że podczas „ery DDT” na granicy wymarcia znalazło się wiele gatunków ptaków na kilku kontynentach. Obecnie wielkim kosztem finansowym oraz nakładem czasu i trudu gatunki te rozmnaża się w niewoli i wsiedla z powrotem do przyrody. Ale jeszcze gorsze dla tezy Autora jest to, że **DDT jednak zabija** także dorosłe zwierzęta, nie tylko zarodki i larwy, przynajmniej w grupie płazów [11]. Aby ocenić sprawiedliwie pozytywne i negatywne skutki DDT dla zdrowia ludzkości, należałoby przywołać cały skomplikowany problem ewolucyjnego „wyścigu zbrojeń między ewoluującymi patogenami a wynajdywaniem nowych biocydów” oraz prawdopodobnych przyszłych skutków dzisiejszego nadużywania syntetycznych środków chemicznych, na co nie mam tu miejsca. Rzeczy nie mają się tak prosto, jakbyśmy tego chcieli. To nie ekowojownicy „kłamia”, lecz sama istota rzeczy jest tak bardzo zawiła i mało jeszcze poznana, a z obecnej niewiedzy starają się korzystać ci, którzy chcą zrobić interes, zanim ewentualne negatywne skutki staną się powszechnie znane.

### 3. Problemy z ozonem

Autor chyba celowo przemilcza występowanie ścienienia powłoki ozonowej także nad półkulą północną, a następnie, ignorując wpływ promieniowania UV-B na mieszkańców Australii i Nowej Zelandii nonszalancko konkluduje, że „Nikomu to nie przeszkadza, bo nikt tam nie mieszka...”. Otóż przeszkadza, i to jak najbardziej [7, 8]. Pomijając już problem ludzkich mieszkańców antypodów, tj. zagrożenie rakiem skóry i kataraktą oczu, zostało udowodnione ponad wszelką wątpliwość wielorakie negatywne oddziaływanie tak nasilonego promieniowania na rozliczne organizmy żywe, a nawet na produkcję globalną plonów [12]. Przybliżę dwa przykłady. W amerykańskim stanie Oregon udowodniono, że to nasilone promieniowanie UV-B powoduje, zwłaszcza w wyższych położeniach górskich, zwyrodnienia, potworkowatości i wreszcie śmierć u ponad 80% zarodków płazów [11, 13]. Ścienienie powłoki ozonowej jest dziś oprócz tzw. „kwaśnych deszczów” udowodnioną główną przyczyną wymierania tej ważnej grupy kręgowców.

W laboratorium w Great Smoky Mts w USA mogłem oglądać eksperymenty pokazujące poważną szkodliwość oddziaływania na rośliny i zwierzęta nadmiaru ozonu gromadzącego się w wąwozach i kanionach ulic, a pochodzącego ze spalin samochodowych, por. [7, 8].

#### 4. Problem ocieplenia klimatu

Mylenie życiodajnego efektu cieplarnianego z obecnym podnoszeniem się średniej temperatury spowodowanym wyjątkowo szybkim nasilaniem się tego efektu jest powszechne. Jest to jednak wynik niezrozumienia zjawiska, a nie kierowania się złą wolą. Absurdalne jest oskarżenie Autora, że to wszystko to propaganda ekowojowników. Jest faktem, że istnieją rozbieżne opinie na temat relatywnej roli różnych przyczyn szybkiego podnoszenia się temperatury. Ale zarówno dla gospodarki człowieka, jak i dla przyrody, obecne tempo ocieplania się klimatu niesie niezaprzeczalnie groźne konsekwencje i **jest rzeczą drugorzędną**, czy przyczyny naturalne są tu odpowiedzialne za 70 czy 90% owego wzrostu. Ważne jest to, że trend ten trwa od trzystu lat, a działanie człowieka jest **jednoznacznie addytywne** do działania czynników naturalnych. Jeśli trend ten utrzyma się przez następne dziesięciolecia, to negatywne skutki gospodarcze i przyrodnicze będą katastrofalne. Prawie jedna trzecia ludzi na Ziemi może utracić miejsca do życia, bądź to zatopione przez morza, bądź zamienione w pustynie. Botanicy i zoologowie już obecnie rejestrują w Europie i Ameryce Płn. silne zmiany kierunkowe w rozmieszczeniu, liczebności, fenologii, okresach rozrodu, wędrowości organizmów żywych, zmieniające się w pełnej korelacji z kierunkiem zmian klimatu. Istnieje olbrzymia ilość niepodważalnych na to dowodów. Zmiana klimatu może spowodować konieczność wielkoprzestrzennych wędrówek organizmów za ich „uciekającym” optimum klimatycznym, na przeszkodzie czemu staną różnorakie bariery antropogeniczne. Może to też wywołać niszczącą kraje rozwinięte nową wędrówkę ludów. Ostatecznym skutkiem będzie zaś przyspieszone wymieranie kolejnej wielkiej grupy gatunków.

**W takiej sytuacji rozumniej jest przygotowywać się na najgorsze, m.in. hamując emisje gazów cieplarnianych (także przez sadzenie, a nie wycinanie lasów), niż opierając się na niepełnej znajomości procesów zlekceważyć je i zostać zaskoczonym, bez możliwości obrony.** Jest to zdanie prof. M. Sadowskiego [14], a nie tylko ekowojowników.

Poza tym nie jestem całkowicie przekonany o idealnej obiektywności różnych apeli i oświadczeń najpierw usiłujących w ogóle zaprzeczyć ocieplaniu się klimatu, a kiedy się już tego nie dało dalej utrzymywać, kwestionujących jego częściowo antropogeniczny charakter. Na przesłanym do podpisania i mnie Apelu Heideberskim, mimo nazwisk wielu noblistów, nie znalazłem ani jednego nazwiska biologa lub ekologa, a tylko nazwiska mniej lub bardziej związanych z techniką fizyków, chemików, biochemików i paru lekarzy. Nieco konfrontacyjny język oraz nieprecyzyjne z punktu widzenia biologii pewne sformułowania wzbudziły wtedy moją nieufność. Z kolei Deklaracja Lipska podobno okazała się wręcz oszustwem grupy niejakiego Freda Singera, zdemaskowanym przez Szwedów. Wiele nazwisk pod nią podpisanych było nazwiskami fikcyjnymi! Nie wykluczam więc, że kolejne deklaracje mogą się także okazać manipulacją potęż-

nych *lobbies* przemysłowych, którym nieskoro do zmniejszania zysków tylko dla altruistycznego chronienia przyszłych pokoleń i przyrody.

Jak zatem jest naprawdę z przyczynami ocieplania się klimatu, dopiero zobaczymy. Ale bać się już dziś jest czego [7, 8, 14], i jest czemu zapobiegać w miarę naszych możliwości. Międzynarodowe konferencje w Kioto lub w Hadze są zatem postępowaniem wysoce racjonalnym, szkoda tylko, że tak mało skutecznym.

