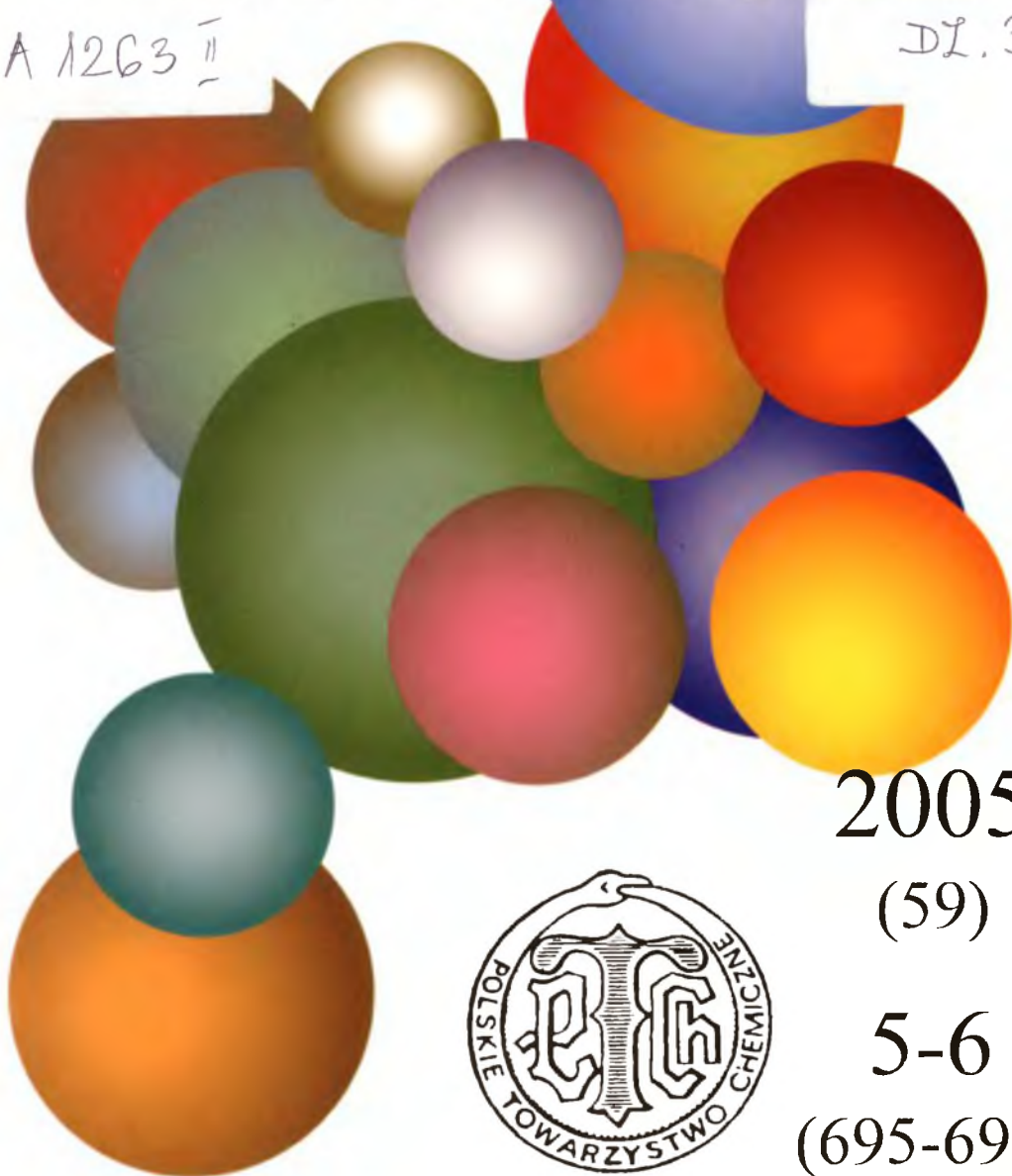


WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DL. 3



2005

(59)

5-6

(695-696)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 375 73 89, tel./fax 322 14 06
e-mail: wchem@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

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

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2003

ISBN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w czerwcu 2005

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa,
tel.: (22) 517-78-12, fax: (22) 517 78 11; e-mail: k2@druk-k2.pl

Wieloletniemu Redaktorowi Naczelnemu
„Wiadomości Chemicznych”

Prof. dr hab. Józefowi J. Ziółkowskiemu

serdeczne gratulacje z okazji uzyskania wysokiej godności doktora
honoris causa Uniwersytetu Jagiellońskiego

składa Redakcja

Wrocław, 17 czerwca 2005r.



Profesor Józef J. Ziółkowski odbiera dyplom doktora *honoris causa* Uniwersytetu Jagiellońskiego z rąk Profesora Franciszka Ziejki, Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego

17 czerwca 2005 r. w *Collegium Maius* Uniwersytetu Jagiellońskiego odbyła się uroczystość nadania doktoratu *honoris causa* Profesorowi Józefowi J. Ziółkowskiemu. Jest to pierwszy doktorat honorowy nadany przez Uniwersytet Jagielloński polskiemu chemikowi. To zaszczytne wyróżnienie jest uhonorowaniem wybitnych osiągnięć naukowych Profesora Ziółkowskiego i świadectwem uznania Jego znaczącego miejsca w nauce światowej.

QUOD FELIX FAUSTUM FORTUNATUMQUE SIT
SUMMIS AUSPICIIS
SERENISSIMAE REI PUBLICAE POLONORUM
NOS
FRANCISCUS ZIEJKA
RERUM HUMANIORUM DOCTOR
PHILOLOGIAE POLONAE PROFESSOR P.O.
H.T. UNIVERSITATIS IACELLONICAE CRACOVIENSIS RECTOR MAGNIFICUS
ET
LEONARDUS M. PRONIEWICZ
SPECTROSCOPIAE MOLECULARIS DOCTOR
PHYSICAE CHIMICAE ET SPECTROSCOPIAE MOLECULARIS PROFESSOR P.O.
H.T. ORDINIS CHIMICORUM DECANUS SPECTABILIS
IN VIRUM DOCTISSIMUM ET ILLUSTRISSIMUM
IOSEPHUM I. ZIÓŁKOWSKI
QUI PRIMUM APUD POLONOS CATALYSM HOMOGENICAM INSTITUIT ATQUE EXCOLUIT. QUAE RE FACTUM EST.
ET GLOBUM SIBI TOTO ORBE TERRARUM PARARET MAXIMUM
QUI NOVA SYSTEMATA CATALYTICA CIRCUMRECTUI AMICA INVENTI. QUAE NUNC DILUENTIBUS ORGANICIS
NEGLECTIS IN PROCESSIBUS INDUSTRIALIBUS IN REACTIONIBUS HYDROFORMYLATIONIS ET CARBONYLATIONIS
IN DILUTISSIMIS AMIACIS ACTIS VELOCITER ADHIERENTUR
QUI AD THEORIAM GENERALEM CATALYSIS HOMOGENICAE COMPLEXIBUS METALLORUM TRANSITIONORUM
PARTICIPANTIBUS PROVAHENDAM PLURIBUS CONSULTI CUM ORDINISSET ET DESCRIPSISSET MELIA NOVA
COMPOSITA. QUORUM STRUCTURAE CUM ACTIVITATE CATALYTICA, GRAM EXHIBENT. CONULANTIAE SUNT
QUI PRIMUM INVESTITARE CUMPTI COMPOSITA VARIORUM CRADUM OXYDATIONIS CONTINENTIA VINCLUM
METALLUM-METALLUM ATQUE COMPLEXUS THEM METALLUM. CUM IN USU S MULTIO. GRAVITATE VARIIS SUNT
QUI DE STUDIIS SYNTHESIS ET STRUCTURAE COMPOSITORUM COORDINATIVORUM ET CATALYSATORUM
IN FACILITATE CHIMICA PROVENTIS OPTIME MERITUS EST. ATQUE CUM INSTITUTO CHIMIAE
NOMINE REI LITTERAM VINCLA ILLUSTRIA CURAVIT
DOCTORIS HONORIS CAUSA
NOMEN ET DICNITATEM. IURA ET PRIVILEGIA CONTULIMUS ATQUE
IN EIUS REI FIDEM HASCE LITTERAS, UNIVERSITATIS NOSTRAE
SIGILLO MAIORE MUNITAS. SANCIENDAS CURAVIMUS.

DARAMUS CRACOVIAE DIE DECIMA SEPTIMA MENSIS IUNI ANNO BIS MILLESIMO QUINTO



LEONARDUS M. PRONIEWICZ

Leonardus M. Proniewicz
DECANUS CHIMICORUM DECANUS

FRANCISCUS ZIEJKA

Franciscus Ziejka
UNIVERSITATIS IACELLONICAE RECTOR

Kariera naukowa Profesora Ziółkowskiego jest związana z Wrocławiem, gdzie osiedlił się po wojnie, po opuszczeniu rodzinnego Husiatyna (obecnie Ukraina) i gdzie studiował chemię na Politechnice Wrocławskiej. Po studiach rozpoczął pracę na Uniwersytecie Wrocławskim i tu pokonywał kolejne szczeble drogi naukowej od doktoratu (1964), przez habilitację (1973) do profesury nadzwyczajnej (1976) i zwyczajnej (1984). W tym czasie kilkakrotnie przebywał na dłuższych stażach za

granicą, m.in. na Uniwersytecie im. Łomonosowa w Moskwie i na Uniwersytecie Stanford w USA.

Profesor Ziółkowski zapoczątkował i rozwinął w Polsce badania z obszaru katalizy homogenicznej z udziałem związków koordynacyjnych metali przejściowych tworząc znany na całym świecie ośrodek naukowy zajmujący się tą tematyką. Do rozwoju katalizy homogenicznej i chemii koordynacyjnej w Polsce, a szczególnie we Wrocławiu, przyczyniły się liczne kontakty międzynarodowe Profesora Ziółkowskiego i wielka aktywność w zapraszaniu znaczących uczonych z całego świata zarówno do Wrocławia jak i na liczne konferencje (Summer School on Coordination Chemistry) organizowane w Karpaczu lub Polanicy, a ostatnia 15-ta w Szklarskiej Porębie.

Wspólną cechą prac naukowych Profesora Ziółkowskiego, których opublikował ponad 230, jest dążenie do poznania i wyjaśnienia elementarnych etapów procesu katalitycznego oraz struktury aktywnych form katalizatora, a więc poszukiwanie zależności między strukturą związku i jego reaktywnością. Jest to obszar, który łączy w sobie chemię koordynacyjną i metaloorganiczną z katalizą homogeniczną i heterogeniczną, a ostatnio także z nanokatalizą. Większość tych badań ma charakter podstawowy i poznawczy, jednak nie można pominąć stałego zainteresowania Profesora Ziółkowskiego przemysłem chemicznym, co stanowiło nieraz inspirację do podjęcia i rozwinięcia nowej tematyki. Przykładem może być wyjaśnienie struktury i reaktywności trójrdzeniowego katalizatora kobaltowego z mieszanymi stopniami utlenienia dla homogenicznego utleniania *p*-kysłenu w procesie przemysłowego otrzymywania włókna elanowego. Kontynuacja badań procesów utleniania a później epoksydacji doprowadziła do opracowania nowych układów katalitycznych opartych na kompleksach kobaltu i molibdenu a także rodu. Został otrzymany oryginalny dimer zawierający rod na różnych stopniach utlenienia i najkrótsze znane wiązanie rod-rod. Chemię rodu rozwijał Profesor Ziółkowski wspólnie z Profesor Anną Trzeciak głównie w powiązaniu z procesem hydroformylacji, a inspiracją były tutaj kontakty z Zakładami Azotowymi w Kędzierzynie i Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej. W rezultacie otrzymano wiele nowych związków rodu i wyjaśniono wpływ właściwości elektronowych i sterycznych fosfin na aktywność katalityczną ich kompleksów z rodem, co stanowi trwały i istotny wkład do teorii katalizy homogenicznej. Opracowano nowe układy katalityczne aktywne nie tylko w rozpuszczalnikach organicznych ale także w wodzie. Efektem współpracy z Hutą Miedzi „Legnica” jest wdrożony patent na eliminację ditlenku siarki z gazów odlotowych oraz tlenków azotu z kwasu siarkowego. Najnowsze badania Profesora Ziółkowskiego dotyczą chemii palladu i nowych układów katalitycznych monomolekularnych i nanocząstkowych, aktywnych w przyjaznych dla środowiska cieczech jonowych.

Profesor Ziółkowski wypromował 14 doktorów (trzech pracujących w przemyśle chemicznym) z których 3 osoby uzyskały stopień doktora habilitowanego w tym dwie – Prof. dr hab. Anna Trzeciak i prof. dr hab. Teresa Szymańska-Buzar, tytuły profesorskie.

Przyznając godność doktora *honoris causa* Profesorowi Ziółkowskiemu, Senat Uniwersytetu Jagiellońskiego wyraził uznanie nie tylko dla Jego wybitnych osiągnięć naukowych, ale także dla wieloletniej dynamicznej współpracy z Zakładem Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz wkładu w rozwój badań nad syntezą i strukturą związków koordynacyjnych i katalizatorów na tym Wydziale. Profesor Ziółkowski zapraszał do udziału w programach międzynarodowych i konferencjach samodzielnych naukowców z Uniwersytetu Jagiellońskiego, a młodym pracownikom i studentom ułatwiał udział w szkoleniach i stazach zagranicznych. Chętnie uczestniczył w dyskusjach naukowych i konsultacjach, recenzował wiele wniosków profesorskich, prac doktorskich i habilitacyjnych.

Licznie przybyli na uroczystość naukowcy z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego bardzo serdecznie gratulowali Profesorowi otrzymanego wyróżnienia.

DOBRCZE ZDEFINIOWANE RUTENOWE KATALIZATORY METATEZY OLEFIN

WELL-DEFINED RUTHENIUM-BASED CATALYSTS OF OLEFIN METATHESIS

Cezary Pietraszuk

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

Abstract

Wprowadzenie

1. Przegląd dobrze zdefiniowanych katalizatorów metatezy olefin
 2. Katalizatory rutenowe w metatezie olefin
 3. Elementy mechanizmu metatezy olefin w obecności katalizatorów typu Grubbsa i jego konsekwencje dla projektowania katalizatorów procesu
 4. Katalizatory Grubbsa pierwszej generacji
 5. Katalizatory Grubbsa drugiej generacji
 6. Procesy prowadzące do rozkładu katalizatorów typu Grubbsa
 7. Katalizatory nie zawierające liganda fosfinowego
 8. Kompleksy zawierające heteroatom przy karbenowym atomie węgla
 9. Katalizatory Hoveydy-Grubbsa i inne układy zawierające chelatujący ligand alkilidynowy
 10. Kompleksy winylidynowe
 11. Kompleksy allenylidynowe
 12. Katalizatory typu Hofmanna
 13. Kompleksy hydroalkilidynowe
 14. Katalizatory chiralne
 15. Heterogenizowane kompleksy typu Grubbsa
- Podsumowanie
Najważniejsze monografie i prace przeglądowe
Piśmiennictwo cytowane
-



Dr Cezary Pietraszuk jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu. Uzyskał stopień magistra (1988) a następnie doktora nauk chemicznych (1995) prowadząc badania metatetycznych przekształceń winylosilanów pod kierunkiem Prof. Bogdana Marcińca.

Jest stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, Fundacji im. Aleksandra von Humboldta oraz Komisji Europejskiej. W latach 1998–2000 i 2002–2004 odbył długoterminowe staze naukowe w zespole Prof. Helmuta Fischera na Uniwersytecie w Konstancji. Jego zainteresowania naukowe obejmują chemię metaloorganiczną oraz katalizę kompleksami metali.

ABSTRACT

Olefin metathesis has become an important synthetic tool in organic and polymer chemistry. The family of ruthenium based catalysts tolerant of normal organic and polymer processing conditions and preserving their catalytic properties in the presence of the majority of functional groups has allowed a great number of new applications. The monograph gives a review of literature on well-defined ruthenium catalysts of olefin metathesis published till the end of 2004. The activity of catalytic systems based on different ruthenium complexes in metathetic reactions has been characterised. The methods of obtaining alkylidene complexes of ruthenium showing catalytic activity in olefin metathetic transformations have been described together with the reactions in which these compounds can be used as precatalysts.

Because of a large body of literature data on Grubbs catalysts and their significance in synthesis, much space is devoted to them, including the methods of their synthesis and the known processes leading to their decomposition. Elements of the mechanism of olefin metathesis the presence of Grubbs catalysts of the 1st and 2nd generation are presented together with the consequences for designing of new catalysts of the process. The catalysts containing a chelating alkylidene ligand, in particular the Hoveyda-Grubbs catalysts arousing increasing interest and already commercially available, have been discussed. Moreover, the paper provides characterisation of the cationic alkylidene complexes described by Hoffmann, allenylidene, vinylidene and alkylidenehydride complexes described by Werner. Preliminary results on obtaining chiral alkylidene ruthenium catalysts and their use in the asymmetric synthesis are also presented. Regarding a number of prospective commercial applications of metathesis in organic synthesis, the current status of the study on heterogenization of alkylidene ruthenium complexes in order to obtain active and stable catalysts for multiple use was described. The paper ends with a list of the most important, in the opinion of the author, monographs and review works on the application olefin metathesis catalysed by well-defined alkylidene complexes in organic and polymer synthesis.