## 5. Promieniowanie radioaktywne

Doprawdy brakuje słów na określenie niefrasobliwości, z jaką Autor manipuluje tu faktami. To prawda, że czasem mieliśmy do czynienia z prymitywnymi fałszerskimi publikacjami dziennikarskimi i reporterskimi na ten temat, które mogły zmylić niezorientowane osoby, w tym organizacje prośrodowiskowe. Ale to nie jest usprawiedliwienie, aby z kolei przemilczać szkodliwe skutki zdrowotne dla paru milionów ludzi napromieniowanych znacznymi dawkami w wyniku katastrofy w Czarnobylu. Władze Ukrainy oceniły liczbę zgonów na kilka tysięcy, a 15000 zostało dotkniętych chorobą popromienną [8]. 15 grudnia 2000 natomiast, przy okazji zamykania elektrowni czarnobylskiej rząd Ukrainy ogłosił, że na samej Ukrainie negatywne skutki zdrowotne owej katastrofy zostały odnotowane u 1,3 miliona dzieci. Do tego powinno się dodać dane białoruskie. Zakrzewski [7] cytuje zaś inne dane, wg których na skutki Czarnobyla składa się ponad 1000 bezpośrednich obrażeń, ok. 100 000 przypadków śmierci z powodu nowotworów oraz ok. 3 mld dolarów strat ekonomicznych. Czyżby Pan Profesor nie słyszał też o problemach z tarczycą, nekających dziesiątki tysięcy kobiet mieszkających w północno-wschodniej Polsce, w tym moich krewnych, albo o tysiącrotnym wzroście częstotliwości raka tarczycy w rejonie czarnobylskim? Nie słyszał o cierpieniach ekonomicznych setek tysięcy dorosłych Białorusinów i Ukraińców wysiedlonych ze swych domów i pozbawionych dorobku całego życia? Nie słyszał o innych awariach reaktorów, np. w 1958 r. pod Świerdłowskiem, w 1979 r. w USA, w 1992 r. w Tomsku, w 1999 r. w Tokaimura w Japonii, albo o skutkach napromieniowania ludzi w rejonie fortu Hanford w USA i w rejonie wsi Muslimowo na Syberii? Czy naprawdę brakuje wyobraźni, by zrozumieć, jak wielkie mogą być wielopokoleniowe skutki zanieczyszczania Ziemi odpadami radioaktywnymi [8, 9]? Nie jest to moja dziedzina wiedzy, dlatego posługuję się tu opiniami innych. To nie ekowojownik, lecz prof. W. Legasow, jeden ze specjalistów badających przyczyny katastrofy w Czarnobylu, który będąc silnie napromieniowany popełnił potem samobójstwo, ostrzegął ludzkość, że zamiast wielkich drapieżników zagrażają nam wielokroć potężniejsze i niemal nieśmiertelne „bestie technologiczne”. A profesor radiochemii [15] tak oto napisał: „Przebywanie w zasięgu działania promieniowania jądrowego oraz każdy kontakt z substancjami promieniotwórczymi jest szkodliwy dla organizmów żywych, niezależnie od

poziomu tego promieniowania". Z kolei w opracowaniu Włodzimierza Bojarskiego (1994) pt. *Elektrownie atomowe a ekorozwój* naświetlone zostały wręcz cyniczne metody postępowania polskiego *lobby* atomowego. Zastrzegło ono sobie m.in. prawo monopolu w opiniowaniu o zagrożeniach, czyli uznaje tylko swoje ekspertyzy o generowanych przez siebie zagrożeniach! Dlatego to jestem skłonny wierzyć bardziej tym pierwszym ludziom niż pewnemu profesorowi w Państwowej Agencji Atomowej, który w pamiętnych dniach Czarnobyla okłamywał naród, twierdząc, że dawka pochłoniętego przez Polaków promieniowania nie jest większa od promieniowania z ekranu telewizora. Oto mamy dowód na to, że i w przypadku uczonych „punkt widzenia zależy od punktu siedzenia"! Czemu zatem dziwić się ekowojownikom, że czasem są nieufni wobec nauki, której przedstawiciele bywają nierzetelni i stronniczy?

A czyż nie mogą być oni zmyleni choćby tym, że sam prof. P. Mastalerz w r. 1986 w podręczniku chemii organicznej [16] jakże inaczej wypowiadał się o zagrożeniach ze strony obcych substancji chemicznych penetrujących środowisko naturalne?

Teraz kilka słów podsumowania o metodach argumentacji Autora.

**Pierwsza metoda:** jeśli coś nie powoduje **bezpośredniej śmierci** człowieka lub zwierzęcia, to nie jest niebezpieczne i nie usprawiedliwia alarmowania. Takie rozumowanie powtarza się przy dyskusowaniu problemu ołowiu, kadmu, pestycydów, dioksyn, promieniowania radioaktywnego itp. Manipulacja polega na tym, że Autor nie bierze pod uwagę chorób i cierpienia ludzkiego czy zwierzęcego oraz *a priori* wyklucza możliwość skutków ekologicznych i genetycznych, które mogą się ujawnić dopiero za parę pokoleń, tak jak silnie opóźnione było ujawnienie się skutków ubocznych stosowania thalidomidu, DDT, mączki kostnej do karmienia bydła itp.

**Druga metoda:** jeśli nie jest udowodnione ponad wszelką wątpliwość, że jakaś substancja jest szkodliwa dla człowieka lub innych organizmów, to znaczy, że nie jest szkodliwa. Ciekawe, że z taką tezą nie zgadzają się liczni chemicy, lekarze i biolodzy, o czym można się przekonać, czytając książkę dr N.W. Skinder pt. *Chemia a ochrona środowiska* [17] lub inne podręczniki [8, 9].

**Trzecia metoda:** jeśli ktoś głosi cośkolwiek innego, nie pasującego do obrazu świata stworzonego przez Autora, to jest kłamcą. Według takiej klasyfikacji kłamcami są nie tylko Al Gore i „zieloni” z Green Peace, ale także była premier Norwegii pani Brundtland, prezydent George Bush, Sekretarz Generalny ONZ Cofi Annan i wszelkie agendy środowiskowe ONZ, wreszcie większość uczestników Szczytu Ziemi (czyli 183 delegacje rządowe!). Czy to są przedstawiciele „wrogich ludzkości organizacji ekologicznych”? Czy to nie obsesja, Panie Profesorze?

W tym miejscu pozwolę sobie na wyrażenie osobistej opinii. Mimo omyłek, niedostatku wiedzy, czasem nawet pewnej skali irytującego „nawiedzenia”, szanuję jednak naszych ekowojowników. Dlaczego? Dlatego, że w przeważającej



większości są to rzadkie przykłady ludzi ideowych, kierujących się altruizmem, nawet altruizmem ponadgatunkowym. Ludzie tacy są w moim mniemaniu najwyższym przejawem tego, co nazywamy Człowieczeństwem. W świecie cynizmu polityków, ostentacyjnego egoizmu i zachłannej pogoni za pieniądzem „ekolodzy” są jednymi z nielicznych ludzi, którzy pragną zrobić coś dobrego nie dla pieniędzy, a po prostu w imię największej idei – ekologizmu, w jaką wyposażył ludzkość wiek XX. Wierzę, że przyszłość należy do takich właśnie ludzi, gdyż tak naprawdę w skali wieków światem rządzą idee, a nie siła ani pieniądze czy technologie. Pan Profesor zdaje się nie rozumieć też prostej prawdy, że młodzież to ludzie znacznie ubożsi od nas materialnie i mający obiektywne powody do bycia niezadowolonymi z kolejnego „rajskiego” ustroju, jakiego ostatnio doświadczamy. Oni mają prawo do walki o więcej sprawiedliwości, a nawet do nienawidzenia cywilizacji techniki, która to ich, a nie nas, spycha w szeregi bezrobotnych. Oni wiedzą już, że żadna cywilizacja nie może trwać długo, produkując tylko „cukierki” i coraz żarłoczniej oraz coraz bardziej niesprawiedliwie rozdzielając je do konsumowania (prof. B.R. Barber, z Rutgers University, N.J.). Czas po temu, aby zacząć przyjmować i „gorzkie lekarstwa”, m.in. lekarstwa otrzeźwiająca dla nadmiernie konsumpcyjnych umysłów i dla zbyt słabej woli, a proponowane właśnie przez ekologów i ekowojowników.

Otwarcie też wyznam, że podobnie jak ekowojownicy, zawiodłem się na wielu ludziach nauki, w tym wielu biologach. Często są to skrajni egoiści, których jedynym marzeniem jest to, aby egoistycznie wygrać naukowo-sportowy wyścig do nieszczęsnej filadelfijskiej mety. Na ogromne pole najpilniejszej dziś walki o przyszłość świata żywych istot, czyli o zachowanie tak bardzo zagrożonej różnorodności biologicznej naszej planety, wychodzą tylko nieliczni. Całe instytuty biologiczne, stowarzyszenia profesjonalnych przyrodników, ich czasopisma, tchórzliwie milczą nawet w wołających o pomstę sprawach, jak np. obecna manipulacja Ustawą o ochronie przyrody. Ekowojownicy mają prawo nie ufać wielu uczonym.

To głównie pozarządowe organizacje ekologiczne złożone z ideowej garstki profesjonalnych ekologów i z rzesz ekowojowników czuwają nieprzerwanie. Nie raz już wymuszały one łagodzenie szkodliwych skutków środowiskowych nadmiernie gigantycznych lub źle zlokalizowanych inwestycji.