Keywords: olefin metathesis, ruthenium alkylidene complexes, catalysts of olefin metathesis, organic synthesis, polymer synthesis

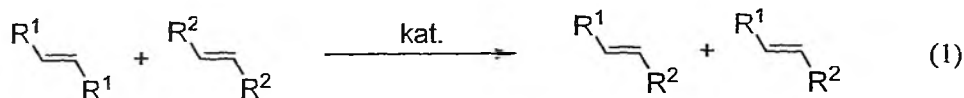
Słowa kluczowe: metateza olefin, kompleksy alkilidenu rutenu, katalizatory reakcji metatezy, synteza organiczna, synteza polimerów

WPROWADZENIE

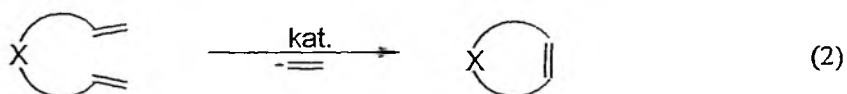
Metateza olefin jest katalitycznym procesem wymiany wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla, lub innymi słowy procesem (pozornej) wewnątrz lub międzycząsteczkowej wymiany atomów węgla pomiędzy parą wiązań podwójnych [1].

Metateza olefin jest ogólnym określeniem wielu reakcji, przedstawionych równaniami 1–5, spełniających wymagania przytoczonej definicji.

Metateza krzyżowa (ang. *Cross-Metathesis*, CM) (lub homo-metateza dla $R^1 = R^2$)



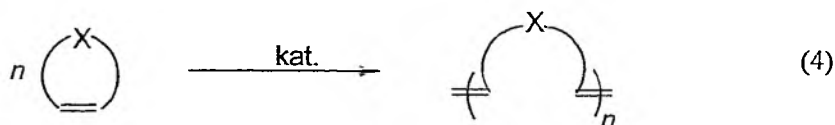
Reakcja cyklizacji metatetycznej (ang. *Ring Closing Metathesis*, RCM)



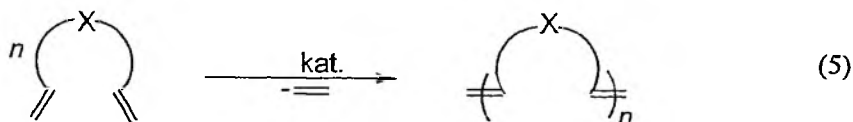
Metateza z otwarciem pierścienia (ang. *Ring Opening Metathesis*, ROM)



Polimeryzacja metatetyczna z otwarciem pierścienia (ang. *Ring Opening Metathesis Polymerization*, ROMP)



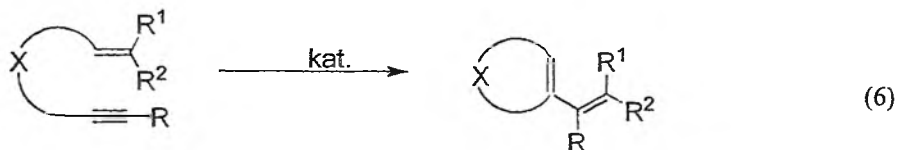
Polimeryzacja metatetyczna dienów acyklicznych (ang. *Acyclic Diene Metathesis Polymerization*, polimeryzacja ADMET)



Definicja nie obejmuje procesów, w których uczestniczy wiązanie podwójne i wiązanie potrójne węgiel–węgiel (równanie 6 i 7). Jednak oba typy reakcji charakte-

ryzują się analogicznymi mechanizmami. Istnieje ponadto szeroki zestaw katalizatorów zdolnych inicjować zarówno metatezę olefin jak i enynów.

Reakcja cyklizacji metatetycznej enynów:



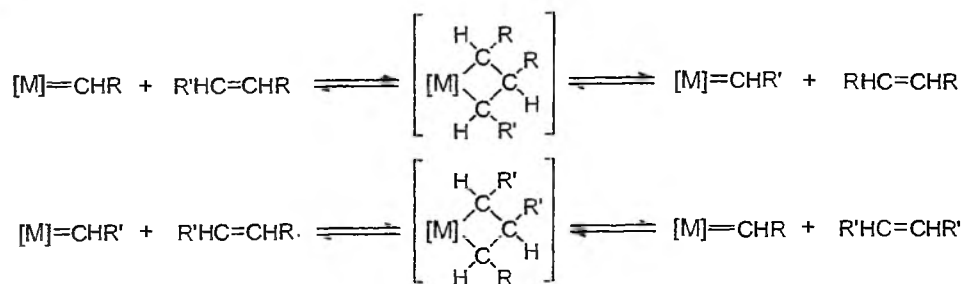
Metateza krzyżowa alkenów z alkinami:



Reakcja metatezy olefin została odkryta w połowie lat 50. ubiegłego wieku w kilku różnych laboratoriach przemysłowych podczas badań nad rozszerzeniem zakresu zastosowań polimeryzacji typu Zieglera i analogicznych procesów polimeryzacji olefin [2]. Tabelaryczne zestawienie najważniejszych patentów i publikacji związanych z odkryciem i wstępnym etapem badań procesów metatetycznych przedstawił Ivin w swojej monografii [3]. Termin *olefin metathesis* wprowadził Calderon w 1967 roku [4].

Istnieje wiele układów katalitycznych zarówno hetero- jak i homogenicznych zdolnych inicjować metatezę olefin. Układy heterogeniczne mogą być stosowane nie tylko w fazie gazowej ale także w reakcjach prowadzonych w fazie ciekłej. Ogólnie katalizatory heterogeniczne metatezy olefin można podzielić na klasyczne katalizatory tlenkowe np. $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ i katalizatory powstałe w wyniku oddziaływania kompleksu metalu lub związku metaloorganicznego z nośnikiem np. $\text{W}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnBu}_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$. Klasyczne, źle zdefiniowane homogeniczne katalizatory metatezy olefin są bardzo różnorodne i zawierają związki (najczęściej chlorki) metali grup 4–9, w szczególności Mo, W, Re oraz w mniejszym stopniu Ti, Ru i Rh w kombinacji ze związkiem metaloorganicznym oraz czasami dodatkowym składnikiem [1]. Katalizatory te zostały opisane w wielu pracach przeglądowych, w tym monografii Ivina [1, 3]. Przykładem klasycznych katalizatorów homogenicznych może być katalizator Calderona $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ aktywny już w temperaturze pokojowej, a także WCl_6/BuLi , $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$, $\text{WCl}_4/\text{EtAlCl}_2$, $\text{ReCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{TiCl}_4/\text{EtMgBr}$, $\text{MoCl}_3(\text{NO})/\text{EtAlCl}_2$. Katalizatory takie charakteryzowały się stosunkowo niską ceną i umożliwiały dla wybranych układów efektywny przebieg polimeryzacji metatetycznej z otwarciem pierścienia ROMP i metatezy krzyżowej. Układy heterogeniczne znalazły zastosowanie w procesach przemysłowych (np. proces neoheksenowy lub proces SHOP, ang. *Shell Higher Olefin Process*) [1].

Historycznie postęp w badaniach reakcji, w szczególności dotyczący jej zastosowań w syntezie organicznej i chemii polimerów jest ściśle związany z udoskonalaniem stosowanych układów katalitycznych.



Schemat 1. Mechanizm karbenowy metatezy olefin [5]

Mechanizm metatezy olefin został zaproponowany przez Chauvina w 1971 roku (Schemat 1) [5]. W myśl powyższego mechanizmu reakcja jest katalizowana przez kompleksy karbenowe¹, które po koordynacji olefiny i utleniającej cyklizacji tworzą w stanie przejściowym kompleksy metalacyklobutanowe. Aktywność układów katalitycznych nie zawierających kompleksów alkilidenowych w reakcji metatezy jest związana z powstawaniem tych związków *in situ* w warunkach eksperymentu, na drodze reakcji składników układu katalitycznego lub wprowadzonych promotorów z substratami. Szereg układów katalitycznych, których mechanizm działania tłumaczony jest powstawaniem *in situ* aktywnych kompleksów alkilidenowych, charakteryzuje się bardzo wysoką aktywnością i względną stabilnością wobec grup funkcyjnych. Układy takie wykazują jednak wiele wad uniemożliwiających stosowanie ich w bardziej zaawansowanych badaniach, gdy oczekuje się otrzymania związków o ściśle określonej strukturze, a w przypadku polimerów także o możliwie najwęższej dystrybucji masy cząsteczkowej. Wysoka aktywność „klasycznych układów” powoduje zmniejszenie selektywności. Ponadto, w takich układach kompleksy alkilidenowe są generowane z niską wydajnością i ulegają rozkładowi w trakcie trwania reakcji [6]. Kontrola struktury tworzonych *in situ* kompleksów alkilidenowych jest ograniczona.

Synteza związków o żądanej, dokładnie określonej strukturze wymaga zastosowania dobrze zdefiniowanych katalizatorów, których geometria, elektronowe i steryczne wpływy ligandów kontrolują reaktywność i stereochemię procesu, stabilność katalizatora oraz tolerancję wobec grup funkcyjnych reagentów. W ujęciu niniejszej pracy katalizator dobrze zdefiniowany to taki, który (*i*) pod względem stopnia utlenienia metalu i sfery koordynacyjnej ligandów przypomina rzeczywisty katalizator procesu (tj. indywidualum uczestniczące w cyklu katalitycznym), (*ii*) jest wystarczająco stabilny aby była możliwa jego charakterystyka spektroskopowa i rentgenostrukturalna i (*iii*) daje możliwość obserwacji i kontroli tworzących się produktów pośrednich. Od czasu syntezy pierwszego kompleksu alkilidenowego [7] i zapropo-

¹ W niniejszym opracowaniu dla kompleksów zawierających wiązanie podwójne metal-węgiel będzie stosowane zalecane przez IUPAC określenie *kompleksy alkilidenowe*

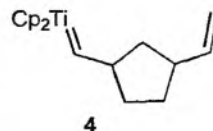
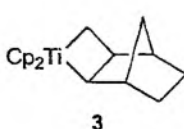
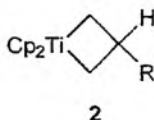
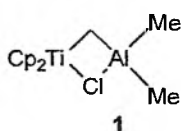
nowaniu mechanizmu karbenowego metatezy olefin nastąpił znaczący postęp w badaniach kompleksów alkilidenowych, w tym katalizatorów metatezy olefin, który doprowadził do syntezy kompleksów alkilidenowych Ti, Ta, W, Mo i Re. Jednak dopiero synteza i optymalizacja aktywnych katalitycznie w procesach metatetycznych kompleksów alkilidenowych rutenu, charakteryzujących się wysoką tolerancją wobec powietrza, wilgoci i szeregu grup funkcyjnych reagentów przyczyniła się do niezwykle dynamicznego rozwoju badań i wzrostu zakresu stosowalności całej grupy reakcji metatezy w syntezie organicznej i chemii polimerów.

W niniejszym opracowaniu omówione zostały kompleksy alkilidenowe rutenu, najważniejsze i najczęściej stosowane obecnie, dobrze zdefiniowane katalizatory² metatezy olefin. Na tle najważniejszych elementów mechanizmu metatezy olefin przedstawione zostały postępy badań nad optymalizacją katalizatorów rutenowych i projektowaniem katalizatorów o pożądanych właściwościach.

1. PRZEGLĄD DOBRZE ZDEFINIOWANYCH KATALIZATORÓW METATEZY OLEFIN

1.1. KOMPLEKSY TYTANU

Pierwszym przykładem dobrze zdefiniowanego kompleksu alkilidenowego, który katalizuje metatezę olefin i może być reizolowany z dużą wydajnością z mieszaniny reakcyjnej jest kompleks Tebbego **1** [8]. W wyniku reakcji kompleksu Tebbego z alkenami w obecności zasad Lewisa (np. pirydyny) otrzymane zostały izolowalne kompleksy tytanacyklobutanowe **2** [9].



Był to pierwszy przykład izolacji kompleksu metalacyklobutanowego z układu reakcyjnego kompleks alkilidenowy/olefina [9]. Kompleksy tytanacyklobutanowe są aktywne w procesie metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia cykloolefin. Polimeryzacja norbornenu katalizowana kompleksem **3** jest pierwszym udowodnionym przykładem tzw. żyjącej polimeryzacji dla ROMP cykloolefin [10]. W warunkach reakcji, z kompleksu tytanacyklobutanowego **3**, pozostającego w równowadze z kompleksem metylidenowym, w wyniku metatetycznego rozpadu tworzy się kompleks **4**.

² Kompleksy alkilidenowe rutenu typu Grubbsa są w rzeczywistości *prekatalizatorami* reakcji metatezy

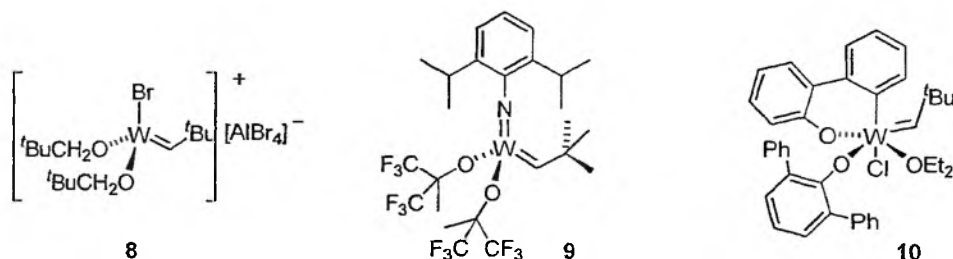
1.2. KOMPLEKSY TANTALU

Kompleks $[\text{Ta}(=\text{CH}^t\text{Bu})\text{Cl}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{PMe}_3)]$ (**5**) reaguje ze styrenem z wytworzeniem izolowalnego kompleksu benzyldenowego [11]. Kompleksy tantalacyklobutanowe mogą być otrzymane w wyniku reakcji kompleksów alkilidenowych np. $[\text{Ta}(=\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OR})_3(\text{THF})]$ (**6**), (gdzie OR oznacza ligand 2,6-diiizopropylfenoksylowy) z norbornenem [12, 13]. Tak otrzymane kompleksy inicjują ROMP norbornenu. Kompleksy alkilidenowe tantalum inicjują także metatezę pentenu-2 [12, 13].

1.3. KOMPLEKSY WOLFRAMU

Chemia kompleksów alkilidenowych wolframu datuje się od 1964 roku kiedy E.O. Fischer otrzymał pierwszy kompleks alkilidenowy $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{CPh}(\text{OMe})\}]$ (**7**) [7]. Kompleksy alkilidenowe (typu Fischera) wykazywały najczęściej niską aktywność katalityczną lub były aktywne tylko w obecności kokatalizatora [np. 14–17].

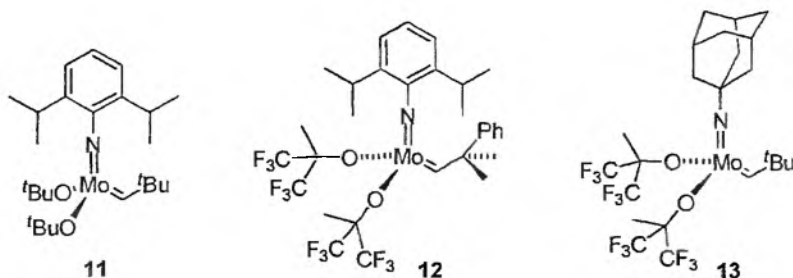
Osborn otrzymał kationowy kompleks **8**, który inicjuje ROMP cykloolefin oraz metatezę wewnętrznych olefin acyklicznych [18, 19]. W 1986 roku Schrock opisał serię imidoalkilidenowych kompleksów wolframu np. **9** [20–22].



Kompleks z podstawnikami *tert*-butoksyłowymi inicjuje ROMP cykloolefin, pozostaje przy tym nieaktywny w procesach metatezy krzyżowej. Zdecydowanie bardziej aktywne są kompleksy zawierające silniej elektronoakceptorowe ligandy anionowe, inicjują polimeryzację norbornenu (już w temperaturze 0°C) a także reakcję metatezy wewnętrznych olefin acyklicznych. Kompleksy alkilidenowe wolframu opisane przez Basseta **10** [23–25] są efektywnymi katalizatorami szeregu przekształceń metatetycznych [26], jednak natura rzeczywistego katalizatora procesu nie została potwierdzona. Alkilidenowe kompleksy wolframu tracą swoje właściwości katalityczne w obecności wielu grup funkcyjnych, wilgoci i tlenu. Znane są jednak przykłady zarówno efektywnej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP) jak i metatezy krzyżowej alkilosilanów, alkilostannanów, estrów, eterów, fosfanów i sulfanów [26].

1.4. KOMPLEKSY MOLIBDENU

Schrock i wsp. otrzymali szereg alkilidenowych kompleksów molibdenu aktywnych w transformacjach metatetycznych olefin (np. **11–13**) [27–29]. Ich aktywność silnie zależy od właściwości elektronoakceptorowych ligandów anionowych.



Imidoalkilidenowe kompleksy molibdenu katalizują polimeryzację metatetyczną z otwarciem pierścienia (ROMP) (także złączącą polimeryzację) wielu monomerów cyklicznych, w tym zawierających wybrane grupy funkcyjne (np. estry, etery, acetale) [6, 30–32], polimeryzację dienów acyklicznych [33, 34], polimeryzację terminalnych alkinów i diynów [29, 35–39].

Kompleks $[\{(CF_3)_2MeCO\}_2(NAr)Mo(=CCMe_2Ph)]$ (**12**), obecnie dostępny handlowo, jest najczęściej stosowanym dobrze zdefiniowanym katalizatorem molibdenowym. Jego zakres zastosowań obejmuje nie tylko procesy polimeryzacji lecz także metatezę krzyżową, w tym reakcje z udziałem szeregu grup funkcyjnych, reakcje cyklizacji metatetycznej i procesy metatezy z otwarciem pierścienia. Zastosowanie kompleksów molibdenowych w tych reakcjach opisane zostało w szeregu pracach przeglądowych [40–43]. Należy ponadto zwrócić uwagę, że w ostatnich latach nastąpił istotny postęp w syntezie katalizatorów chiralnych Mo i ich zastosowań do asymetrycznej cyklizacji metatetycznej (ang. *Asymmetric Ring Closing Metathesis*, ARCM) i asymetrycznej metatezy z otwarciem pierścienia (ang. *Asymmetric Ring Opening Metathesis*, AROM) [44].

Opisane imidoalkilidenowe kompleksy molibdenu są względnie wrażliwe na wilgoć i tlen i muszą być stosowane w atmosferze obojętnej z użyciem bezwodnych rozpuszczalników. Są ponadto wrażliwe na działanie szeregu grup funkcyjnych takich reagentów jak kwasy karboksylowe, ketony, aldehydy, większość alkoholi i amin pierwszorzędowych. Jednak w przeciwieństwie do kompleksów rutenu pierwszej generacji są aktywne katalitycznie w metatetycznych przekształceniach w obecności fosfanów [45], sulfanów [46, 47], nitryli [48] i alkoholi zawierających grupę hydroksylową w miejscu, w którym jej kontakt z centrum metalu jest utrudniony ze względu na steryczne [49].

1.5. KOMPLEKSY RENU

Stabilny i dobrze scharakteryzowany alkilidenowo-alkilidynowy kompleks renu $[(CF_3)_2MeCO)_2Re(\equiv C^tBu)(=CH^tBu)]$ (14) inicjuje metatezę pentenu-2 oraz olefin funkcyjnych, jednak jego aktywność jest niższa niż opisanych powyżej kompleksów wolframu i molibdenu [50].

2. KATALIZATORY RUTENOWE W METATEZIE OLEFIN

Grupy funkcyjne obecne w układzie reakcyjnym mogą w różny sposób oddziaływać z katalizatorem. Mogą konkurować z wiązaniem podwójnym w koordynacji do centrum metalu i obniżać w ten sposób aktywność katalityczną, mogą także reagować z centrum metalu w wyniku czego następuje utrata właściwości katalitycznych. Istotną niedogodnością katalizatorów imidoalkilidenowych wolframu i molibdenu jest ich względnie wysoka reaktywność wobec tlenu, wilgoci i wielu grup funkcyjnych. Synteza aktywnych katalitycznie w przekształceniach metatetycznych olefin kompleksów alkilidenowych rutenu i analiza szeregu danych eksperymentalnych dotyczących reaktywności różnych kompleksów alkilidenowych w stosunku do grup funkcyjnych pozwoliły na określenie związków pomiędzy strukturą i reaktywnością. Dla kompleksów alkilidenowych metali grup 4–8 reaktywność w stosunku do olefin rośnie wraz ze wzrostem numeru grupy. W przypadku rutenu ich aktywność wobec wiązania podwójnego C=C przewyższa reaktywność wobec innych grup funkcyjnych (Rys. 1) [51]. Ma to istotne znaczenie w katalizie. Dlatego poszukiwania metod syntezy nowych kompleksów alkilidenowych metali grup 8 i przypuszczalnie 9 oraz badania ich reaktywności powinny umożliwić syntezę selektywnych katalizatorów procesów metatetycznych.

| Tytan | Wolfram | Molibden | Ruten | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|
| Alkohole, woda | Alkohole, woda | Alkohole, woda | Olefiny | ↑ wzrastająca reaktywność |
| Kwasy | Kwasy | Kwasy | Alkohole, woda | |
| Aldehydy | Aldehydy | Aldehydy | Kwasy | |
| Ketony | Ketony | Olefiny | Aldehydy | |
| Estry, Amidy | Olefiny | Ketony | Ketony | |
| Olefiny | Estry, amidy | Estry, amidy | Estry, amidy | |

Rysunek 1. Reaktywność katalizatorów metatezy olefin – kompleksów metali grup 4, 6 i 8 wobec wybranych grup funkcyjnych [51]

Chemia kompleksów alkilidenowych rutenu rozwija się od 1971 roku [52] choć pierwszy kompleks został wyizolowany przez Ropera dopiero 15 lat później [53]. Do

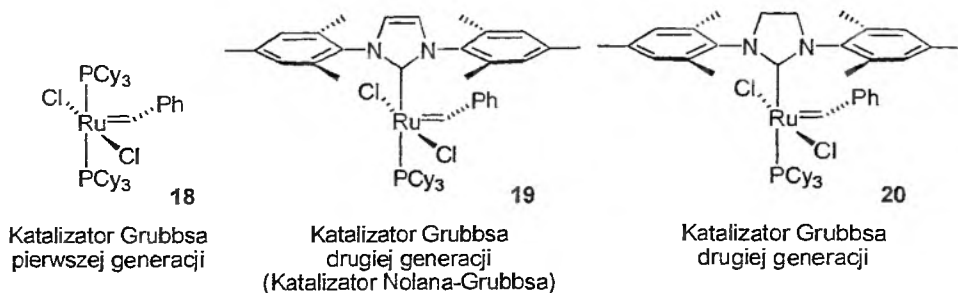
momentu syntezy w 1992 roku pierwszych kompleksów alkilidenowych typu Grubbsa, aktywnych w ROMP wybranych cykloolefin [54] otrzymano i scharakteryzowano szereg kompleksów alkilidenowych rutenu, które opisano w wielu pracach przeglądowych [55, 56]. Nie stwierdzono jednak ich aktywności katalitycznej w procesach przekształceń metatetycznych olefin.

Z drugiej strony sole i kompleksy rutenu takie jak np. RuCl_2 są efektywnymi inicjatorami ROMP cyklobutenu i jego pochodnych [57, 58], bicyklo[4.2.0]oktenu-7 i norbornenu [59]. Układy takie cechują się wysoką tolerancją w stosunku do tlenu, wilgoci i szeregu grup funkcyjnych umożliwiającą nawet prowadzenie reakcji w alkoholach lub w wodzie [59, 60]. Reakcja prowadzona w rozpuszczalnikach organicznych charakteryzuje się długim okresem indukcji [61–64]. Wykazano, że dodatek wody do układu znacznie przyspiesza generowanie rzeczywistego katalizatora procesu, który nie został jednak zidentyfikowany [65]. Zaobserwowano, że $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2]$ (**15**) jest aktywnym inicjatorem ROMP 7-oksanoorbornenów i ich pochodnych w roztworach wodnych [65, 66], zaś w mieszaninach reakcyjnych obserwowano tworzenie kompleksów olefinowych $\text{Ru}(\text{II})$ [67]. Niektóre kationowe kompleksy rutenu(II) były stosowane w fotoindukowanej metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia różnych podstawionych norbornenów i 7-oksanoorbornenów [68, 69]. Wiele innych kompleksów rutenu w odpowiednich warunkach lub w wyniku oddziaływania z substancjami kokatalizującymi, takimi jak diwodór, TFA, ditlen, epoksydy wykazuje aktywność katalityczną w określonych przekształceniach metatetycznych olefin [70–72].

Wszystkie wymienione układy należy traktować jako źle zdefiniowane, ponieważ nie udało się zidentyfikować w mieszaninach reakcyjnych kompleksów alkilidenowych lub rutenacyklobutanowych.

W literaturze funkcjonuje wiele przykładów wykorzystania pochodnych diazowych w celu generacji *in situ* aktywnych metatetycznie kompleksów alkilidenowych rutenu. Stwierdzono, że dodatek diazoocetanu etylu zwiększa aktywność $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2]$ w ROMP cykloolefin i umożliwia polimeryzację cyklooktenu [73]. Noels użył szeregu kompleksów rutenu w układzie z trimetylosililodiazometanem (TMDS) i zaobserwował aktywność katalityczną takich układów w polimeryzacji zarówno cykloolefin o dużych naprężeniach w pierścieniu jak i cyklooktenu [74–78]. Szczególnie aktywny okazał się układ $[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})\}_2]$ (**16**) / 2eq. PCy_3 / TMDS dla którego zaobserwowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR tworzenie się monofosfinowych kompleksów alkilidenowych $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)\text{LRu}(=\text{CHR})]$ [74, 75]. Stwierdzono ponadto [70, 79], że szereg kompleksów diallilowych rutenu inicjuje ROMP norbornenów. Ich aktywność można ponadto zwiększyć w wyniku dodatku TMDS [80–82]. $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4]$ (**17**) w obecności diazoocetanu etylu inicjuje ROMP norbornenu ze styrenem [83]. Przełomem w badaniach nad dobrze zdefiniowanymi katalizatorami rutenowymi metatezy olefin było otrzymanie przez Grubbsa i wsp. w 1992 roku 3,3-difenylopropen-2-ylidenowego kompleksu rutenu [54]. Od tego czasu nastąpił intensywny rozwój badań nad syntezą i optymalizacją rutenowych katalizatorów metatezy olefin, z których obecnie najczęściej stosowane są katalizatory difosfinowe typu **18**,

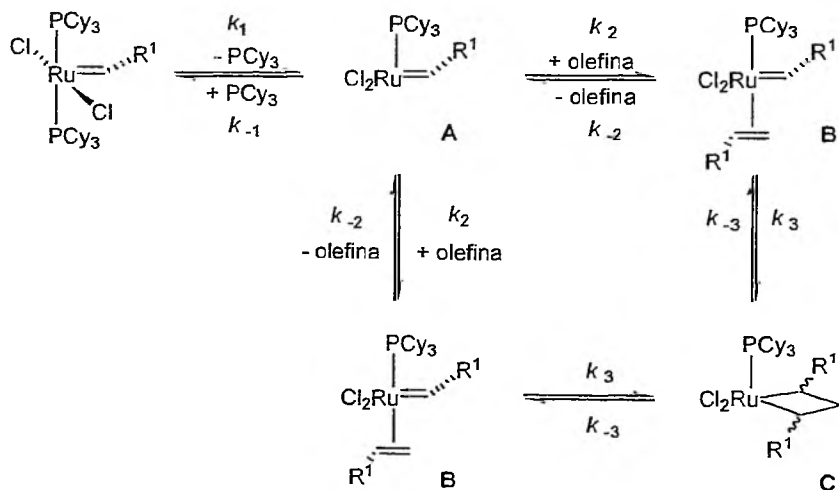
tw. katalizatory pierwszej generacji oraz kompleksy zawierające ligandy 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)imidazol-2-ylidenowy **19** lub 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidenowy **20**, tzw. katalizatory drugiej generacji.



3. ELEMENTY MECHANIZMU METATEZY OLEFIN W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW TYPU GRUBBSA I JEGO KONSEKWENCJE DLA PROJEKTOWANIA KATALIZATORÓW PROCESU

Badania mechanizmu procesów katalitycznych odgrywają istotną rolę w rozwoju nowych generacji efektywnych katalizatorów o żądanych właściwościach. Dla tego szczególną troską wielu grup badawczych, w szczególności Grubbsa i (dla reakcji biegnących w fazie gazowej) Chena było ustalenie mechanizmu inicjacji i przebiegu cyklu katalitycznego dla określonych katalizatorów.

Na podstawie wyników wielu wykonanych eksperymentów zaproponowano następujący mechanizm metatezy olefin katalizowanej przez kompleksy alkilidenu rutenu typu Grubbsa (Schemat 2) [84, 85].



Schemat 2. Mechanizm metatezy olefin w obecności kompleksów alkilidenu rutenu typu Grubbsa

Schemat przedstawia tzw. mechanizm dysocjacyjny, zgodnie z którym dysocjacja fosfiny z prekatalizatora powoduje powstanie wysokoreaktywnego $14\bar{e}$ kompleksu przejściowego **A**, do którego następnie koordynuje olefina. Utleniająca cyklizacja w kompleksie **B** prowadzi do powstania $14\bar{e}$ kompleksu rutenacyklobutanowego **C**, który następnie ulega rozpadowi metatetycznemu z wytworzeniem kompleksu **B**. Szereg danych eksperymentalnych takich jak:

- inhibitujący wpływ dodatku wolnej fosfiny na szybkość reakcji cyklizacji metatetycznej,
- liniowa zależność k_{obs} od $1/[\text{PCy}_3]$ dla cyklizacji metatetycznej i uzyskana z tej zależności (po ekstrapolacji, dla wysokich wartości $[\text{PCy}_3]$) wartość k_{obs} bliska 0,
- pierwszorzędowy przebieg cyklizacji metatetycznej malonianu dietylu w stosunku do katalizatora i do dienu potwierdza mechanizm dysocjacyjny [86, 87].

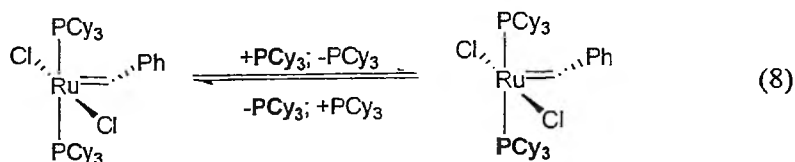
Należy zaznaczyć, że mechanizm asocjacyjny był we wstępnych doniesieniach literaturowych wskazywany jako bardziej prawdopodobny [85]. Powyższy mechanizm wymaga dalszych badań, co nastrocza jednak szereg trudności. W szczególności nie zaobserwowano w roztworze za pomocą metod spektroskopowych $14\bar{e}$ kompleksu przejściowego **A** (Schemat 2), choć badania w fazie gazowej potwierdzają jego tworzenie się [88–91]. Przepuszczalnie jest to spowodowane jego zbyt małym stężeniem. Za wyjątkiem szczególnie dobranych układów [92], nie obserwuje się także kompleksów olefinowych. Szereg problemów dotyczących tego mechanizmu pozostaje nie rozwiązanych. Nieznana jest geometria kompleksów, w szczególności **A** i **C** (Schemat 2). Tworzenie się kompleksu rutenacyklobutanowego **C** nie zostało dotychczas potwierdzone metodami spektroskopowymi, nie wykazano ponadto czy jest to produkt przejściowy czy jedynie stan pośredni, jak sugerują badania mechanizmu w fazie gazowej [88–91].

Zgodnie z przedstawionym mechanizmem aktywność katalityczna kompleksów typu Grubbsa jest pochodną względnych szybkości następujących procesów [93, 94]:

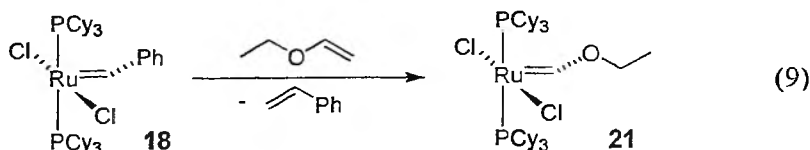
1. dysocjacji fosfiny (k_1), która określa szybkość z jaką prekatalizator ulega przekształceniu w indywiduum uczestniczące w cyklu katalitycznym
2. rekoordynacji fosfiny (k_{-1}) i koordynacji olefiny (k_2).
3. tworzenia postulowanego kompleksu metalacyklobutanowego (k_3), która określa szybkość tworzenia wiązań węgiel–węgiel. Przyjmuje się, że szybkość utleniającej addycji prowadzącej do powstania kompleksu **C** jest wyższa niż procesów substytucji [85].

Wysoką aktywność katalityczną obserwuje się, gdy inicjacja jest szybka tzn. gdy wartość k_1 jest wysoka i gdy koordynacja olefiny do kompleksu przejściowego **A** następuje szybciej niż rekoordynacja fosfiny (tj. stosunek wartości k_{-1}/k_2 jest mały). Wartości k_{-1} i k_2 nie zostały zmierzone bezpośrednio, gdyż kompleks **A** nie jest obserwowany w roztworze.

Badania procesu wymiany liganda fosfinowego (równ. 8) za pomocą metod spektroskopii ^{31}P NMR pozwoliły określić stałą szybkości procesu [84].

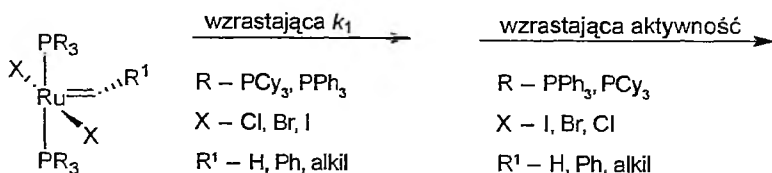


Badania wskazują, że pseudopierwszorzędowa stała szybkości wymiany nie zależy od stężenia fosfiny. Z kolei reakcja katalizatorów pierwszej $[(\text{PR}_3)_2\text{X}_2\text{Ru}(=\text{CHR}^1)]$ i drugiej generacji $[\text{L}(\text{PR}_3)\text{X}_2\text{Ru}(=\text{CHR}^1)]$ z eterem etylowo winylowym (równ. 9) pozwoliła określić wartość k_{obs} procesu oraz stosunek wartości k_{-1}/k_2 dla szeregu katalizatorów [84].