Prof. Mastalerz sugeruje, że ekowojownicy kłamią i straszą, aby zdobyć pieniądze na swoje akcje. Może tak bywa w przypadkach niektórych zinstytucjonalizowanych i nastawionych na siłowe metody walki organizacji zagranicznych. Nie jestem stróżem sumień ludzkich ani nie twierdzę, że żaden ekowojownik nie kłamał i nie kłamie. Ale mogę zapewnić, że dziesiątki polskich ekowojowników, ci, których mam przyjemność znać osobiście, to najbardziej uczciwi i altruistyczni ludzie, jakich spotkałem. Dla mnie jest jednak bardzo znamienne, że krytykując „zielonych” autor krytyki równocześnie nie widzi symetrycznie tego, że znacznie bogatsze od wszystkich ekowojowników świata razem wziętych wielkie *lobbies* przemysłowe tym bardziej mogą przekupywać uczonych. Kupowanie

stronniczych ekspertyz u naukowców nie jest dziś zjawiskiem rzadkim. Nie mogę podzielić naiwnej wiary prof. Mastalerza w nieprzekupność i nieskazitelną uczciwość wszystkich naukowców, tylko dlatego, że to „nasi”. Nie akceptuję bowiem owej prymitywnej spuścizny Naczelných ani w odniesieniu do naukowych specjalizacji, ani w sprawach narodowych, ani rasowych. Co więcej, sam kilkakrotnie zdemaskowałem oszustów w biologii, a w tym samym zeszycie „Wiadomości Chemicznych” (54: 347–353) prof. Ignacy Z. Siemion ujawnił, że i chemia nie jest wolna od takich sytuacji.

Na koniec zacytuję mądre zdanie człowieka nie będącego ekologiem: „Mimo iż wiele osób nie liczy się z opiniami ekologów, wszyscy wiemy, że pomyślna kontynuacja lotu naszego „statku kosmicznego” zależy od stopnia skuteczności działań tych ostatnich” [18]. Również kolejni sekretarze generalni ONZ od U Thanta po Cofi Annana i rzesze ekspertów pracujące dla Klubu Rzymskiego nie kwestionują realności wielu globalnych zagrożeń, które prof. Mastalerz tak łatwo bagatelizuje. Nie pozwólmy zatem uspić naszej czujności panegirycznymi peanami o wyidealizowanym postępie technicznym, bo choć potrzebny, to bywa on zadziwiająco ślepy. Nadmiar czujności nikomu nie zaszkodził, choć istotnie bywa dość kosztowny. Stokroć bardziej kosztowne byłoby jednak zlekceważenie zagrożeń podobnych do tych, które zmiotły już niejedną cywilizację. Tym razem gra się toczy o jedyną cywilizację globalną, a być może i o warunki dalszej ewolucji świata żywego na naszej planecie [1, 9, 10, 14, 19].

Czy aby z powodu pedanterii nie niszczyliśmy zatem przesadnym atakiem naszych dobroczyńców, którzy, jak przystało na surowych przyjaciół, mówią nam w oczy gorzką prawdę, choć – jak każdy – czasem się przy tym myśląc w szczegółach?

Uzupełnione w korekcie:

We „Wprost” ukazyły się artykuły dowodzące, że rzeczywiście skutki katastrofy w Czarnobylu zostały wyolbrzymione. Przyjąłem to do wiadomości. Jednak sposób przedstawienia owych nowych wiadomości był tak daleki od obiektywizmu, że skomentowałem go w nowszej wypowiedzi (AURA 2001, 5: 6–8). Dodam, że agencja PAP AS ogłosiła w „Gazecie Wyborczej” komunikat o 10-krotnym wzroście po Czarnobylu zachorowań na raka tarczycy w północno-wschodniej Polsce.

#### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] P. Harrison, *The Third Revolution: Environment, Population and a Sustainable World*, Tauris and Co., London 1992.
- [2] R. Olaczek, *Histeria proekologiczna i antyekologiczna*, Przyroda Polska 1992.
- [3] M. Ridley, *O pochodzeniu cnoty*, Rebis, Poznań 2000.
- [4] R. Wrangham, D. Peterson, *Demoniczne samce*, PIW, Warszawa 2000.

- [5] A. Grochowalski, J. Lase, *Dioksyny PCDDs – groźne trucizny dla człowieka i środowiska przyrodniczego*, Raport Wydz. Chemii i Technologii Nieorgan., Politechnika Krakowska 1988.
- [6] M. Gumińska (red.), *Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka*, Zakł. Ossolińskich, PAN-Kraków, Komisja Nauk Medycznych. Wrocław-Warszawa-Kraków 1990.
- [7] S.F. Zakrzewski, *Podstawy toksykologii środowiska*, PWN, Warszawa 1997.
- [8] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [9] P. Ward, *Kres ewolucji: Dinozaury, wielkie wymieranie i bioróżnorodność*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1995.
- [10] E.O. Wilson, *Różnorodność życia*, PIW, Warszawa 1999.
- [11] R. Krzyściak-Kosińska, *Co grozi płazom u progu nowego tysiąclecia?*, Wiadomości Ekol. 2000, **46**, 115.
- [12] Anonymus, *Environmental Effects of Ozone Depletion*, 1998 Assessment, UNEP, Nairobi, 1998.
- [13] A.R. Blaustein, *Amphibians in a Bad Light*, Natural History, 1994, **103**, 32.
- [14] M. Sadowski, *Czy grozi nam klimatyczna apokalipsa*, Rzeczpospolita z 9 XI 2000, 4-6.
- [15] S. Wajda, *Oddziaływanie promieniowania jądrowego na organizmy żywe*, Mat. V Wiosennej Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Uniw. Wrocławski, Wrocław 1987.
- [16] P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1986.
- [17] N.W. Skinder, *Chemia a ochrona środowiska*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1998.
- [18] Ch. van Doren, *Historia wiedzy od zarania dziejów do dziś*, Alfa fine, Warszawa 1997.
- [19] D.H. Meadows, D.L. Meadows, J. Randers, *Przekraczanie granic – Globalne załamanie czy bezpieczna przyszłość?*, Centrum Uniwersalizmu, Warszawa 1995.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 grudnia 2000

## Przemysław Mastalerz

**Przemysław Mastalerz** urodził się w 1925 r., w latach 1947–1951 studiował chemię na Uniwersytecie Wrocławskim. Doktorat z biochemii uzyskał w Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN w 1959 r. Habilitował się w zakresie chemii na Politechnice Wrocławskiej w 1967 r. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 1977 r., a od 1991 r. jest na emeryturze. Zainteresowania naukowe: chemia i biochemia kwasów aminoalkanofosfonowych oraz biogenne związki halogenoorganiczne, propagowanie wiedzy ekologicznej.

Wypromował 10 doktorów, z których 3 się habilitowało. Jest autorem 5 podręczników akademickich z dziedziny chemii, 2 monografii książkowych i 5 artykułów przeglądowych oraz ok. 100 oryginalnych prac naukowych. W roku akademickim 1980/81 był wykładowcą chemii organicznej na Southern Illinois University w Carbondale w USA.

### O FATALNYCH SKUTKACH WIERZEŃ EKOLOGICZNYCH (odpowieź prof. L. Tomiałojciowi)

Nie wierzę, żeby prof. Tomiałojć współpracował z ekowojownikami, o czym zapewnia na początku swojego artykułu. Wprowadzając nazwę „ekowojownik” na s. 230 w 1d–6d mojego artykułu zdefiniowałem ekowojowników w sposób pozwalający na bezbłędne ich odróżnienie od zasługujących na szacunek działaczy ekologicznych. Pan prof. Tomiałojć uważa ekowojowników za postacie ideowe i szlachetne, nieomalże za sól tej ziemi, a więc najwyraźniej nie zauważył mojej definicji i nie rozumie, w jakim znaczeniu używam słowa „ekowojownicy”.