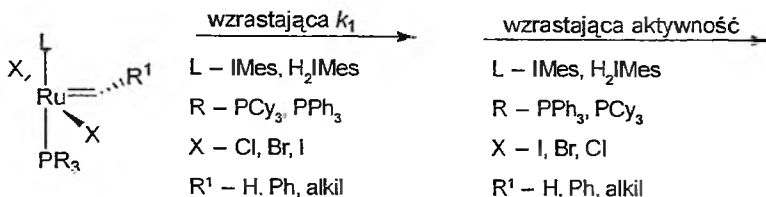


Eter etylowinylowy został wybrany do badań ponieważ reakcja metatetycznej wymiany liganda alkilidenu (równ. 9) przebiega regioselektywnie, ilościowo i nieodwracalnie. Dla wszystkich badanych katalizatorów stwierdzono, że w warunkach nasycenia tj. gdy $k_2[\text{olefina}] \gg k_{-1}[\text{PR}_3]$ obserwowana stała szybkości k_{obs} nie zależy od stężenia olefiny zaś dysocjacja fosfiny jest etapem decydującym o szybkości reakcji. Uzyskane wyniki potwierdzają, że zarówno wymiana fosfiny jak i reakcja kompleksów $[(\text{PR}_3)_2\text{X}_2\text{Ru}(=\text{CHR}^1)]$ i $[\text{L}(\text{PR}_3)\text{X}_2\text{Ru}(=\text{CHR}^1)]$ z eterem etylowo winylowym zachodzi zgodnie z mechanizmem dysocjacyjnym [85].

Przeprowadzono także badania wpływu ligandów na mechanizm i aktywność katalizatorów Grubbsa pierwszej $[(\text{PR}_3)_2\text{X}_2\text{Ru}(=\text{CHR}^1)]$ i drugiej generacji $[\text{L}(\text{PR}_3)\text{X}_2\text{Ru}(=\text{CHR}^1)]$ [85, 87]. Stwierdzono, że X, L, PR_3 i podstawniki R^1 w ligandzie alkilidenu mają istotny wpływ na szybkość etapu inicjacji i aktywność katalityczną. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach poniżej



Rysunek 2. Wpływ ligandów i podstawników na szybkość etapu inicjacji i aktywność katalityczną dla katalizatorów Grubbsa pierwszej generacji



Rysunek 3. Wpływ ligandów i podstawników na szybkość etapu inicjacji i aktywność katalityczną dla katalizatorów Grubbsa drugiej generacji

Obserwowany istotny wzrost aktywności katalitycznej dla kompleksów drugiej generacji nie jest związany, jak początkowo sądzono, ze wzrostem szybkości etapu inicjacji (k_1) lecz ze znacznie wyższą szybkością wiązania olefiny przez 14 η kompleks A (Schemat 2) w stosunku do szybkości rekoordinacji fosfiny tj. ze znacznie niższą wartością k_{-1}/k_2 . W istocie, wartość k_1 dla $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (20) jest o dwa rzędy wielkości niższa od k_1 dla analogu $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (18), jednak stosunek wartości k_{-1}/k_2 jest dla kompleksu drugiej generacji aż 10 000 razy niższy (Tabela 1) [84, 85].

Tabela 1. Wartości k_1 i k_{-1}/k_2 dla katalizatorów Grubbsa pierwszej i drugiej generacji

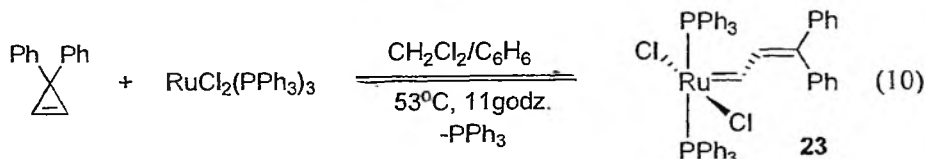
| Katalizator | k_1 | k_{-1}/k_2 |
|--|--------------------------------|--------------|
| $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (18) | $9,6 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$ | 13000 |
| $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (20) | $0,13 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$ | 1,25 |

W analogiczny sposób można wytłumaczyć także niższą aktywność katalityczną określonych pochodnych, których szybkości inicjacji są relatywnie wysokie np różnicę aktywności $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (18) i pochodnej jodkowej. Kompleksy drugiej generacji wykazują wyższe powinowactwo do π -akceptorowych ligandów olefinowych niż do σ -donorowych PR_3 (w szczególności trialkilofosfin).

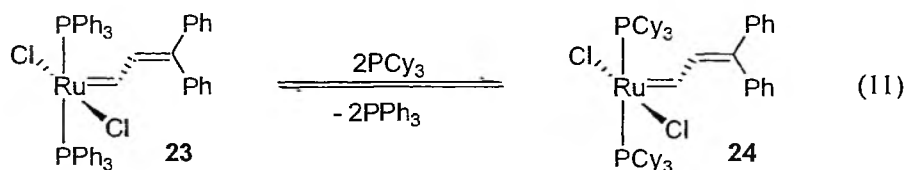
Omówione aspekty mechanizmu mają także istotny wpływ na kontrolę masy cząsteczkowej i jej dystrybucji w procesach ROMP. Poprzez odpowiedni dobór katalizatora oraz warunków reakcji można wpływać na wartość k_1 oraz szybkość etapu propagacji. Np. dodatek wolnej fosfiny nie ma wpływu na wartość k_1 (k_1 nie zależy od stężenia PR_3 [84]) natomiast pozwala modyfikować szybkość rekoordinacji fosfiny $k_2[\text{PR}_3]$. Efekt ten został wykorzystany w ROMP pochodnych norbornenu i oksanorbornenu [95].

4. KATALIZATORY GRUBBSA PIERWSZEJ GENERACJI

Korzystając z doświadczeń uzyskanych podczas syntez związków wolframu, w celu otrzymania kompleksu alkilidenu rutenu przeprowadzono reakcję 3,3-difenylocyklopropenu z $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**22**) (równ. 10).



W wyniku reakcji otrzymano pierwszy alkilidenuowy kompleks rutenu **23** zdolny inicjować metatetyczne przekształcenia olefin. Okazał się on aktywny katalitycznie jedynie w ROMP cykloolefin bogatych w elektrony, o silnych naprężeniach w pierścieniu [54]. Zgodnie z przewidywaniami kompleks był stabilny wobec wilgoci, powietrza i wielu grup funkcyjnych. Za pomocą spektroskopii ^1H NMR zaobserwowano podczas ROMP norbornenu tworzenie się z prekatalizatora **23** nowych kompleksów alkilidenuowych, co jest zgodne z zaproponowanym mechanizmem (schemat 2). Istotną modyfikacją katalizatora **23** była wymiana ligandów PPh_3 na silniej elektronodonorowe PCy_3 (równ. 11) [96].

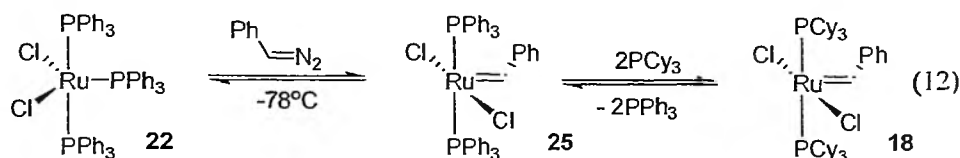


Odkryto w ten sposób zależność aktywności katalitycznej kompleksów typu Grubbsa od wzrostu zasadowości i rozbudowania przestrzennego (wyrażonego wartościami kąta Tolmana [97]) liganda fosfinowego. Warto dodać, że otrzymany wynik jest sprzeczny z rezultatami badań prowadzonych dla katalizatorów W i Mo typu Schrocka, dla których wzrost aktywności katalitycznej następuje wraz ze wzrostem właściwości elektronoakceptorowych ligandów [6, 98, 99]. Oznacza to, że nie można bezpośrednio przenieść zależności obserwowanych dla kompleksów alkilidenuowych grupy 6 na kompleksy alkilidenuowe rutenu. Kompleksów typu **23** i **24** nie można wyizolować w formie monomerycznej, jeśli zawierają ligandy fosfinowe charakteryzujące się wielkością kąta Tolmana niższą od 145° (wartość dla PPh_3) [100].

Kompleks **24** wykazuje aktywność katalityczną wobec olefin acyklicznych, jest także efektywnym katalizatorem metatezy krzyżowej Z-2-pentenu, cyklizacji metatetycznej dienów prowadzącej do otrzymania pierścieni 5, 6, 7 i 8-członowych [96, 101] oraz związków makrocyklicznych [102, 103], ROMP pochodnych norbornenu [104] cyklooktenów [105] i cyklobutenów [106] oraz metatetycznej cyklizacji

enynów [107]. Opisano wiele zastosowań tego kompleksu w syntezie organicznej [np. 103]. Przedstawione przykłady nie wyczerpują zakresu zastosowań kompleksu **24**. Należy jednak dodać, że kompleks cechuje się znacznie niższą aktywnością od kompleksów Mo i W typu Schrocka (**9**, **11**, **12**).

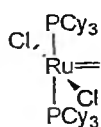
Ze względu na trudności syntetyczne związane z otrzymaniem pochodnych cyklopropenu oraz trudności z powiększeniem skali syntezy kompleksu **24** poszukiwano nowych aktywniejszych kompleksów i dróg ich syntezy.



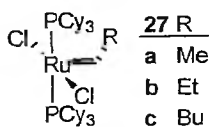
Istotny postęp przyniosła metoda wykorzystująca pochodne diazowe jako prekursorzy karbenów (równ. 12) [108, 109]. Metoda umożliwia otrzymanie kompleksu **18** w skali kilogramowej. Kompleks **18** jest stabilny termicznie i charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną we wszystkich typach przekształceń metatetycznych olefin. Jest także efektywnym katalizatorem metatezy krzyżowej szeregu olefin, cyklizacji metatetycznej dienów prowadzącej do otrzymania różnej wielkości pierścieni karbo- i heterocyklicznych [110], umożliwia też cyklizację metatetyczną z wytworzeniem związków makrocyklicznych [110]. Katalizuje cyklizację metatetyczną enynów [111], metatezę krzyżową olefin z alkinami [111], polimeryzację ADMET [112] i ROMP [40, 113], w tym żyjącą polimeryzację sfunkcjonalizowanych norbornenów i 7-oksanoorbornenów [114]. Nie jest natomiast aktywny w cyklizacji metatetycznej prowadzącej do powstania 3 i 4-podstawionych cykloolefin [115], metatezie krzyżowej olefin 1,1-dipodstawionych [116], olefin zawierających elektronoakceptorowe grupy funkcyjne przy wiązaniu podwójnym np. akrylonitryl [93], estry akrylowe [117], fluorowane olefiny [118], olefin zawierających czwartorzędowy atom węgla w pozycji allilowej [118], trzeciorzędowych alliloamin [119]. Najważniejsze prace przeglądowe dotyczące zastosowań przekształceń metatetycznych katalizowanych przez alkilidenurowe kompleksy rutenu, w tym **18**, w syntezie organicznej i syntezie polimerów zostały zebrane na końcu pracy.

Zsyntezowano szereg pochodnych kompleksu **18** zawierających zarówno ligandy jedno- jak i wielokleszczowe. Wiele z otrzymanych pochodnych wykazuje poprawę takich właściwości, jak stabilność termiczna i tolerancja wobec grup funkcyjnych reagentów w stosunku do kompleksu **18**. Na drodze metatetycznej wymiany liganda karbenowego otrzymano wiele analogicznych, stabilnych, izolowalnych kompleksów wykazujących zróżnicowaną aktywność katalityczną. Katalizator **18** reaguje z etylenem z ilościowym wytworzeniem kompleksu metylidenurowego **26**. Jest to pierwszy wyizolowany kompleks metylidenurowy aktywny w metatezie olefin [109]. Kompleksy **27a–c** łatwo otrzymać w wyniku reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18** z nadmiarem odpowiedniej olefiny. Pod względem reaktywności i stabilności

27a–c są porównywalne z kompleksem Grubbsa pierwszej generacji **18**. Kompleks **28** charakteryzuje się niską aktywnością w stosunku do olefin liniowych, jednak inicjuje ROMP podstawionych norbornenów i cyklooktenu.

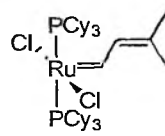


26

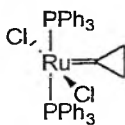


27

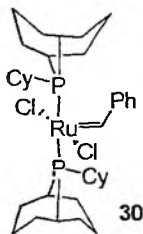
27 R
a Me
b Et
c Bu



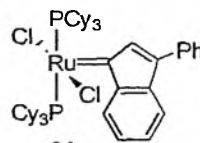
28



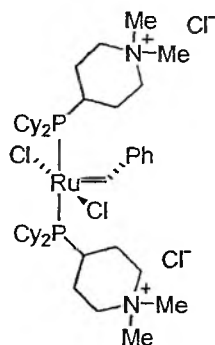
29



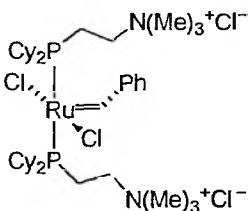
30



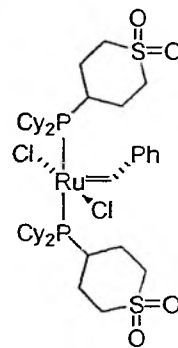
31



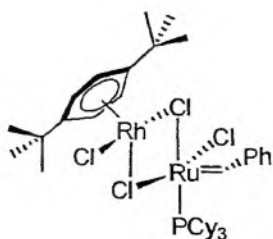
32



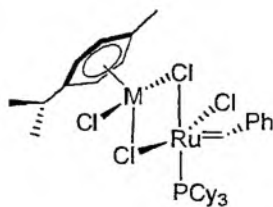
33



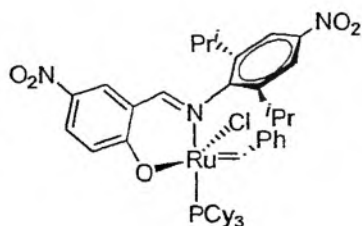
34



36



37 M = Ru (a), Os (b)



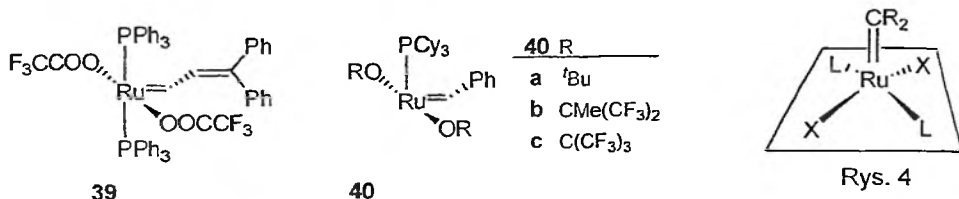
38

Kompleks **29** i analog cyklobutyliDENOWY inicjują żyjącą polimeryzację norbornenu [120]. Kompleks **30** zawierający sztywny bicykliczny podstawnik przy atomie fosforu liganda fosfinowego jest stabilny wobec wilgoci i tlenu i może być oczyszczany metodą chromatografii kolumnowej. Jest efektywnym katalizatorem homometatezy olefin i estrów, etenolizy estrów kwasów tłuszczowych oraz cyklizacji metatetycznej estru dietylowego kwasu 2,2-diallilomalonowego [121]. Kompleks indeny-

lidenowy **31** jest aktywnym katalizatorem cyklizacji metatetycznej dienów [122–124]. Jego analog zawierający ligandy trifenylfosfinowe nie wykazuje aktywności metatetycznej. Właściwości katalizatorów Grubbsa można modyfikować poprzez wymianę ligandów fosfinowych. Analog kompleksu **18** zawierający ligandy trifenylfosfinowe jest nietrwały w roztworze [109]. Podobny bis(tricyklooktylofosfinowy) kompleks ethylidenowy wykazuje znacznie niższą aktywność katalityczną od **18** [125]. Ligand tricykloheksylofosfinowy wydaje się być optymalny dla tej generacji kompleksów. Kompleksy **32**, **33** są rozpuszczalne i stabilne w rozpuszczalnikach protycznych i katalizują ROMP oksanorbornenów w roztworach wodnych, alkoholowych i emulsjach wodnych [126–128]. Obojętny, polarny kompleks **34** jest aktywnym katalizatorem cyklizacji metatetycznej, która może być prowadzona w większości rozpuszczalników [129]. Dla odróżnienia **18** jest praktycznie nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach polarnych. Kompleks $[\text{Cl}_2\{\text{PCy}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}_2\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (**35**) umożliwia żyjącą ROMP imidowych pochodnych norbornenu umożliwiając precyzyjną kontrolę masy cząsteczkowej i jej dystrybucji w otrzymanym polimerze [130]. Przyjmuje się, że modyfikacja zarówno właściwości elektronowych jak i sterycznych ligandów fosfinowych ma wpływ na zmianę właściwości kompleksu **35** w stosunku do katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18**. Kompleksy bimetaliczne **36** i **37** [131] charakteryzują się wysokimi aktywnościami katalitycznymi jednak ich stabilność termiczna jest znacznie niższa niż dla kompleksu **18** [132]. Aktywność takich kompleksów badana dla reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu zmienia się w szeregu $\text{Ru} < \text{Os} < \text{Rh}$ co jest zgodne z szeregiem wzrastającej elektroujemności tych metali.