Nie znalazłem niestety zgrabnego słowa, które określałoby tę grupę dobrych ludzi, którzy dawniej nazywali się miłośnikami przyrody i zajmowali się ochroną krajobrazów, roślin i zwierząt, a teraz nazywają się ekologami, choć to słowo znaczy zupełnie co innego. Zostając zatem przy nazwie „ekolodzy”, składam uroczystą deklarację, że sympatyzuję z nimi i podzielam ich troskę o przyrodę. Udowodniłem to w książkowej wersji mojego artykułu w „Wiadomościach Chemicznych”, gdzie w ostatnim rozdziale wskazuję, jak wiele można by zdziałać dla przyrody na własnym podwórku [1].

Z przykrością zauważam, że ekolodzy mają swoje wierzenia i przeświadczenia, których nie można skruszyć naukową argumentacją. Wierzą niezachwianie, że dioksyny są wielkim zagrożeniem dla ludzkości, że rolnictwo ekologiczne mogłoby wyżywić ciągle rosnącą liczbę ludzi, że atomowe elektrownie powinny być zlikwidowane, a niekontrolowane spalanie paliw kopalnych rychło przyniesie globalny potop. Nie uszło mojej uwagi, że ekologiczne wierzenia zaważyły na treści artykułu prof. Tomiałojcia.

Prof. Tomiałojć odsądza mnie „od czci i wiary”, zarzuca nierzetelność, brak obiektywności, podjudzanie, głoszenie półprawd i kłamstw, demagogię, brak wyobraźni, bagatelizowanie zagrożeń, obsesyjność, brak czytania w sprawach, o których piszę i jeszcze inne grzechy. Nie mam bynajmniej zamiaru dyskutować na temat moich ułomności i zajmę się raczej konkretnymi problemami, które mój adwersarz porusza. Żałuję tylko, że tak mało konkretów, a tak wiele ogólników jest w wypowiedzi prof. Tomiałojcia.

Zacznę od wymierania gatunków. Poświęciłem temu problemowi zaledwie kilkanaście wierszy, bo nie mam kwalifikacji do szczegółowego omawiania problemu, będącego domeną biologów. Teraz jednak, „wywołany do tablicy”, skorzystam z okazji i wyraźnie powiem, jak sprawa wymierania gatunków wygląda z punktu widzenia zdrowego rozsądku. Otóż zdrowy rozsądek nie może zgodzić się z twierdzeniem ekologów, choćby nie wiem jak byli oni sławni, że rocznie ginie ok. 30 tysięcy gatunków. Liczbę taką podaje m.in. znakomity biolog, profesor Edward Wilson, znany także u nas z książki przetłumaczonej na język polski. Wyliczenia biologów polegają na pochopnej ekstrapolacji zależności między liczbą gatunków i powierzchnią izolowanych obszarów tropikalnych lasów. Szkopuł leży w tym, że nie udowodniono słuszności takiej ekstrapolacji z małych obszarów na duże i na cały glob. Ponadto biolodzy nie potrafią wymienić nawet pięciu gatunków, które wymarły w ostatnim dziesięcioleciu. Bardzo to podważa wiarygodność ich wyliczeń.

Profesora Tomiałowicia razi, że używam słowa „kłamstwo”. Jakichże to jednak słów powinno się używać, mówiąc o kłamliwej propagandzie, skoro luminarze ruchów ekologicznych publicznie przyznają, że dla dobra sprawy można posługiwać się kłamstwem? Udowodniłem to w moim artykule odpowiednimi cytatami. Dodam jeszcze, że sam profesor nazwał oszustem i lekceważąco potraktował „niejakiego Freda Singera”. Otóż nie jest to „niejaki” Fred Singer, ale znany publicysta występujący przeciwko straszeniu społeczeństwa efektem cieplarnianym i innymi zagrożeniami z repertuaru ekologicznych wierzeń i przeświadczeń.

Bardzo poważna jest sprawa DDT. Mój adwersarz wykazał tu skrajny brak obiektywności, o co mnie tak niesłusznie posądza. Zatroškany losem sokołów wędrownych nie mówi nawet jednego słowa o tym, że DDT uratował niezliczone miliony ludzi od śmierci z powodu malarii roznoszonej przez komary i nie wspomina, że zakaz stosowania DDT zaowocował powrotem malarii i niepotrzebną śmiercią milionów biednych ludzi, których bogaty świat obdarował zakazem stosowania DDT. Jest wielką tragedią, że w imię ekologii dopuszczono się zbrodni ludobójstwa na tak wielką skalę. Nie są to moje wymysły, panie profesorze, bo można o tym czytać w licznych poważnych publikacjach. Z szacunku dla Pana nie mogę uwierzyć, że świadomie pomija Pan te sprawy i wolę myśleć, że jest to wynik przeoczenia, zrozumiałego z powodu ogromnej liczby publikacji o DDT.

Pana stanowiskiem w sprawie DDT jestem rozczarowany także dlatego, że zamiast rzeczowych argumentów operuje Pan ogólnikami i z bogatej literatury nie przeciwstawia mi ani jednej poważnej publikacji. Coś jednak z tym DDT musi być inaczej, niż Pan sobie wyobraża, bo w grudniu 2000 r. ponownie dopuszczono ten insektycyd do używania w krajach zagrożonych malarią [2], a stało się to na kolejnej sponsorowanej przez ONZ konferencji w sprawie chloroorganicznych zanieczyszczeń środowiska.

Stanowisko prof. Tomiałowicia jest, niestety, typowe dla ekologów, którzy niepotwierdzone obserwacje i hipotezy podnoszą do rangi odkryć naukowych i nagłaśniają je, jeśli tylko odpowiadają one ich oczekiwaniom. Powstają w ten spo-

sób pseudonaukowe mity, które tak się utrwalają w ludzkiej świadomości, że już nie można ich wypenić.

Na naszych oczach ciągle wyrastają nowe takie mity. Jednym z przykładów jest sprawa wymierania fok w Morzu Północnym pod koniec lat 80. Gdy tylko zauważono zmniejszanie się populacji tych zwierząt, ekowojownicy natychmiast uznali, że przyczyną są przemysłowe zanieczyszczenia morskich wód i wykorzystali to w swoich akcjach propagandowych. Potem musieli ucichnąć, bo okazało się, że foki giną z powodu wirusowej choroby i populacja ich szybko wróciła do poprzedniej wielkości, gdy epidemia minęła. Ekowojownicy jednak nie poddają się tak łatwo i obecnie twierdzą, że foki chorowały dlatego, że ich odporność została osłabiona przez trucizny odprowadzane do morza z zakładów przemysłowych. Uczeni są wprawdzie innego zdania, ale nic to ekowojownikom nie przeszkadza [3].

Innego przykładu dostarczają płazy. Obserwowane od jakiegoś czasu zmniejszanie się liczby żab ekowojownicy tłumaczą dziurą ozonową, efektem cieplarnianym albo chemicznymi zanieczyszczeniami środowiska, podczas gdy prawdziwą przyczyną są choroby [4]. Ekolodzy jednak obstają przy swoim, jak zawsze. Prof. Tomiałojć jest na przykład zdania, że żaby zabija DDT.

Jeszcze innym przykładem ekologicznego mitu są obumierające rafy koralowe. Obwinia się o to podwyższenie temperatury mórz, ale gdyby nawet tak było, to nie ma się czym martwić, bo przecież rafy koralowe istnieją od setek milionów lat i przeżyły już niejedno ocieplenie i oziębienie naszego globu.

Pomijam problem dziury ozonowej, bo swojego stanowiska w tej sprawie prof. Tomiałojć nie dokumentuje odnośnikami do poważnych publikacji naukowych, powtarzając za to nieprawdziwe twierdzenia o rzekomo udowodnionych biologicznych skutkach dziury ozonowej. Różni ludzie nieraz o tym pisali, a potem musieli odwoływać swoje twierdzenia albo inni je dementowali. Powtarza się tu znów kwestia staranności studiowania piśmiennictwa i ufania przeświadczeniom.

W sprawie efektu cieplarnianego mogę tylko potwierdzić moje przekonanie, że to, co agendy ONZ, a zwłaszcza osławiona IPCC, wyprawiają wokół efektu cieplarnianego, jest aferą polityczną o wyraźnej podbudowie lewicowej, mimo że uczestniczący w tej grze aktorzy zaślaniają się nauką.

Z piśmiennictwa wynika, że nie ma silnych argumentów przemawiających za lansowaną przez IPCC tezę, według której gospodarcza działalność człowieka jest najważniejszą przyczyną obserwowanego obecnie ocieplenia. Nie podejmując w tym miejscu szczegółowej dyskusji, ograniczę się do przedstawienia problemu tzw. kija hokejowego. Kij ten niedawno pojawił się w klimatologii i stał się kompromitacją IPCC, kompromitacją tak wielką, że każe wątpić w zasadność dalszego istnienia tej instytucji, która pochłania miliardy dolarów na badania o wątpliwej wartości naukowej.

Autorem klimatycznego kija hokejowego jest dr Michael Mann. Jest on profesorem na University of Virginia i współautorem kolejnego raportu IPCC, wydanego w 2000 r. Dr Mann jest członkiem rady redakcyjnej czasopisma „Journal

of Climate” i recenzentem współpracującym z dziesięcioma co najmniej czasopismami.

Naukowa działalność dra Manna znalazła odbicie we wspomnianym raporcie IPCC, gdzie jest takie zdanie: „Ostatnia dekada XX wieku była najcieplejsza w minionym tysiącleciu, a rok 1998 był najcieplejszym rokiem”. Źródłem natchnienia do umieszczenia tego zdania była publikacja Michaela Manna z 1999 r., zamieszczona w „Geophysical Research Letters” [5]. Główna teza tej publikacji mówi, że w minionym tysiącleciu nie było godnych uwagi zmian temperatury, a dopiero na początku XX w. zaczął się gwałtowny wzrost. Ilustracją tej tezy jest sławny już obecnie wykres zależności średniej globalnej temperatur w ostatnim tysiącleciu. Widzimy na tym wykresie prawie poziomą linię zaczynającą się w roku 1000, zakończoną ostrym zagięciem do góry, zaczynającym się w roku 1900. Wykres przypomina kształtem kij hokejowy i stąd jego nazwa.

Skandaliczny wydźwięk tego wykresu polega na tym że usiłuje on wymazać z historii znaczne ocieplenie na początku tysiąclecia i oziębienie zwane małą epoką lodową, której temperaturowe minimum było w siedemnastym wieku. Te dobrze udokumentowane zmiany temperatury zawsze były solą w oku IPCC, bo podważają zasadność twierdzenia, że tylko gazy cieplarniane wytwarzane przez przemysł są przyczyną ocieplenia klimatu. Dlatego IPCC z ulgą i bezkrytycznie przyjęła publikację dra Manna [6].

Teraz dopiero rozpięta się awantura, bo zawsze cierpliwy świat uczonych nie mógł znieść tak oczywistego fałszowania faktów i zaczęły się protesty. Awantura trwa, ale już teraz wniosek jest oczywisty: **nie jest godna zaufania instytucja, która chce uchodzić za naukową, ale uczeni klimatolodzy, których zatrudnia, nie potrafią dostrzec nawet tak wielkich błędów merytorycznych, jakie występują w publikacji dra Manna.**

Dalsze dyskutowanie efektu cieplarnianego nie byłoby celowe. Dodam jeszcze tylko, że szykują się niespodzianki, jakie wynikną z powiększającej się szybko wiedzy o roli aktywności Słońca w kształtowaniu klimatu ziemskiego. W końcu musi być jakieś wytłumaczenie tego, że w najzimniejszym okresie małej epoki lodowej na słońcu przez ponad 60 lat wcale nie było plam.

Wreszcie mogę przejść do ostatniego tematu, czyli do radioaktywności i Czarnobyla. Tu mi się najbardziej dostało od profesora Tomiałowicia, bo posądził mnie o demagogię, manipulowanie faktami i sugerował, że nie mam pojęcia o nieszczęściach, jakie spowodowała czarnobylska katastrofa. Na szczęście jednak nie muszę odpowiadać na zarzuty, bo uczynił to za mnie Komitet Naukowy ONZ ds. Skutków Promieniowania Atomowego (UNSCEAR) w najnowszym raporcie o skutkach czarnobylskiej katastrofy. Raport potwierdza to, co rozsądni ludzie wiedzieli od dawna [7], ale byli zagłuszani alarmistycznymi doniesieniami. Z przyjemnością stwierdzam, że raport potwierdza opinię w tej sprawie, jaką zawarłem w moim artykule. Zainteresowanych odsyłam do tygodnika „Wprost”, który w dużym artykule pt. *Czarnobyl – największy blef XX wieku* przedstawił istotę raportu UNSCEAR [8].

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Mastalerz, *Ekologiczne kłamstwa ekowojowników*, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000.
- [2] Bez autora, *The Economist*, 2000, December 16, 104.
- [3] T.J. O'Shea, *Science*, 2000, **290**, 1097.
- [4] I. Anderson, *New Scientist*, 1998, June 27, 1998.
- [5] M.E. Mann, R.S. Bradley, M.K. Hughes, *Geochemical Res. Lett.*, 1999, **26**, 759.
- [6] J.L. Daly, The „Hockey Stick”, 2000, [www: microtech.com.au/daly/hockey](http://www.microtech.com.au/daly/hockey).
- [7] Z. Jaworowski, *Wiedza i Życie*, 1996, zeszyt majowy, 24.
- [8] M. Rotkiewicz, *Wprost*, 2001, zeszyt z 14 stycznia, 74.



**FELIETON NAUKOWY**



**NOTATKI CHAOTYCZNE**  
**XXXIV. O POCHODZENIU HOMOCHIRALNOŚCI ZIEMSKIEJ**  
**I O DICHROIZMIE MAGNETOCHIRALNYM**

**Ignacy Z. Siemion**

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

---



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

„Perhaps looking-glass milk isn't good to drink” – medytowała Alicja, powszechnie znana bohaterka książki Lewisa Carrolla *Through the looking glass*. Zwierciadlane mleko mogło – jak przypuszczała Alicja – nie nadawać się do spożycia. Książka Carrolla ukazała się w 1872 r., a więc na dwa lata przed pojawieniem się stereochemicznych hipotez van't Hoffa i Le Bela. Ale jeszcze w 1869 r. J. Wislicenus (1835–1902), na Zjeździe Niemieckich Lekarzy i Przyrodników w Innsbrucku, a zaraz potem i na posiedzeniu towarzystwa chemicznego „Harmonika” w Zürichu, przedstawił referat o dwóch postaciach kwasu mlekowego: kwasie mlekowym „fermentacyjnym” i kwasie mlekowym mięśniowym, różniących się znakiem skręcalności optycznej. Wislicenus wyrażał tam zdanie, że różnice te wynikają z różnic w budowie przestrzennej cząsteczek obu izomerów, ale nie zaproponował jakiegось konkretnego rozwiązania tej kwestii [1].

Był to drugi – po doświadczeniach Pasteura z solami kwasu winowego – przypadek izomerii przestrzennej związków organicznych, jaki poznano. Jak przypuszcza J.D. Dunitz [2], odkrycie Wislicenusa mogło być inspiracją dla Carrolla, kiedy pisał o niepokoju Alicji. Lewis Carroll to literacki pseudonim oksfordzkiego matematyka, Ch.L. Dodgsona. Do przyjaciół pisarza należeli tacy oksfordzcy chemicy, jak A.V. Harcourt i Sir Benjamin Collins Brodie. Zgodnie z przypuszczeniem Dunitza właśnie od nich mógł pisarz zasłyszeć o stereoizomerach kwasu mlekowego i zwierciadlanej między nimi relacji.

Skoro już wspominałem o odkryciu Wislicenusa, nie mogę się powstrzymać, by przy tej okazji nie wspomnieć o wiadomości, którą kiedyś znalazłem w starym roczniku „Przeglądu Lekarskiego”: „Würzburg. Przy uroczystości z powodu 300-letniego jubileuszu istnienia uniwersytetu mowę witalną miał rektor, prof. Wislicenus, znany chemik, który pochodzi z polskiej rodziny Wiślickich” [3]. Podają tę wiadomość na odpowiedzialność ówczesnego redaktora czasopisma.