Badania wykazały, że szybkość polimeryzacji dla katalizatorów bimetalicznych nie zależy od stężenia fosfiny co sugeruje całkowity lub częściowy rozpad mostków chlorkowych poprzedzający koordynację olefiny [131]. Kolejną grupę katalizatorów typu Grubbsa pierwszej generacji reprezentuje kompleks **38** [132]. Kompleksy zawierające ligandy dwukleszczowe – zasady Schiffa, charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną oraz szczególnie wysoką tolerancją na wilgoć i powietrze. Kompleks może być oczyszczany metodą chromatografii kolumnowej. Jest mniej aktywny od **18** zwłaszcza w temperaturze pokojowej. Obserwuje się jednak znaczny wzrost aktywności w temperaturach powyżej 60°C [133]. Te efekty w dużym stopniu związane są z małą szybkością dysocjacji liganda chelatującego ze względu na stabilizujący efekt chelatowy, co powoduje, że dla reakcji inicjowanych przez kompleks **38** stężenie rzeczywistych katalizatorów jest niewielkie.

Modyfikacja ligandów anionowych w kompleksie **18** prowadzi do zmian w aktywności katalitycznej. Wpływ ligandów chalogenowych na aktywność został omówiony w rozdz. 3. Reakcja kompleksu **23** z $\text{Ag}(\text{OOC}\text{CF}_3)$ prowadzi do otrzymania stabilnego kompleksu trifluoroocotanowego **39** [120]. W wyniku reakcji **18** z alkoholanami otrzymano czterokoordynacyjne, 14e⁻ pochodne dialkoksylowe **40**, które posiadają nietypową strukturę zniekształconej piramidy trygonalnej z atomem fosforu liganda fosfinowego zajmującego pozycję osiową [134].



Kompleksy katalizują cyklizację metatetyczną estru dietylowego kwasu 2,2-dialilomalonowego dopiero w podwyższonej temperaturze, przy czym katalizator zawierający bardziej elektronoakceptorowe podstawniki alkoksylowe charakteryzował się wyższą aktywnością. Dodatek HCl znacząco poprawia aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów 40a–c, prawdopodobnie w wyniku tworzenia się *in situ* znacznie bardziej aktywnego kompleksu dichlorkowego (Schemat 2, kompleks A). Kompleksy typu Grubbsa posiadają strukturę zniekształconej piramidy kwadratowej z węglem karbenowym liganda alkilidenu zajmującym pozycję wierzchołkową i atomy fosforu ligandów fosfinowych w konfiguracji *trans* w podstawie piramidy kwadratowej (Rys. 4 i Tabela 2) [94]. Wszystkie obserwacje wskazują, że modyfikacje prowadzące do (wymuszonej) istotnej zmiany struktury zniekształconej piramidy kwadratowej nie prowadzą do wzrostu aktywności uzyskanych katalizatorów. Należy zwrócić uwagę, że podobne kompleksy 5-koordynacyjne otrzymane przez Ropera [135], zawierające ligandy silnie π -akceptorowe np. CO posiadają strukturę piramidy kwadratowej i nie wykazują aktywności w procesach metatetycznych.

Tabela 2. Wybrane długości wiązań [m⁻¹⁰] i kąty [°] dla przykładowych katalizatorów typu Grubbsa pierwszej generacji

| Katalizator | Ru=C | Ru-Cl ^a | Ru-P ^a | Cl-Ru-Cl | P-Ru-P | Ru=C-R | Lit |
|--|-----------|--------------------|-------------------|-----------|-----------|----------|------|
| [Cl ₂ (PCy ₃) ₂ Ru(=CHCH=CPh ₂)] | 1,852(21) | 2,396(6) | 2,418(7) | 173,4(2) | 162,2(2) | 129,2(2) | [96] |
| [Cl ₂ (PCy ₃) ₂ Ru(=CHPh)] | 1,838(2) | 2,390(1) | 2,416(1) | 168,21(2) | 161,90(2) | 136,7(2) | [94] |
| [Cl ₂ (PCy ₃) ₂ Ru(=CHMe)] | 1,816(2) | 2,406(1) | 2,410(1) | 173,65(2) | 161,74(2) | 132,7(2) | [94] |

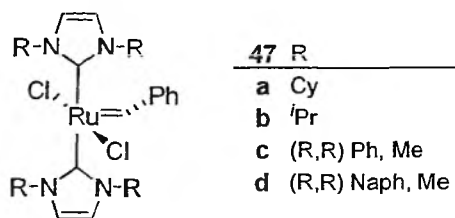
^a wartość średnia

4.1. METODY SYNTEZY KATALIZATORA GRUBBSA PIERWSZEJ GENERACJI

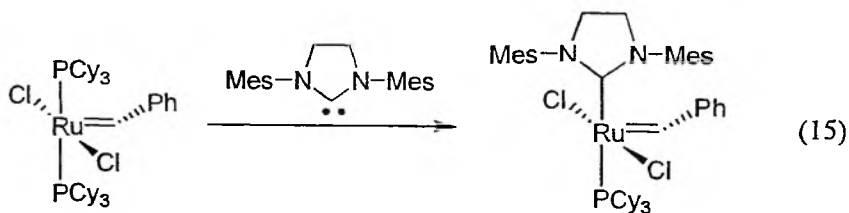
Wysoka aktywność katalizatora Grubbsa pierwszej generacji w wielu przekształceniach metatetycznych olefin i potencjalna możliwość jego użycia w syntezach prowadzonych w skali ułamkowotechnicznej spowodowały istotny postęp badań mających na celu znalezienie tanich, bezpiecznych i efektywnych metod jego otrzymywania. Metodę wykorzystywaną obecnie w laboratoriach komercyjnych umożliwiającą otrzymanie katalizatora w skali około 10 kg/wsad przedstawia równanie 13 [136]. Analogiczna reakcja z 1-chloro-1-propenem pozwala otrzymać kompleks propylidenu [136].

5. KATALIZATORY GRUBBSA DRUGIEJ GENERACJI

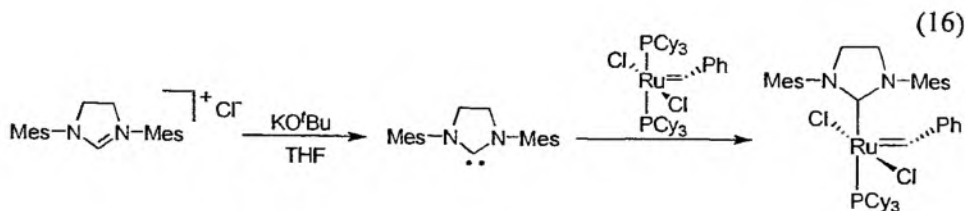
Istotną modyfikacją katalizatora Grubbsa pierwszej generacji było wprowadzenie do kompleksu w miejsce tricykloheksylofosfiny trwałego *N*-heterocyklicznego liganda karbenowego (ang. *N-Heterocyclic Carbene*, NHC) charakteryzującego się silniejszymi właściwościami σ -donorowymi oraz znacznie niższą labilnością. Otrzymywanie i właściwości stabilnych karbenów *N*-heterocyklicznych [144–146] oraz otrzymywanie i właściwości katalityczne kompleksów metali zawierających w sferze koordynacyjnej karbenowy ligand *N*-heterocykliczny zostały omówione w pracach przeglądowych [147–152]. Kompleksy typu Grubbsa zawierające dwa ligandy *N*-heterocykliczne otrzymane przez Herrmanna **47** [153] charakteryzowały się jedynie nieznacznie wyższą aktywnością w stosunku do katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18**. Katalizatory **19** i **20** zawierające jeden karbenowy ligand ligand *N*-heterocykliczny i jeden ligand fosfinowy cechuje znacznie wyższa aktywność katalityczna.



Kompleksy takie otrzymano niezależnie od siebie w trzech grupach badawczych tj. Grubbsa **19** [154], **20** [115], Herrmanna **19** [155, 156] i Nolana **19** [157, 158] w wyniku bezpośredniej reakcji katalizatora pierwszej generacji **18** z uprzednio wyizolowanym trwałym karbenem *N*-heterocyklicznym (równ. 15):



lub otrzymanym *in situ* poprzez deprotonację odpowiedniej soli (równ. 16).

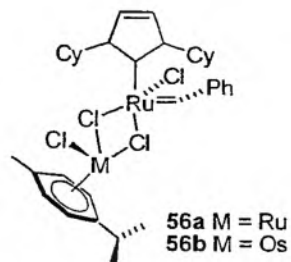
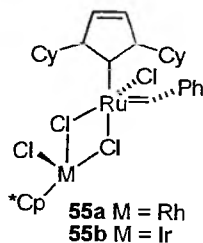
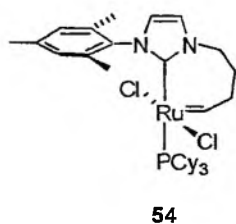
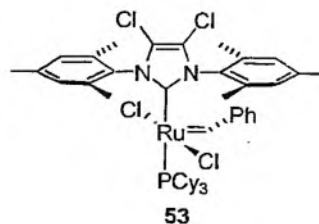
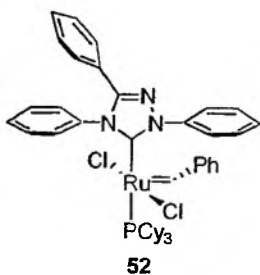
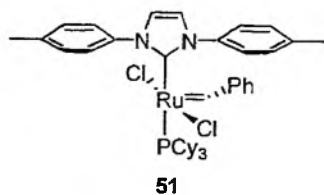
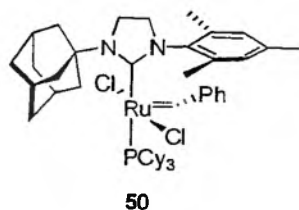
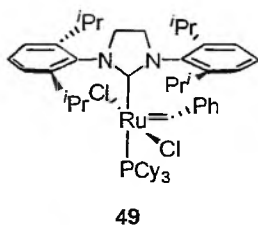
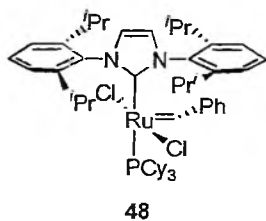


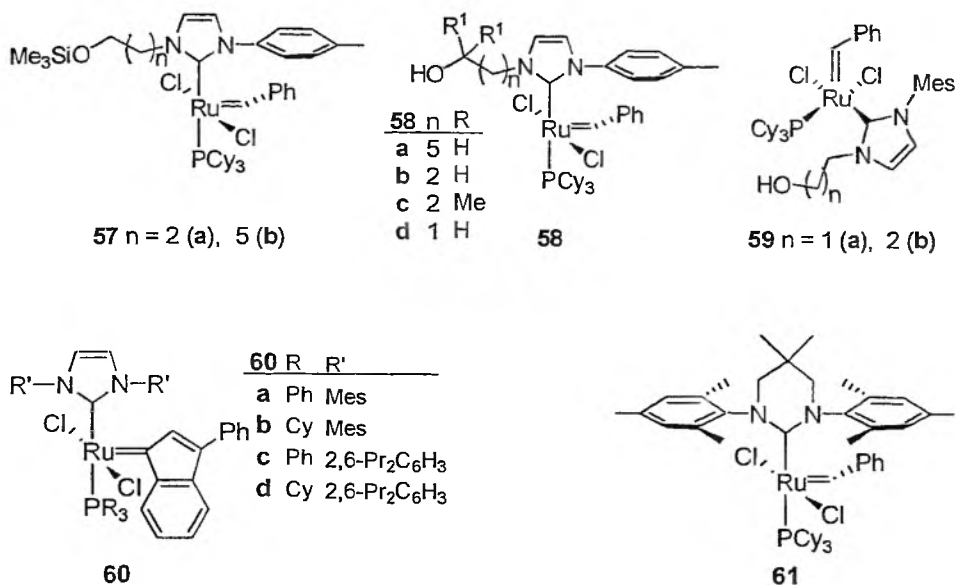
Katalizatory Grubbsa drugiej generacji wykazują wiele zalet w porównaniu z analogami difosfinowymi. Umożliwiają efektywną cyklizację metatetyczną dienów z wytworzeniem tri- i tetrapodstawionych 5- i 6-członowych cykloolefin, [115, 154, 159–161]. Katalizują cyklizację metatetyczną estru dietylowego kwasu 2,2-diallilomalonowego [115] i ROMP 1,5-cyklooktadienu [115] z szybkościami 100–1000 razy wyższymi niż katalizator **18**. Katalizują ROMP cykloolefin o niskich naprężeniach pierścienia, także zawierających podstawniki przy wiązaniu podwójnym jak np. 1,5-dimetylo-1,5-cyklooktadien [162]. Umożliwiają efektywny przebieg ROMP już przy stosunku monomer/katalizator równym 10^6 [115]. W wielu układach kompleksy Grubbsa 2 generacji dorównują aktywnością katalityczną kompleksom Mo typu Schrocka **12** [162] przy zachowaniu wysokiej tolerancji wobec grup funkcyjnych. Są aktywne w metatezie krzyżowej olefin zawierających większość grup funkcyjnych, w tym olefin z grupami silnie elektroakceptorowymi [116, 163 165,]. Pozwalają otrzymać olefiny zawierające trzy podstawniki przy wiązaniu podwójnym C=C na drodze metatezy krzyżowej [165, 166]. Katalizują metatezę krzyżową olefin z alkinami mono- i dipodstawionymi [167]. Ze względu na znaczący wzrost aktywności w stosunku do kompleksu **18** katalizator **20** został nazwany katalizatorem Grubbsa drugiej generacji lub superkatalizatorem Grubbsa („SuperGrubbs”) [168].

Dalsze próby optymalizacji katalizatora w dużej mierze koncentrowały się na wprowadzaniu modyfikacji do struktury liganda *N*-heterocyklicznego. Otrzymano szereg katalizatorów będących zarówno modyfikacją kompleksu **19** [157, 169 171] jak i **20** [115]. We wszystkich kompleksach zachowana jest struktura zniekształconej piramidy kwadratowej [169].

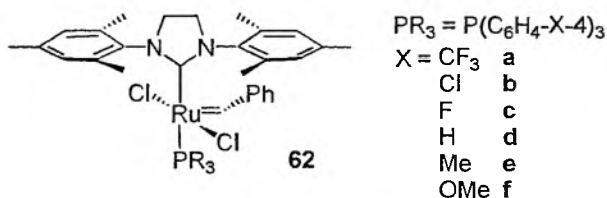
Ze względu na stabilność termiczną i aktywność szczególnie użyteczne okazały się kompleksy zawierające w sferze koordynacyjnej rozbudowane sterycznie *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe (NHC) zawierające grupy aromatyczne przy atomie azotu. Stwierdzono zależność stabilności termicznej i aktywności katalitycznej kompleksu od właściwości sterycznych liganda NHC, przy czym optymalny okazał się ligand imidazyliidenowy zawierający podstawniki 2,4,6-trimetylofenylowe. W procesach cyklizacji metatetycznej dienów kompleks **48** zawierający podstawnik 2,6-di(izopropoksy)fenylowy przy atomach azotu liganda NHC charakteryzuje się podobną aktywnością jak **19** [169]. Ten sam efekt obserwuje się przy porównaniu aktywności katalizatorów **49** i **20**. Osiągane wyniki zależą od właściwości użytych reagentów i rodzaju przemiany metatetycznej. Wysokie wartości TOF uzyskano np. dla homometatezy oktenu-1 katalizowanej kompleksem **49** [172]. Zbyt rozbudowane przestrzennie podstawniki przy atomie azotu liganda NHC np. w kompleksie **50** powodują obniżenie aktywności katalitycznej [173]. Aktywność kompleksów zawierających podstawniki 4-metylofenylowe **51** jest niższa od aktywności analogu difosfinowego **18** [157]. Kompleks **52** jest efektywnym katalizatorem cyklizacji metatetycznej dienów [169]. Kompleks **53** zawierający dichloropodstawiony ligand NHC charakteryzuje się podobną reaktywnością i stabilnością jak **19** [169]. Kompleks **54** pozwala otrzymać cykliczne polibutadieny w wyniku ROMP cyklooktadienu [174]. Kom-

pleksy bimetaliczne mostkowane ligandami chlorkowymi **55** i **56** wykazują wyższą aktywność od **19** w ROMP cyklooktadienu [155]. Kompleksy **57** są aktywne w cyklizacji metatetycznej szeregu dienów [175]. Hydroksypodstawione analogi **58** na żelu krzemionkowym ulegają izomeryzacji do stabilnego kompleksu **59** zawierającego przestrzenne ligandy imidazyliDENOWY i tricykloheksylofosfinowy w konfiguracji *cis* co jest nietypowe dla katalizatorów Grubbsa. W podwyższonej temperaturze kompleksy te wykazują aktywność katalityczną co tłumaczy się ponowną izomeryzacją do aktywnego katalitycznie izomeru *trans* [175]. Kompleksy indenyliDENOWE **60** tworzą się w wyniku przegrupowania kompleksów 3,3-difenylopropen-2-ylidENOWYCH (zagadnienie to zostało szerzej opisane w rozdz. 11). Są efektywnymi katalizatorami cyklizacji metatetycznej dienów [170]. Kompleks **61** wykazuje wysoką aktywność katalityczną w cyklizacji metatetycznej estru dietylowego kwasu 2,2-dialilomalonowego oraz ROMP 1,5-cyklooktadienu [176].