Ale do rzeczy. Nie wykluczając prawdopodobnego wpływu odkrycia Wislicenusa na pisarstwo Lewisa Carrolla, trzeba zauważyć, że bodaj ważniejszy mógłby tu być wpływ wcześniejszych odkryć Pasteura. Nie chcę tutaj bynajmniej wracać aż do epokowej pracy Pasteura o rozdzieleniu stereoizomerów kwasu winowego. Chodzi mi raczej o wyniki badań przeprowadzonych przez uczonego w latach 1851–1853. Stwierdził on wówczas, że hodowla *Penicillium glaucum* „zjada” (+) winian amonu, a pozostawia w pożywce jego (–) enancjomery. Te doświadczenia wyraźnie pokazały, że tylko jeden izomer przestrzenny związku może służyć jako pokarm dla mikroorganizmu, a drugi jest „niejadalny”. Może zatem także zwierciadlane mleko – mogła zapytać Alicja – nie nadaje się do jedzenia? Bo to, że enancjomery kwasu winowego są odbiciami lustrzanymi, było dla Pasteura całkiem jasne. Zimą 1860 r. przedstawił on w dwóch wykładach wygłoszonych na forum Francuskiego Towarzystwa Chemicznego swoje poglądy na temat izomerii optycznej. Zwrócił tam uwagę na fakt, iż wszystkie ciała można podzielić na dwa typy. Pierwszego typu są takie obiekty, jak np. zwykłe schody, gałązka z liśćmi ułożonymi naprzeciwlegle czy sześcian. Wszystkie te obiekty mają płaszczyzny symetrii. Do drugiego typu obiektów należą natomiast schody kręcone, gałązka

z liśćmi ułożonymi wzdłuż linii helikalnej, nieprawidłowy tetraedr, ręka ludzka. Te nie mają płaszczyzny symetrii. „Podobne dwa typy – dowodził Pasteur – napotykamy wśród struktur cząsteczkowych. Cząsteczki typu drugiego są optycznie czynne; ich przykładem jest prawo- i lewoskrętny kwas winowy. Czy zaś atomy kwasu winowego leżą na skrętach prawego gwintu, czy też obsadzają naroża nieprawidłowego tetraedru, czy może tworzą jakieś inne ugrupowanie asymetryczne? Na to pytanie nie jesteśmy w stanie odpowiedzieć, ale nie można wątpić, że atomy kwasu winowego są rozlokowane asymetrycznie, według wzoru odbić lustrzanych, nie nakładających się na siebie. Jest to tak samo pewne, jak i to, że atomy lewoskrętnego kwasu winowego tworzą dokładnie przeciwny układ dyssymetryczny” [4].

Pasteur nie wypowiadał się o tym, jaki układ przestrzenny w cząsteczkach izomerów optycznych uważa za najbardziej prawdopodobny. Jak się wydaje, preferował on jednak myśl o helikalnym skręceniu ich struktur molekularnych. W 1853 r. udało mu się otrzymać, podczas ogrzewania soli cynchoninowej (+) winowego kwasu w temperaturze 170 °C, optycznie nieczynny kwas *mezo*-winowy. Sądził, że w ten sposób dokonał „rozkrcenia” cząsteczek kwasu winowego. Wyszukał też przypuszczenie, że substancje organiczne mogą istnieć w czterech odmianach: skręcającej płaszczyznę polaryzacji światła w stronę dodatnią, ujemnie skręcającej, racemicznej i achiralnej (jak powiedzielibyśmy dzisiaj) postaci *mezo*. Pasteur uważał, że w wyniku syntezy chemicznej powstają wyłącznie *mezo*-odmiany. Nęciła go możliwość „skręcenia”, tj. chiralizacji optycznie nieaktywnych *mezo*-odmian. Próbował więc, czy optyczna czynność związków organicznych nie może być indukowana, jeśli ich syntezę prowadzić w szybko wirujących rurkach, a nawet hodował rośliny w wirującym w lewo bądź w prawo heliostacie, spodziewając się, że wyprodukują one związki o przeciwnej skręcalności optycznej. Wydawało mu się też, że źródłem chiralności związków naturalnych może być pole magnetyczne. W tę stronę kierowały jego myśli wyniki uzyskane przez Faradaya. W 1846 r. uczony ten stwierdził, iż związki chemiczne umieszczone w polu magnetycznym skręcają płaszczyznę polaryzacji światła spolaryzowanego liniowo. Tylko zjawisko to, znane jako efekt Faradaya, nie jest związane z chiralnością molekularną. Obserwuje się je również w przypadku połączeń achiralnych. Wynika ono z rozszczepienia poziomów wzbudzeń chromoforów występujących w cząsteczkach poddanych badaniu, czyli z tak zwanego efektu Zeemana. Charakteryzuje chromofor, a nie strukturę cząsteczki. Tym niemniej Pasteur sądził, że pole magnetyczne indukuje tutaj asymetrię (a więc, jak dziś powiemy, chiralność) cząsteczek. Próbował więc np. uzyskać hemiedryczne kryształy połączeń nie wykazujących hemiedrii, hodując je w polu magnetycznym.

W toku swoich prób uczony nabrał przekonania, że to właśnie aktywność optyczna, tj. zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, „jest, być może, jedyną ostrą granicą, jaką aktualnie można poprowadzić pomiędzy martwą i żywą przyrodą” [5]. Pogląd taki upowszechnił się w ówczesnej nauce, co o tyle może dziwić, że przecież cała historia pomiarów skręcalności optycznej zaczęła się od wykrycia tej zdolności u hemiedrycznych kryształów kwarcu, połącze-

nia arcy nieorganicznego. Inna rzecz, że „aktywność optyczna” okazywała się powszechną cechą związków naturalnych. W miarę poznawania budowy przestrzennej cząsteczek organicznych i ich izomerii konfiguracyjnej stwierdzano przy tym, że konfiguracja monomerów (aminokwasów i cukrów) wchodzących w skład biopolimerów (białek, kwasów nukleinowych, polisacharydów) jest w całej Przyrodzie Żywej jednakowa. Dziś nazywa się to homochiralnością Przyrody Żywej. Taki rozwój wydarzeń stał się możliwy z chwilą pojawienia się teorii budowy przestrzennej związków węgla, autorstwa van't Hoffa i (niezależnie) Le Bela (1874). Na tym gruncie powstały nowe pytania: co też spowodowało uprzywilejowanie określonych konfiguracji związków naturalnych? jakie jest źródło homochiralności w Świecie Żywym? czy chemik może w drodze syntezy chemicznej wspomaganej określonymi czynnikami uzyskać produkty wzbogaczone w określone stereoizomery syntezowanych połączeń? Prace nad tym ostatnim zadaniem uzyskały miano syntezy asymetrycznej.

Podobno (piszę – podobno, bo nie udało mi się tej wiadomości osobiście sprawdzić) jeszcze w 1874 r. Le Bel wysunął przypuszczenie, że źródłem homochiralności w przyrodzie mogło być działające w reakcjach chemicznych światło spolaryzowane kołowo. Istotnie, wiele syntez asymetrycznych udało się przeprowadzić przy udziale tego właśnie czynnika. Nie będę jednak tutaj pisał o historii tych badań. Stwierdźmy tylko, że myśl, iż to właśnie światło spolaryzowane kołowo mogło być powodem homochiralności tworzywa komórek żywych, była podejmowana i w późniejszych latach. I tak np., w wydanej przez Dauvilliera i Desguina w 1942 r. książce [6] o genezie życia można przeczytać, że życie powstało w następstwie syntezy asymetrycznej, biegnącej pod wpływem kołowo spolaryzowanego światła. W jej wyniku powstać miał układ metastabilny, ewoluujący do układu żywego.