Przedstawione w rozdziale 3 wyniki wskazują, że poprawę aktywności katalizatorów Grubbsa można uzyskać poprzez zwiększenie szybkości inicjacji k_1 . Wyższa szybkość inicjacji ma także zasadnicze znaczenie dla procesów polimeryzacji. Dla szeregu kompleksów **62a–f** [177, 178] zbadano wartości k_1 , k_{-1} (schemat 2) i aktywność katalityczną kompleksów zawierających różne ligandy fosfinowe w wybranych reakcjach ROMP i cyklizacji metatetycznej [178]. Odpowiednio dobrane fosfiny pozwoliły określić wpływ efektów elektronowych.



Stwierdzono, że fosfiny zawierające podstawniki bardziej elektronoakceptorowe dysocjują szybciej niż fosfiny bogate w elektrony. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})_3$ z kompleksu $[\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})_3\}(\text{H}_2\text{IMes})\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (**62a**) dysocjuje blisko 370 razy szybciej niż PCy_3 z kompleksu **20**. Wartość k_{-1}/k_2 pozostaje jednak najniższa dla katalizatora Grubbsa drugiej generacji **20**. Porównanie aktywności katalizatorów **62a–f** w ROMP 1,5-cyklooktadienu wskazuje na istnienie korelacji pomiędzy względnymi stałymi szybkości dla inicjacji ze względnymi szybkościami procesu polimeryzacji (dla procesów ROMP $k_2[\text{olefina}] \gg k_{-1}[\text{PR}_3]$, zatem k_{-1} odgrywa mniejszą rolę). $[\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})_3\}(\text{H}_2\text{IMes})\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (**62a**) katalizuje ROMP COD z 340 razy większą szybkością, zaś $[\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{IMes})\text{Ru}(=\text{CHPh})]$ (**62d**) z 50 razy większą

szybkością niż katalizator Grubbsa drugiej generacji **20** [85, 178]. Znaczenie wartości k_1 dla szybkości cyklizacji metatetycznej jest znacznie mniejsze. W tym przypadku rekoordinacja fosfiny ma istotny wpływ na szybkość procesu, $[\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})_3\}(\text{H}_2\text{IMes})\text{Ru}(\text{=CHPh})]$ (**62a**) katalizuje cyklizację estru dietylowego kwasu 2-allilo-2-(3-fenyl-2-propenyl)malonowego tylko z ok. 8 razy większą szybkością niż **20** [178].

6. PROCESY PROWADZĄCE DO ROZKŁADU KATALIZATORÓW TYPU GRUBBSA

6.1. ROZKŁAD TERMICZNY KATALIZATORÓW GRUBBSA

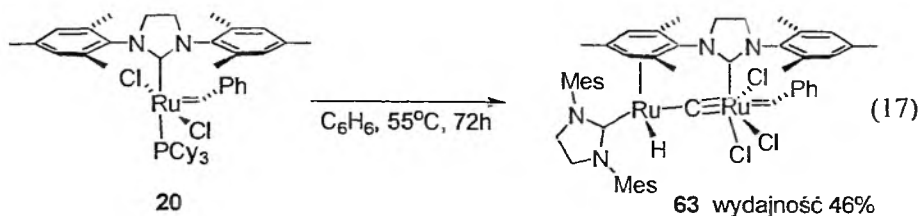
Problem stabilności termicznej kompleksów typu Grubbsa ma istotne znaczenie w szczególności dla katalizy procesów metatezy olefin dipodstawionych lub zawierających podstawniki elektronoakceptorowe przy wiązaniu podwójnym, w których efektywna przemiana wymaga podwyższenia temperatury i/lub wydłużenia czasu reakcji. Rozkład termiczny katalizatora może w istotny sposób wpływać na obniżenie jego stężenia w układzie, zaś powstałe produkty rozkładu mogą katalizować szereg reakcji ubocznych.

Rozkład katalizatorów pierwszej generacji był szczegółowo badany [132]. Wyniki wskazują, że następuje on poprzez utworzenie dimeru z $14e^-$ kompleksu **A** (Schemat 2), a następnie jego rozpad z utworzeniem odpowiedniej olefiny (w przypadku kompleksów benzylidenowych – stilbenu). Sugeruje to, że produkt przejściowy uczestniczący w cyklu katalitycznym reakcji metatezy (Schemat 2) jest równocześnie produktem przejściowym w mechanizmie termicznego rozpadu katalizatora. Zatem wzrost stężenia kompleksów typu **A** w układzie, np. poprzez dodatek substancji wiążących wolną fosfinę, wpływa na poprawę ogólnej aktywności katalitycznej układu lecz przyspiesza także proces termicznego rozpadu katalizatora.

Generalnie kompleksy drugiej generacji charakteryzują się znacznie wyższą stabilnością termiczną w porównaniu do analogów difosfinowych. Stabilność tą tłumaczy się właściwościami sterycznymi i elektronowymi, jednak jej powodem może być także niska wartość k_1 , co powoduje niskie stężenie kompleksu **A** (Schemat 2) w roztworze. Rozbudowane sterycznie ligandy NHC utrudniają dimeryzację prowadzącą do rozkładu, jednak zbyt duża zawada przestrzenna może osłabiać aktywność katalityczną jak to ma miejsce w przypadku kompleksu **50** lub powodować niestabilność kompleksu [173].

Kompleksy metylidenowe wykazują najniższą stabilność termiczną, pomimo niskiej wartości k_1 . Ich rozkład następuje według odmiennego mechanizmu, przebiega zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu i nie jest hamowany obecnością wolnej fosfiny. W produktach rozpadu nie obserwuje się etenu [132].

W wyniku długotrwałego ogrzewania roztworu kompleksu **20** otrzymano z umiarkowaną wydajnością kompleks hydrydowy **63** (równ. 17), charakteryzujący się aktywnością katalityczną w izomeryzacji allilobenzenu [179].

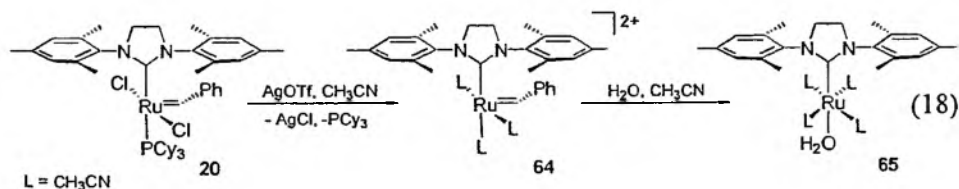


Projektowanie syntez w sposób umożliwiający uniknięcie tworzenia się kompleksów metylenowych (tam gdzie jest to możliwe) powinno poprawić efektywność procesu [np. 118]. Warto wspomnieć, że możliwość stosowania niewielkich stężeń katalizatorów Grubbsa w metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia cykloolefin wynika po części z nieobecności kompleksów metylenowych w cyklu katalitycznym tłumaczącym przebieg tych procesów.

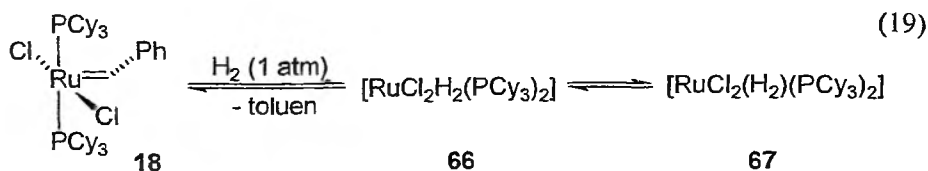
6.2. ROZKŁAD KATALIZATORÓW GRUBBSA W OBECNOŚCI GRUP FUNKCYJNYCH

Stosunkowo niewiele prac ukazało się na temat reaktywności kompleksów Grubbsa w procesach niemetatetycznych. Kompleksy typu Grubbsa są odporne na działanie wilgoci, powietrza i szeregu grup funkcyjnych. Niemniej jednak, ulegają dezaktywacji lub rozkładowi w obecności niektórych grup funkcyjnych. Grupy zdolne koordynować do centrum metalu, modyfikują aktywność katalityczną kompleksu poprzez konkurencję z olefiną w dostępie do wolnego miejsca w sferze koordynacyjnej metalu zmniejszając szybkość procesu lub (w przypadku gdy następuje tworzenie relatywnie stabilnych kompleksów względnie gdy stężenie grup koordynujących jest wysokie) całkowicie dezaktywując katalizator.

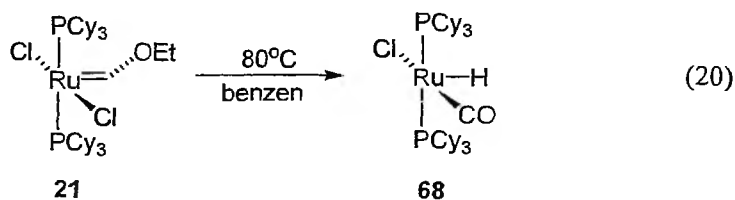
Kompleks **18** ulega szybkiemu rozkładowi w obecności acetonitrylu, DMSO lub DMF użytych jako rozpuszczalniki. Kompleks **20** w obecności trifluorometylosulfonianu sodu w akrylonitrylu lub benzonitrylu tworzy kationowy kompleks **64**, który w obecności wody tworzy akwakompleks **65** i benzaldehyd [180].



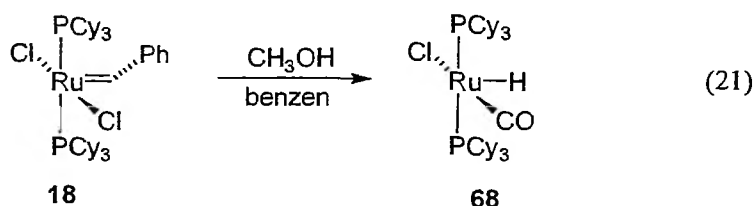
Kompleksy **18** i **20** w roztworach w obecności powietrza ulegają powolnemu rozkładowi z wytworzeniem tlenku tricykloheksylofosfiny, benzaldehydu i mieszaniny niezidentyfikowanych kompleksów rutenu [86]. Katalizator Grubbsa drugiej generacji jest niestabilny w obecności CO i amin pierwszorzędowych. W obecności diwodoru pod ciśnieniem atmosferycznym zaobserwowano hydrogenolizę katalizatora **18** (równ. 19) prowadzącą do powstania kompleksu dihydrowego **66** będącego w równowadze z kompleksem diwodorowym **67** [181].



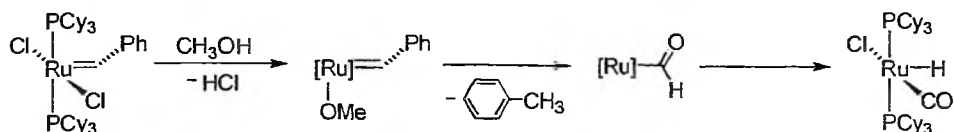
W obecności eteru etylowowinyloвого kompleks **18** ulega metatetycznej wymianie liganda karbenowego z wytworzeniem kompleksu **21**. W podwyższonych temperaturach ulega on termicznemu rozkładowi prowadzącemu do powstania kompleksu hydrydokarbonylowego **68** (równ. 20) [182]. Analogiczny proces obserwowano dla $[(\text{TFA})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}\{\text{=CH}(\text{OEt})\}]$ (**69**) [120]. Mechanizm procesów nie został zbadany.



W podwyższonych temperaturach w obecności alkoholi pierwszorzędowych katalizator Grubbsa pierwszej generacji **18** ulega rozkładowi, zaś głównym produktem rozkładu jest kompleks **68** (równ. 21) [183].

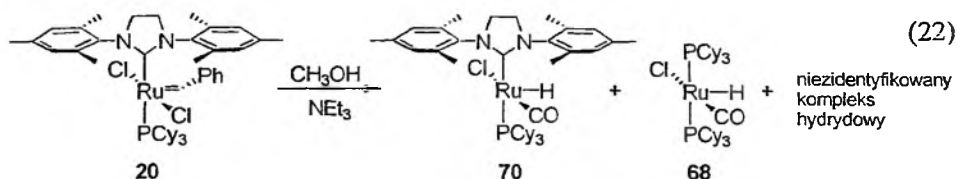


Dodatek zasad Lewisa znacznie przyspiesza powyższy proces. Przyjmuje się (Schemat 3), że tworzenie kompleksu hydrydokarbonylowego następuje w wyniku dehydrogenacji alkoholu i dekarbonylacji powstającego kompleksu formylowego [183].

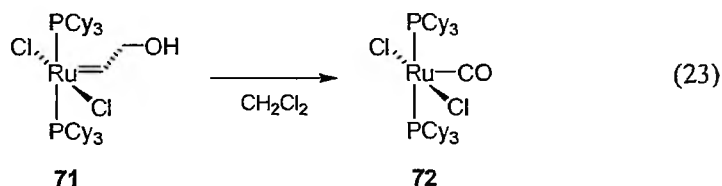


Schemat 3. Proponowany mechanizm rozkładu katalizatora Grubbsa pierwszej generacji w obecności alkoholu

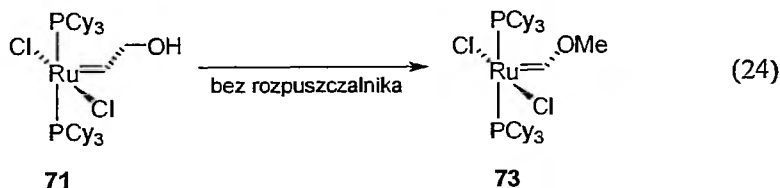
Analogiczny rozkład kompleksu **20** przebiega z mniejszą selektywnością (równ. 22) [184, 185].



W obecności alkoholu alilowego katalizator **18** ulega metatetycznej wymianie liganda karbenowego z wytworzeniem kompleksu 2-(hydroksy)etylidenowego **71**, który jest nietrwały zarówno w roztworze jak i w stanie stałym. W wyniku rozkładu kompleksu **71** w roztworach obserwuje się tworzenie kompleksu karbonylowego **72** (równ. 23),



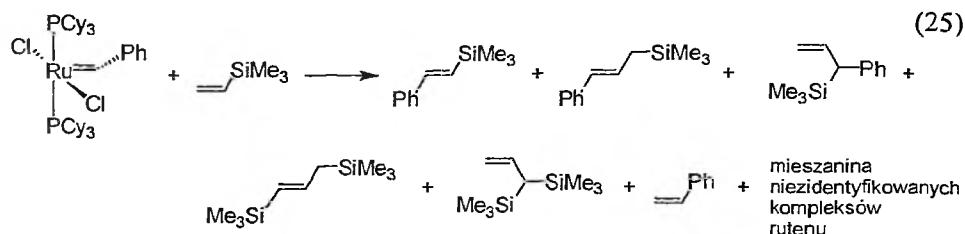
natomiast w stanie stałym ma miejsce izomeryzacja prowadząca do otrzymania kompleksu metoksymetylidenowego **73** (równ. 24) [186].



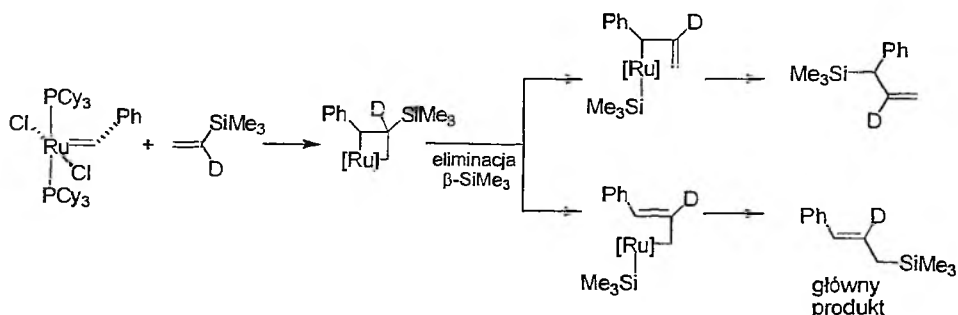
W obecności winylotrimetylosilanu następuje szybki rozkład katalizatora **23** i jego pochodnej trifluoroocotanowej **39** [120], a także katalizatorów **18** i **20** [187, 188]. Stwierdzono, że proces ma miejsce w przypadku winylosilanów zawierających co najmniej jeden podstawnik metylowy przy krzemie. Winylosilany zawierające trzy podstawniki alkoksylowe lub siloksylowe ulegają efektywnym katalitycz-

nym przemianom metatetycznym, co jest pierwszą obserwacją aktywności kompleksów Grubbsa w metatezie winylosilanów [187].

Szczegółowe badania procesu rozkładu kompleksu **18** w obecności $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3$ wykazały (równ. 25), że reakcja prowadzi do otrzymania oczekiwanego 1-fenyl-2-(trimetylosililo)etenu oraz szeregu propenylosilanów, których tworenia nie można wyjaśnić na gruncie mechanizmu karbenowego [189].

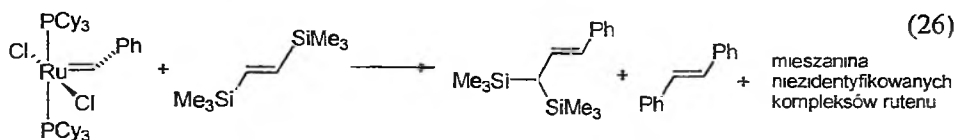


Szczegółowe badania reakcji z użyciem reagentów znaczonej deuterem pozwoliły zaproponować mechanizm (Schemat 4), zgodnie z którym po dysocjacji liganda fosfinowego i koordynacji cząsteczki winylosilanu oraz utleniającej cyklizacji tworzy się kompleks rutenacyklobutanowy, zawierający grupę siliłową w pozycji β . Rozkład kompleksu metalacyklobutanowego w wyniku β -eliminacji grupy siliłowej i następującej po niej redukującej eliminacji prowadzi do powstania produktów krzemorganicznych. Powstających kompleksów rutenowych nie udało się zidentyfikować.

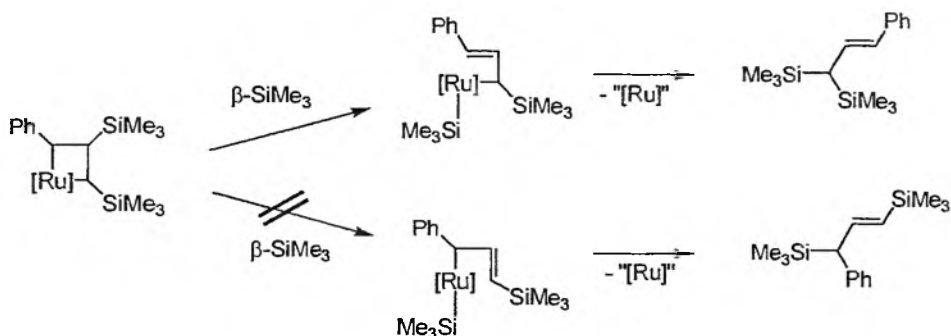


Schemat 4. Proponowany mechanizm rozkładu katalizatora **18** w wyniku tworzenia kompleksu metalacyklobutanowego i jego rozpadu w wyniku β -eliminacji grupy siliłowej.

Analogiczny rozkład kompleksu **18** stwierdzono w obecności *E*-1,2-bis(sililo)etenów ($\text{Me}_n\text{R}_{3-n}\text{SiCH}=\text{CHSiR}'_{3-n}\text{Me}'_n$) (równ. 26) oraz *E*-1-fenyl-2-(siliło)etenów ($\text{Me}_n\text{R}'_{3-n}\text{SiCH}=\text{CHPh}$) [190].



Również w tym przypadku przeprowadzone szczegółowe badania wskazują na rozkład wytworzonego kompleksu α,β -bis(sililo)metalacyklobutanowego w wyniku β -eliminacji grupy siliolowej a następnie redukującej eliminacji produktu krzemooorganicznego (Schemat 5). W przedstawionym powyżej przypadku, rozkład kompleksu metalacyklobutanowego przebiega regioselektywnie, zatem obserwuje się tylko jeden produkt rozkładu [190].



Schemat 5. Propozycja rozkładu postulowanego kompleksu α,β -bis(sililo)metalacyklobutanowego w wyniku β -eliminacji grupy siliolowej

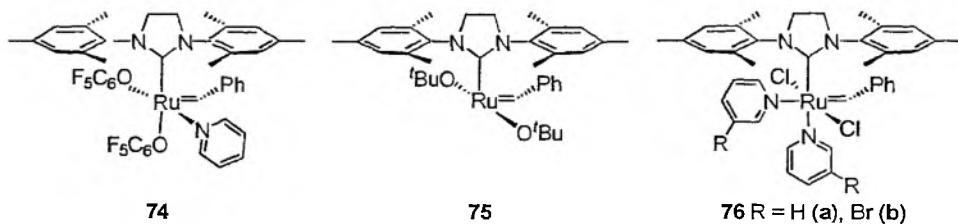
Należy wspomnieć, że rozkład kompleksów Grubbsa, zarówno termiczny jak i spowodowany oddziaływaniem z grupami funkcyjnymi rozpuszczalników lub reagentów, może prowadzić do wytworzenia kompleksów aktywnych katalitycznie w przekształceniach niemetalicznych. Procesy takie mogą towarzyszyć przemianom metalicznym i są wówczas odpowiedzialne za tworzenie się niepożądanych produktów ubocznych.

W określonych układach reakcyjnych, np. gdy stosuje się reagenty prowadzące do rozkładu katalizatora alkilidenu, obserwuje się wydajny i selektywny przebieg procesów niemetalicznych, czego przykładem może być reakcja eterów winylowych z różnymi winylosilanami prowadząca do powstania *E* i *Z*-1-alkoksy-2-(silio)etenów oraz etylenu. Dokładne badania reakcji wykazały, że jest ona katalizowana kompleksami wodorkowymi i siliłowymi, tworzącymi się *in situ* [191]. Niemetalicznym procesom, których przebieg jest związany z rozkładem kompleksu Grubbsa w określonych układach poświęcona jest praca przeglądowa [192]. Różne niemetaliczne procesy katalityczne biegnące w obecności kompleksów Grubbsa zostały ponadto zebrane przez Alcaide [193].

7. KATALIZATORY NIE ZAWIERAJĄCE LIGANDA FOSFINOWEGO

Charakter liganda fosfinowego ma zasadnicze znaczenie dla aktywności katalizatorów typu Grubbsa gdyż determinuje k_1 oraz k_{-1} (Schemat 2). Znaczenie wartości k_{-1} wzrasta dla procesów wymagających niskich stężeń reagentów np. dla procesów cyklizacji metatetycznej. Z tego względu obok poszukiwań układów o wysokim k_1 optymalizacja katalizatorów może nastąpić poprzez użycie w miejsce fosfiny liganda o niższym powinowactwie do centrum metalu, lub na wyeliminowaniu konieczności użycia tego liganda poprzez opracowanie innej metody stabilizacji rzeczywistego katalizatora procesu.

Wymiana ligandów chlorkowych na planarne ligandy aryloksylowe prowadzi do otrzymania stabilnych kompleksów nie zawierających liganda fosfinowego i wykazujących aktywność w cyklizacji metatetycznej estru dietylowego kwasu 2,2-dialilomalonowego np. **74** [194]. Analogiczna reakcja z KO^tBu prowadzi do otrzymania 4-koordynacyjnego 14e⁻ kompleksu **75** [177]. Analogiczny do kompleksu **75** związek zawierający tricykloheksylofosfinę w miejsce liganda NHC wykazuje jednak obniżoną aktywność w porównaniu z 16e⁻ katalizatorem Grubbsa pierwszej generacji **18** co tłumaczy się zarówno względami sterycznymi, (rozbudowane przestrzennie ligandy *tert*-butoksylowe utrudniają koordynację olefiny), jak i elektronowymi, ponieważ π -donorowe właściwości ligandów alkoksylowych zmniejszają elektrofilowość centrum metalu [134]. Różne dipirydynowe pochodne np. **76** można w prosty sposób otrzymać przez dodatek nadmiaru odpowiedniej pirydyny do **20** [195].



Ze względu na łatwość podstawienia ligandów pirydynowych kompleksy mają zwiększoną szybkość inicjacji a także stanowią dogodny materiał wyjściowy do syntezy nowych kompleksów alkilidenowych. W kompleksach tych znacznie łatwiej zachodzi także wymiana ligandów chlorkowych [177, 195]. Badania szybkości reakcji odpowiednich kompleksów z eterem etylowo winylowym w warunkach dużego nadmiaru olefiny pozwoliły oszacować szybkość inicjacji dla kompleksu **76**, która okazała się być 6 rzędów wielkości wyższa niż odpowiednia wartość dla **20** [195]. Porównanie odpowiednich profilów reakcyjnych w ROMP 1,5-cyklooktadienu wykazało wyższą aktywność kompleksu **76** w stosunku do **62a**. Katalizator **76** umożliwia także przebieg metatezy krzyżowej akrylonitrylu z allilobenzenem [195].

W wyniku protonowania kompleksu **77** za pomocą $[H(OEt_2)_2]^+[BX_4]^-$ (gdzie $X = F, C_6F_5$) zostały otrzymane inne 14e⁻ kompleksy czterokoordynacyjne **78** [196].

| 77 | | L | L' | 78 | | L | R | BX ₄ ⁻ |
|----|---|--------------------------------|--------------------------------|----|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|
| | a | P ⁱ Pr ₃ | P ⁱ Pr ₃ | | a | P ⁱ Pr ₃ | Pr | B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ |
| | b | PCy ₃ | PCy ₃ | | b | PCy ₃ | Cy | B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ |
| | c | H ₂ IMes | PCy ₃ | | c | H ₂ IMes | Cy | B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ |
| | | | | d | P ⁱ Pr ₃ | Pr | BF ₄ ⁻ | |
| | | | | e | PCy ₃ | Cy | BF ₄ ⁻ | |
| | | | | f | H ₂ IMes | Cy | BF ₄ ⁻ | |

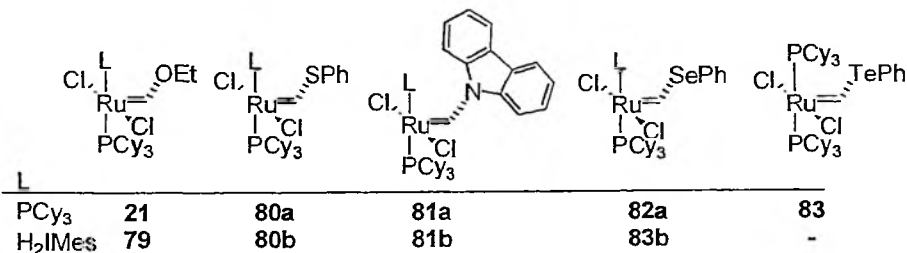
Kompleksy te są stabilne na powietrzu i jako jedyne czterokoordynacyjne, 14e kompleksy typu Grubbsa charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną. Porównanie profilów reakcyjnych dla cyklizacji metatetycznej estru dietylowego kwasu 2,2-diallilomalonowego w temp. 0°C pokazuje, że kompleks **78c** jest aktywniejszy zarówno od szybko inicjującego katalizatora **76** jak i od katalizatora Schrocka **12** [196]. Kompleks **78c** posiada strukturę zniekształconej piramidy trygonalnej z węglem liganda imidazyliidenowego zajmującym pozycję wierzchołkową (tabela 3). Zbliżona struktura jest postulowana dla rzeczywistego katalizatora uczestniczącego w cyklu katalitycznym w procesach metatezy katalizowanych kompleksami typu Grubbsa.

Tabela 3. Wybrane długości wiązań [m⁻¹⁰] i kąty [°] dla 14e kompleksu czterokoordynacyjnego **78c**. C* oznacza koordynujący atom węgla liganda NIIC

| Kat | Ru=C | Ru-Cl | Ru-C* | Cl-Ru-Cl | C-Ru-C* | Cl-Ru-C | Cl-Ru-C* | C*-Ru-C-P | Lit. |
|------------|----------|------------------------|----------|-----------|-----------|------------------------|----------------------|-------------|-------|
| 78c | 1,817(2) | 2,2951(5) 2,2809(5) | 1,988(2) | 150,51(2) | 100,07(7) | 103,15(6) 102,79(6) | 96,14(5) 92,90(5) | -175,06(11) | [196] |

8. KOMPLEKSY ZAWIERAJĄCE HETEROATOM PRZY KARBENOWYM ATOMIE WĘGLA

Kompleksy alkilidenowe pierwszej i drugiej generacji zawierające atom O, S, N, Se, Te przy karbenowym atomie węgla (w literaturze często określane jako kompleksy typu Fischera) **21** i **79–83** można w prosty sposób otrzymać w wyniku reakcji odpowiedniej pochodnej winylowej z kompleksem **18** lub **20** [182].



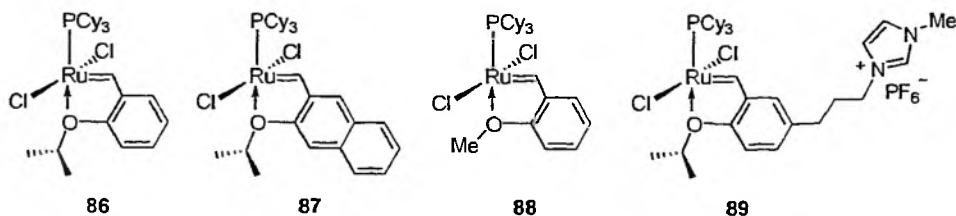
Kompleksy **21**, **79–83** i ich analogi charakteryzują się aktywnością katalityczną w ROMP norbornenu i jego pochodnych, 1,5-cyklooktadienu oraz w cyklizacji meta-

tetycznej estru dietylowego kwasu 2,2-diallilomalonowego, jednak ich aktywność jest znacznie niższa od aktywności analogów benzylidenowych [182]. Aktywność kompleksów typu $[\text{Cl}_2\text{L}(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}\{\text{=CH}(\text{ER}_n)\}]$ w wyżej wymienionych reakcjach maleje w szeregu $\text{E} = \text{C} > \text{N} > \text{S} > \text{O}$ natomiast ich stabilność termiczna maleje w szeregu $\text{E} = \text{N} > \text{C} > \text{S} > \text{O}$. Kompleksy alkoksymetylidenowe np. $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}\{\text{=CH}(\text{OEt})\}]$ (**21**) oraz $[(\text{PPh}_3)_2(\text{TFA})_2\text{Ru}\{\text{=CH}(\text{OEt})\}]$ (**69**) nie są stabilne w roztworze i ulegają rozkładowi z wytworzeniem kompleksów hydrydowych [182, 120]. Kompleksy zawierające ligand NHC wykazują wyższą aktywność katalityczną i stabilność termiczną od analogów difosfinowych [182].

Ozawa opisał selektywny proces ROM/CM norbornenu lub jego pochodnych z fenylovinyloloselanem w obecności **82a**. Użycie równomolowych stężeń reagentów pozwala uzyskać selektywnie oczekiwany produkt z dużymi wydajnościami [197]. Umiarkowane wydajności uzyskano w reakcji analogicznych sulfanów w obecności **80a**. W podobnych warunkach reakcja z eterami prowadzi do ROMP cykloolefiny. ROM z tellanami przebiega selektywnie jednak ze względu na niestabilność **83** w warunkach reakcji osiągnięto niskie wydajności [197, 198]. Kompleksy **80a** i **80b** są aktywne w ROMP norbornenu w obecności odpowiednich przenośników łańcucha (ang. *Chain Transfer Agent*, CTA) co umożliwia otrzymanie polimerów heterotelechelicznych [199]. Kompleksy $[\text{Cl}_2(\text{PiPr}_3)_2\text{Ru}\{\text{=CH}(\text{SPh})\}]$ (**84**) i $[\text{Cl}_2(\text{PiPr}_3)_2\text{Ru}\{\text{=CH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Me-4})\}]$ (**85**) są efektywnymi katalizatorami ROMP dicyklopentadienu [200].

9. KATALIZATORY HOVEYDY-GRUBBSA I INNE UKŁADY ZAWIERAJĄCE CHELATUJĄCY LIGAND ALKILIDENOWY

Katalizatory Hoveydy-Grubbsa są modyfikacją katalizatorów typu Grubbsa, w której ligand karbenowy posiada dogodnie zlokalizowane centrum donorowe mogące koordynować do metalu np. **86** [201]. Po raz pierwszy zostały zaobserwowane i wyizolowane przez Hoveyde podczas badań mechanizmu metatetycznej konwersji eterów styrenylowych do chromenów w obecności **18**. Kompleksy Hoveydy-Grubbsa są przedmiotem pracy przeglądowej [202].



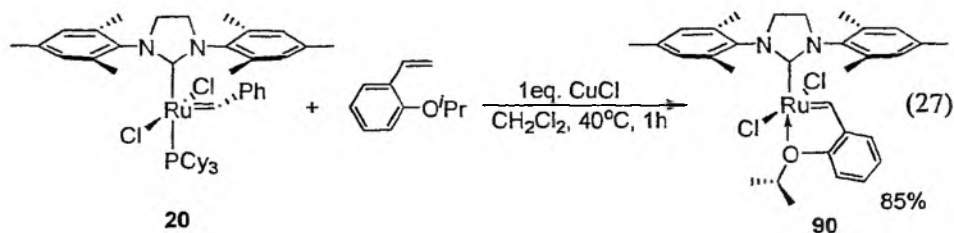
Badania spektroskopowe powyższych kompleksów potwierdzają tworzenie się wiązania ruten-tlen. Analiza rentgenostrukturalna analogu kompleksu **86** zawierają-

cego ligand trifenylfosfinowy lub pochodnej naftylowej **87** wykazuje zachowanie struktury zniekształconej piramidy kwadratowej, charakterystycznej dla kompleksów typu Grubbsa. Katalizatory Hoveydy-Grubbsa charakteryzują się wysoką stabilnością, można je oczyszczać metodą cieczowej chromatografii kolumnowej, bez konieczności stosowania atmosfery obojętnej z użyciem żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej i rozpuszczalników, wobec których nie stosowano dodatkowych procedur oczyszczania i osuszania. W stanie stałym są trwałe i mogą być przechowywane na powietrzu..