Hipoteza ta implikuje twierdzenie, że synteza asymetryczna związków organicznych musiała poprzedzać powstanie układów żywych. Istotnie, obecnie większość uczonych skłania się do poglądu, że życie na Ziemi zaistniało na gruncie istniejących już wcześniej związków o określonej konfiguracji, tzn., że homochiralność nie jest produktem Życia, ale że układy żywe nie mogły powstać z materiału racemicznego. Taką myśl bardzo jasno wyrazili w swoim czasie A.P. Tjerentjew i E.I. Kłobunowskij, pisząc: „Wychodzimy z założenia, że życie nie może istnieć i nigdy nie istniało bez dyssymetrii cząsteczkowej” [5]. Wymienieni w ostatnim zdaniu uczeni odegrali też ważną rolę w wykazaniu ewentualnej roli chiralnych kryształów w generowaniu homochiralności chemicznego tworzywa układów żywych. Pomnożyli oni o dalsze przykłady zbiorów reakcji katalitycznych, zachodzących na powierzchni chiralnych kryształów o określonej chiralności i dających w wyniku uprzywilejowanie określonych konfiguracji cząsteczek produktów, a więc zbiorów przykładów syntez asymetrycznych, spowodowanych chiralnym podłożem katalizatora.

I znowuż, nie miejsce tutaj, by prace te dokładniej omawiać. Warto jednak zdać sobie sprawę z rodzących się tu pytań.

Jeśli bowiem rzeczywiście stereoselektywna absorpcja substratów reakcji chemicznej na powierzchni chiralnych kryształów (np. kryształów kwarcu) miałyby kiedyś odgrywać jakąś rolę w generowaniu homochiralności molekularnej, to na Ziemi powinien występować pewien nadmiar jednej z hemiedrycznych odmian takich kryształów. Czy jest tak w rzeczywistości? I jeśli tak się właśnie rzeczy mają, to skąd i dlaczego pojawił się ten nadmiar?

Odpowiedź na pierwsze z tych pytań – mimo ciągle trwających kontrowersji – wydaje się pozytywna. Badania wykonane na zbiorze 16 807 kryształów kwarcu wykazały, że na Ziemi obserwuje się mniej więcej jednoprocentowy nadmiar kwarcu (–) [7]. Odpowiedź na drugie pytanie jest bardziej skomplikowana i musi być dłuższa.

W 1956 r. stwierdzono istnienie braku parzystości, tj. symetrii zwierciadlanej, w obrębie słabych oddziaływań. Przejawia się on w takich zjawiskach, jak np. zjawisko rozpadu beta. Zwierciadlane odbicie rozpadu beta można uzyskać dopiero w takim układzie, w którym wszystkie ładunki są zamienione na przeciwne, tj. po przejściu od materii do antymaterii. Podczas hamowania pochodzących z rozpadu beta spolaryzowanych elektronów generowane jest kołowo spolaryzowane promieniowanie elektromagnetyczne o określonej chiralności. Bardzo szybko wysnuto stąd wniosek, że ono właśnie mogło – w drodze przemian fotochemicznych – indukować określoną chiralność cząsteczek organicznych. Liczne doświadczenia, jakie dotąd przeprowadzono, by sprawdzić taką możliwość, nie dały rozstrzygającego wyniku. Zwróciły przecież uwagę na zapoznawany dotąd fakt, iż enancjomeria chemiczna jest enancjomerią niepełną. Prawdziwe, nazwijmy je fizycznymi, enancjomery to para obiektów będących odbiciami lustrzanymi i różniących się znakami ładunków. Jeśli jeden obiekt zbudowany jest z materii, to jego fizyczny enancjomer z antymaterii. Takie dwa obiekty są ekwiwalentne energetycznie. Natomiast dwa chemiczne enancjomery różnią się nieznacznie między sobą pod względem energetycznym. Jest to różnica bardzo mała: wynosi ok.  $10^{-17}$  kT. Prowadzone od wielu lat obliczenia wskazują jednak, że ta różnica może okazać się ważką, jeśli uwzględnić wielokrotne wzmocnienie efektu w następstwie tworzenia się liniowych polimerów, takich jak polipeptydy, lub też powstawania chiralnych kryształów. I tak np. dla kryształu kwarcu o boku równym 0,1 mm (co odpowiada  $10^{15}$  jednostek  $\text{SiO}_2$ ) wystąpić ma, zgodnie z obliczeniami [8], uprzywilejowanie (–) kwarcu, Przewidywany przez obliczenie nadmiar enancjomeryczny (–) kwarcu wynosić ma ok. 1% rzeczywiście tyle, ile zaobserwowano badając zbiór kryształów.

Włączenie do kręgu rozważań o genezie homochiralności ziemskiej problematyki braku parzystości słabych oddziaływań natychmiast przekształca ten problem z ziemskiego w problem kosmicznej zgoła natury. Tym niemniej wielu wątpi, by tak słabe różnice energetyczne, jakie wykazują enancjomery chemiczne, mogły odegrać jakąś rolę w procesach generowania homochiralności tworzących żywych komórek. Poważnie natomiast zaczyna się rozważać możliwość pozaziemskiego pochodzenia homochiralności. Zgodnie z takimi przypuszczeniami

substancje organiczne mogły powstawać w przestrzeni kosmicznej, w obłokach pyłu międzygwiazdowego, i to od razu z uprzywilejowaniem określonych stereoizomerów. Takie przypuszczenia oznaczają, że homochiralność spadła kiedyś na Ziemię z nieba.

O tym, że przypuszczenia takie mogą być realne, świadczyć może historia meteorytu Murchison. Spadł on w Australii, w 1969 r. Jak się okazało, w materiale tym obficie występują związki organiczne, m.in. aminokwasy białkowe, takie jak alanina, kwas asparaginowy i kwas glutaminowy. Początkowo stwierdzono (1970), że są to racemiczne postacie aminokwasów. Analizując kilkanaście lat później inny odprysk tego meteorytu, Engel i Nagy [9] stwierdzili, że występuje w nim nadmiar L-enancjomerów aminokwasów. Wynik ten sprawdzono niedawno jeszcze raz [10]. Co więcej, izotopowy skład (udział ciężkich izotopów  $C^{13}$ ,  $N^{15}$  i deuteru) badanych substancji organicznych wyraźnie wskazuje na pozaziemskie ich pochodzenie. Podobny do znalezionej w materiale meteorytu skład izotopowy zaobserwowano w pyłe obłoków materii międzygwiazdowej. Stamtąd więc pochodzić by mogły aminokwasy meteorytu Murchison.

Hipotezy o kosmicznym pochodzeniu homochiralności ziemskiej znalazły ostatnio dość silne poparcie w odkryciu zjawiska dichroizmu magneto-chiralnego (ang. *magneto-chiral dichroism*). Jak powiedzieliśmy, jeszcze Pasteur, błędnie sobie tłumacząc zjawisko Faradaya, usiłował użyć pól magnetycznych do chiralizacji substancji chemicznych. Mimo że próby te były nieudane, liczni potem badacze próbowali uzyskać efekt enancjomerycznego wzbogacenia produktów reakcji, prowadząc reakcje w polu magnetycznym. Przykłady takich usiłowań znaleźć można w niedawnym artykule przeglądowym, opublikowanym w „Chemical Reviews” [11]. Jeszcze zupełnie niedawno (1994) zespół E. Breitmaiera ogłosił pracę, w której donoszono, że jeśli reakcję aldehydów z odczynnikami Grignarda prowadzić w polu magnetycznym, to uzyskuje się jako jej produkt alkohol wzbogacony w jeden z enancjomerów [12]. Inne zespoły badawcze nie mogły powtórzyć tych wyników, co skłoniło Breitmaiera do drobiazgowego śledztwa. Jak się okazało, główny wykonawca tych badań, doktorant G. Zadel, już na wstępie dodawał do mieszaniny reakcyjnej nieco odpowiedniego, optycznie czynnego, alkoholu. „Musimy oświadczyć – napisał wtedy Breitmaier [13], że dane przedstawione w publikacji, jak i »pomysłne« próby innych moich współpracowników, jak i goszczących u nas naukowców, powtórzenia wyników – wykonane w obecności G. Zadela – były spowodowane konsekwentnymi i wyrafinowanymi przebiegami ukrytymi manipulacjami” [13].

Ale w dichroizmie magneto-chiralnym chodzi o coś zupełnie innego. Jeszcze w 1982 r. G. Wagnière i A. Meier [14] przewidywali, że statyczne pole magnetyczne, równoległe do biegu strumienia światła, musi wywołać różnicowanie współczynników molowych absorpcji dwóch enancjomerów, obecnych w próbce, przez które przechodzi światło. Efekt ten ma taki sam znak tak dla prawo-, jak i lewoskrętnie spolaryzowanego kołowo światła, ba, występuje również dla światła niespolaryzowanego. Znak efektu jest jednak dla obu enancjomerów przeciw-

ny. Efekt jest niewielki; dla pól magnetycznych o natężeniu 1 G (tj. tego rzędu, jaki ma pole magnetyczne Ziemi) wartość  $\Delta\epsilon/\epsilon$  to najwyżej  $10^{-10}$ . Przewidywany efekt oznaczyli wymienieni tu badacze skrótem MIAD (*magnetic field induced absorption difference*). Autorzy tych przewidywań wysunęli przypuszczenie, że mimo swej niedużej wielkości efekt mógł odegrać ważną rolę w generowaniu homochiralności podczas przebiegających w przestrzeniach kosmicznych reakcji fotochemicznych. „Jest możliwe – pisali – że ma on pewne znaczenie z astrofizycznego, czy też raczej astrochemicznego punktu widzenia, gdyż może sugerować istnienie nieznanego dotąd mechanizmu, dzięki któremu startując z mieszaniny racemicznej będzie wzrastało – w porównaniu z jego antypodem – stężenie określonego chiralnego rodzaju... To, czego potrzeba, aby wystąpił efekt MIAD, to oprócz mieszaniny racemicznej źródła arbitralnie spolaryzowanej, czy nawet „niespolaryzowanej” radiacji i statycznego pola magnetycznego, które nie jest prostopadłe do kierunku propagacji radiacji. To zaś ma miejsce nieomal wszędzie w Universum” [15].

Wzbogacenie mieszaniny racemicznej w jeden z enancjomerów mogłoby tu być następstwem fotochemicznej destrukcji racematu. Enancjomer o wyższym współczynniku absorpcji byłby, oczywiście, szybciej rozkładany niż jego antypod, co prowadzić by musiało do enancjomerycznego wzbogacenia mieszaniny. I otóż, zupełnie niedawno Rikken i Raupach [16] znaleźli odpowiedni układ modelowy, który potwierdził przewidywania Wagnière’a i Meiera. Badania przeprowadzono na szczawianowym kompleksie chromu(III). W roztworze wodnym istnieje on jako racemiczna mieszanina dwóch enancjomerów. Jest nietrwały i ulega spontanicznym procesom dysocjacji i reasocjacji, które przyspiesza promieniowanie elektromagnetyczne. W warunkach doświadczenia MIAD obserwuje się zwiększenie dysocjacji jednego z enancjomerów kompleksu, co powoduje relatywne wzbogacenie mieszaniny w drugi enancjomer. Oczywiście, po zaprzestaniu napromieniowywania mieszaniny układ wraca do stanu mieszaniny racemicznej.

Od tego doświadczenia do homochiralności materiału komórek żywych droga daleka. Ale i tak bardzo ono wzmocniło obóz zwolenników pozaziemskiego pochodzenia ziemskiej chiralności molekularnej.



#### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J. Wislicenus, Ber., 1869, 2, 550; 620.
- [2] J.D. Dunitz, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1996, 93, 14262.
- [3] Przegląd lekarski, 1882, 21, 478 (Dział: Wiadomości bieżące).
- [4] Cytuję za: A. Uspienskij, *Oczerk razwitija stiereochimii*, w tłum. ros. dzieła: G. Wittig, *Stereochemie*, Moskwa 1934, s. 7.
- [5] Cytuję za: A. Tjerentjew, E. Kłobunowski, *Rol dissimietrii w wozniknowienii żywego wieszczestwa*, [w:] *Wozniknowienije žizni na zieme. Trudy Międzynarodowego Simpozjuma*, Moskwa 1959, s. 99.



- [6] A. Dauvillier, E. Desguin, *La genèse de la vie*, Paris 1942.
- [7] C. Palache, H. Berman, C. Frondel, *Dana's System of Mineralogy*, 7th ed., vol. 3. Wiley, New York 1962.
- [8] A.J. MacDermott, G.E. Tranter, S.J. Trainor, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **194**, 152.
- [9] M.H. Engel, B. Nagy, *Nature*, 1982, **296**, 837.
- [10] M.H. Engel, S.A. Macko, *Nature*, 1997, **389**, 265.
- [11] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J.L. Jimenez, J.C. Palacios, L.D. Barron. *Chem. Revs.* 1998, **98**, 2391.
- [12] G. Zadel, C. Eisenbraun, G.J. Wolff, E. Breitmaier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33**, 454.
- [13] E. Breitmaier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33**, 1461.
- [14] G. Wagnière, A. Meier, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **93**, 78.
- [15] G. Wagnière, A. Meier, *Experientia*, 1983, **39**, 1091.
- [16] G.L.J. Rikken, E. Raupach, *Nature*, 2000, **405**, 932.



## 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 pisanego artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

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

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

**Rysunki** (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod 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 2001 r. ustaliliśmy na 60 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 30 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.  
I Oddział we Wrocławiu  
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław  
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”  
Nr 10601679-320000400597

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

– prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2001 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);

– emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł);

– dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 18 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 10 zł).

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

PTCh Warszawa, ul. Freta 16  
BIG BG SA IV O/Warszawa, Nr 11601120-6594-132

*Redakcja „Wiadomości Chemicznych”*

## SPIS TREŚCI

Albert GHIORSO, Darleane C. HOFFMAN, Adam SOBICZEWSKI: Glenn Theodore Seaborg – chemik i fizyk . . . . .	417
Kazimiera A. WILK, Beata W. DOMAGALSKA: Foto- i elektroprzewodzące sprzężone polieny	439
Piotr M. WOJCIŃCZAK: Modelowanie reakcji enzymatycznej depolimeryzacji metodą Monte Carlo . . . . .	473
Dorota BEDNARCZYK, Henryk MYSZKA: Osłony grupy aminowej w D-glukozaminie . . . . .	491
Krystyna JARZEMBEK: Związki słodkie zawierające siarkę . . . . .	517
Arkadiusz MIZERSKI, Zbigniew OCHAL: Metody syntezy sulfidów fenylowo-trifluorometylowych . . . . .	533
Waldemar NOWICKI, Grażyna NOWICKA: Wpływ polimerów na właściwości układów dyspersyjnych zawierających nanocząstki . . . . .	547
<b>Dyskusje i polemiki</b>	
Ludwik TOMIAŁOJCZAK: Histeria wokół ekologii (odpowiedź prof. P. Mastalerzowi) . . . . .	567
Przemysław MASTALERZ: O fatalnych skutkach wierceń ekologicznych (odpowiedź prof. L. Tomiałojcziowi) . . . . .	578
<b>Felieton naukowy</b>	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXIV. O pochodzeniu homochiralności ziemskiej i o dichroizmie magneto-chiralnym . . . . .	583

## W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

Lucjan SOBCZYK: Wiązanie wodorowe – wybrane zagadnienia	
Witold M. BARTCZAK, Stanisław ROMANOWSKI, Marcin ŁANDWIJT: Modelowanie oddziaływania wodoru z metalami przejściowymi za pomocą teorii funkcjonalów gęstości (DFT). Perspektywa kwantowych modeli katalizy heterogenicznej	
Robert ŁYSEK, Marek CHMIELEWSKI: Alkoksyaleny. Metody otrzymywania i zastosowanie w syntezie organicznej	
Wojciech SUSKI: Grzechotki termoelektryczne: związki o strukturze wypełnionego skutteruditu	
Stanisław CUDZIŁO: Spalanie mieszanin metali z polimerami fluorowęglowymi	

## Z bieżących prac chemików polskich

Ewa CHOJNACKA-WOJCIK: Arylopiperyzynowe ligandy receptorów serotoninowych (5-HT<sub>1A</sub>/5-HT<sub>2A</sub>)

## Dyskusje i polemiki

Jan KLAMUT: Co będzie z fizyką i chemią fazy skondensowanej w XXI wieku?

## Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXV. Wiktor von Richter – pierwszy na ziemiach polskich rzecznik idei Mendelejewa

## Kronika

## Nowe wydawnictwa