Kompleksy typu **86** inicjują cyklizację metatetyczną prowadzącą do powstania 5-, 6-, 7-, i 8-członowych związków karbo- lub heterocyklicznych, po reakcji mogą być odzyskane (za pomocą cieczowej chromatografii kolumnowej) i użyte ponownie. Katalizator Hoveydy-Grubbsa pierwszej generacji **86** charakteryzuje się aktywnością katalityczną w cyklizacji metatetycznej olefin terminalnych oraz ROMP cykloolefin jednak jego szybkość etapu inicjacji dla ROMP cyklooktenu jest dla kompleksu **86** ok. 30 razy niższa od odpowiedniej wartości dla **18**. Analog katalizatora **86** zawierający grupę metylową przy donorowym atomie tlenu **88** jest mniej stabilny a jego aktywność jest niższa [201].

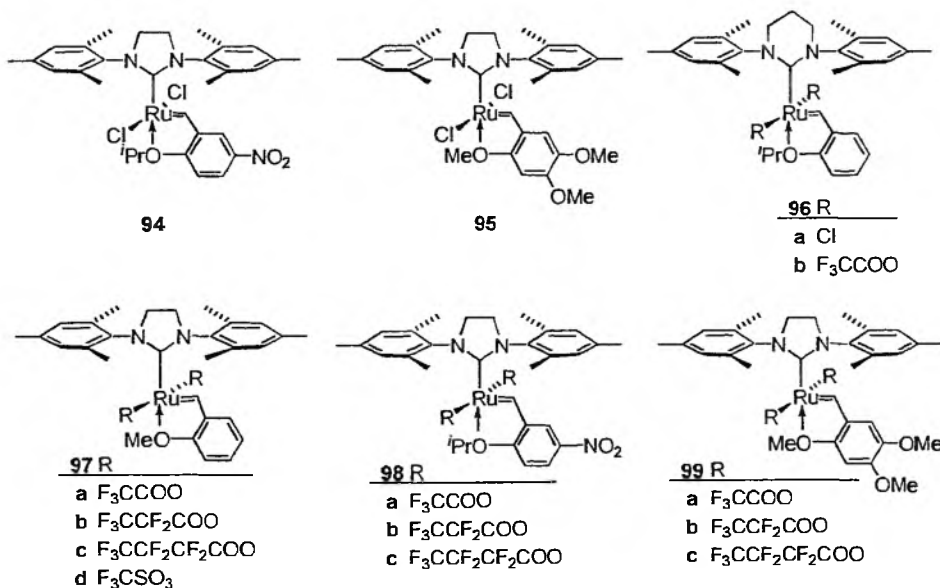
Analogiczny kompleks **89** zawierający w swojej strukturze kationowy fragment imidazylidenowy umożliwia efektywną cyklizację metatetyczną diallilotosyloamidu i wybranych innych dienów w cieczach jonowych [203, 204]. Alkylidenurowe kompleksy rutenu zawierające chelatujący ligand difosfinowy oraz ich dendrymeryczne analogi inicjują polimeryzację metatetyczną z otwarciem pierścienia norbornenu [205, 206].

Wprowadzenie karbenowego liganda *N*-heterocyklicznego (NHC) w miejsce liganda fosfinowego pozwoliło otrzymać katalizator **90**, zachowujący wysoką stabilność i jednocześnie charakteryzujący się znacznie podwyższoną aktywnością katalityczną w stosunku do **86** [207]. Kompleks **90** można w prosty sposób otrzymać poprzez wymianę liganda karbenowego w katalizatorze Grubbsa drugiej generacji **20** (równ. 27) [207] lub podstawienie fosfiny przez ligand NHC w kompleksie **86** (równ. 28) [208]. Inne metody syntezy opisał Blechert [209].



Wysoka aktywność kompleksów **92** i **93** jest tłumaczona wzrostem zawady przestrzennej w sąsiedztwie chelatującego podstawnika izopropoksyłowego, co wpływa na zmniejszenie jego właściwości kompleksujących i/lub utrudnia rekoordynację grupy izopropoksyłowej do metalu.

Modyfikacje właściwości elektronowych liganda karbenowego [219–222] mają także istotny wpływ na aktywność katalityczną otrzymanych związków. Kompleks **94** [223] charakteryzuje się wyższą reaktywnością od nie podstawionego kompleksu **90**, umożliwia cyklizację metatetyczną określonych dienów już w temperaturze 0°C, reaguje ze związkami α,β -nienasyconymi w temperaturze pokojowej. W odróżnieniu od katalizatora **90**, kompleks **94** umożliwia konwersje metakrylonitrylu w reakcjach metatezy krzyżowej. Obniżenie gęstości elektronowej na atomie tlenu grupy izopropoksyłowej spowodowane obecnością elektronoakceptorowych podstawników wpływa na zmniejszenie zdolności chelatowania, ułatwiając w ten sposób powstanie aktywnego kompleksu **14e** (zgodnie z mechanizmem dysocjacyjnym).



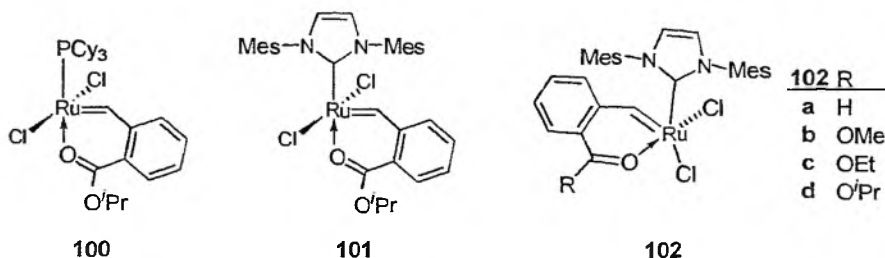
Kompleks **95** [224, 225] wykazuje porównywalną aktywność i właściwości do wyjściowego **90**. Na uwagę zasługuje łatwość i relatywnie niewielki koszt jego syntezy. Otrzymane analogi kompleksu **90** zawierające ligand 1,3-bis(mezytylo)-3,4,5,6-tetrahydropiryminydo-2-ylidenowy **96** charakteryzują się podobną aktywnością katalityczną w procesach cyklizacji metatetycznej i ROM/CM jak kompleks **90** [226]. Kompleks **96b** jest ponadto aktywny w cyklopolimeryzacji dienów [226].

W przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18** [87, 134], wymiana ligandów chlorkowych na silnie elektronoakceptorowe, jak w kompleksie **97**, prowadzi do otrzymania katalizatora charakteryzującego

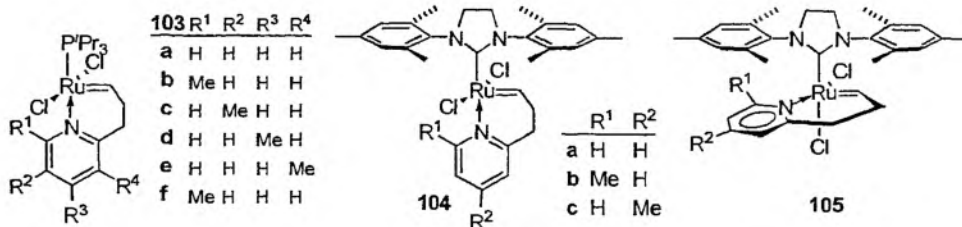
się wysoką wydajnością w wielu procesach cyklizacji metatetycznej, w szczególności prowadzących do powstania olefin tetrapodstawionych, ROM/CM oraz metatezy krzyżowej olefin terminalnych z monopodstawionymi alkinami [227, 228]. Zsyntezowano szereg katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa zawierających silnie elektroakceptorowe ligandy anionowe. Kompleksy **98a–c**, **99a–c** inicjują proces cyklopolimeryzacji estru dietylowego kwasu 2.2-dipropargilomalonowego, także żyjącą cyklopolimeryzację tego estru [229].

Zbliżone budową do kompleksu Hoveydy-Grubbsa kompleksy **100** i **101** otrzymane w wyniku reakcji **18** lub **19** z estrem izopropylowym kwasu 2-winylobenzoosowego [230], okazały się zdecydowanie mniej aktywne od katalizatorów Grubbsa pierwszej **18** lub drugiej generacji **19** dla reprezentatywnych reakcji cyklizacji metatetycznej.

Wynik potwierdza obserwowaną wrażliwość tego typu katalizatorów na zmiany gęstości elektronowej chelatującego atomu tlenu, które mają istotny wpływ na aktywność katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa [230]. Reakcja dipirydynowego kompleksu **76a** z aldehydem 2-winylobenzoosowym lub estrami kwasu benzoosowego prowadzi do powstania stabilnego i nie wykazującego aktywności katalitycznej w temperaturze pokojowej kompleksu **102**, posiadającego ligandy chlorowe w konfiguracji *cis* [231]. W podwyższonej temperaturze **102** charakteryzuje się umiarkowaną aktywnością katalityczną rosnącą w szeregu $R = \text{OMe} \approx \text{OEt} \approx \text{O}^i\text{Pr} \gg \text{H}$ w metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia pochodnych norbornenu [231].

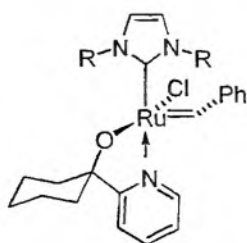


Analogi katalizatorów Hoveydy-Grubbsa zawierające chelatujące ligandy karbenowe z atomem azotu jako centrum donorowym **103–105** charakteryzują się, podobnie jak **86** i **90**, wydłużonym okresem etapu inicjowania [200, 232].

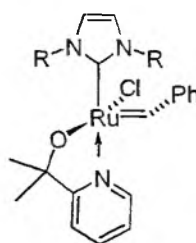


Stwierdzono, że szybkość etapu inicjowania katalizatora i temperatura wymagana dla efektywnej realizacji tego procesu mogą być modyfikowane poprzez zmiany podstawników w ligandzie chelatującym. Obniżenie szybkości etapu inicjowania ma istotne znaczenie np. w procesach polimeryzacji prowadzonej bezpośrednio w formie (ang. *Reaction Injection Molding*, RIM). Stwierdzono, że znacznie wydłużony czas etapu inicjowania aktywności katalizatora dla izomeru **105** w stosunku do **10** i **104** co tłumaczy się słabszym efektem *trans* liganda chlorkowego w porównaniu z ligandem imidazyliDENOWYM [232].

Kompleksy drugiej generacji z chelatującym ligandem pirydynyloalkoholanowym **106** i **107** [233] zostały użyte w polimeryzacji norbornenu oraz cyklooktenu. W temperaturze pokojowej kompleksy wykazywały stosunkowo niską aktywność ze względu na stabilizujący efekt chelatuowy. W podwyższonych temperaturach ich aktywność była porównywalna z aktywnością katalizatora **20** [233].

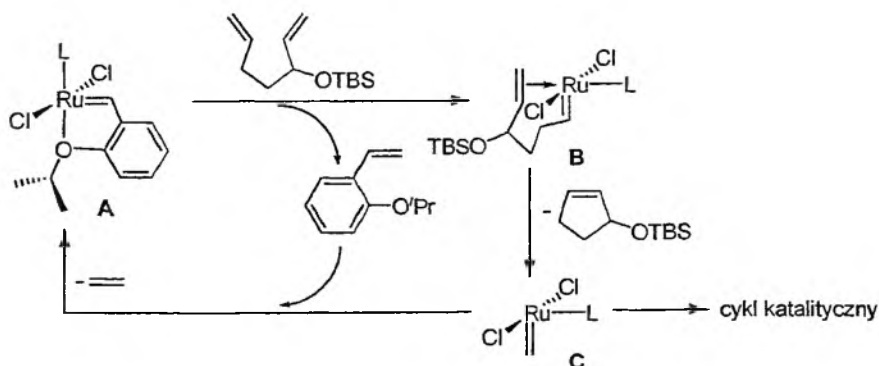


106 R = Cy (a), CH(Me)Ph (b)



107 R = Cy (a), CH(Me)Ph (b)

Proponowany mechanizm działania katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa dla cyklizacji metatetycznej zakłada (Schemat 6) [202], że w pierwszej fazie reakcji w cząsteczce prekatalizatora **A** ulega dysocjacji wiązanie ruten–tlen, co umożliwia koordynację pierwszej cząsteczki dienu a następnie po pierwszym cyklu metatezy utworzenie alkenylidenu kompleksu **B**, czemu towarzyszy uwolnienie eteru styrylowego.



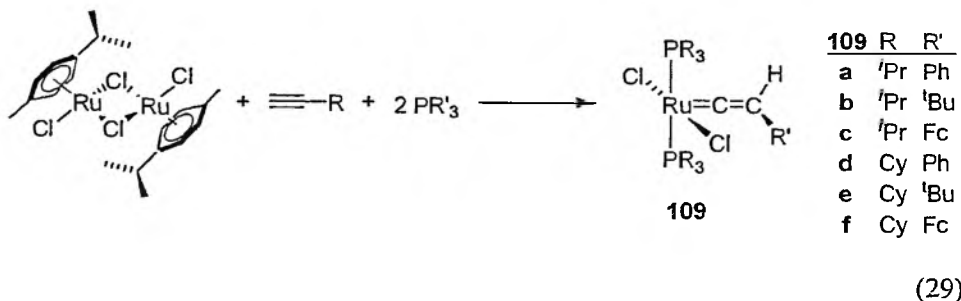
Schemat 6. Mechanizm inicjowania cyklu katalitycznego dla procesów cyklizacji metatetycznej w obecności katalizatorów Hoveydy-Grubbsa [202].

Powstały kompleks, zgodnie z mechanizmem metalokarbenowym ulega utleniającej cyklizacji, z wytworzeniem kompleksu metalacyklobutanowego, po czym metatetycznemu rozpadowi w wyniku którego powstaje kompleks metylidenowy **C**, uczestniczący podobnie jak **B**, w cyklu katalitycznym. Reakcja kompleksu metylidenowego z eterem styrylowym (bardziej prawdopodobna przy niskich stężeniach substratu, a więc przy wysokiej konwersji) prowadzi do odtworzenia wyjściowego kompleksu.

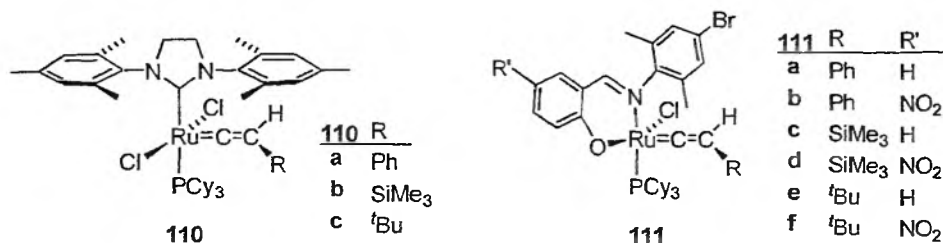
Podwyższona aktywność **90** w stosunku do **20** jest tłumaczona brakiem liganda fosfinowego w sferze koordynacyjnej kompleksu wyjściowego. Fosfina po dekoordinacji w etapie inicjacji, konkuruje z olefiną o miejsce w sferze koordynacyjnej metalu. W szczególności, w przypadku olefin zawierających silnie elektronoakceptorowe grupy funkcyjne (i co za tym idzie obniżoną gęstość elektronową na orbitalach wiązania węgiel–węgiel) koordynacja fosfiny może być preferowana. Dla kompleksów zawierających ligandy fosfinowe, w obecności określonych reagentów k_1/k_2 może przybierać wysokie wartości co w istotny sposób wpływa na obniżenie aktywności katalitycznej. Szczegółowe wyjaśnienie efektów decydujących o podwyższonej aktywności katalitycznej kompleksów Hoveydy-Grubbsa (dla niektórych układów reakcyjnych) w stosunku do **20** wymaga dalszych badań.

10. KOMPLEKSY WINYLIDENOWE

Pierwsza wzmianka na temat właściwości katalitycznych kompleksów winylidenowych w reakcjach metatezy dotyczyła aktywności $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}_2)]$ (**108**) w metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia norbornenu. Kompleks nie katalizował metatezy olefin acyklicznych. Został otrzymany w wyniku metatezy katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18** z allenem [109]. Obecnie znanych jest szereg przykładów wykorzystania kompleksów winylidenowych w katalizie procesów metatetycznych, w szczególności w ROMP olefin cyklicznych [234, 235]. Kompleksy winylidenowe są proste w syntezie (równ. 29) [236] (opisano wiele podobnych metod syntezy [237–241]) i charakteryzują się dużą stabilnością zarówno w roztworze jak i w stanie stałym.

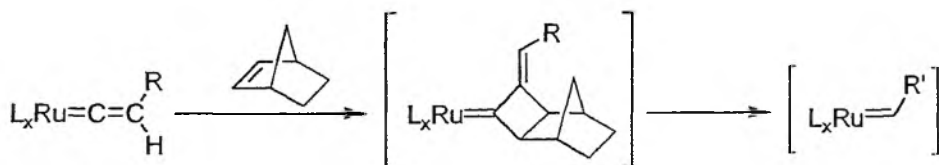


Kompleksy **109** mogą być w prosty sposób przekształcone w pochodne zawierające ligand *N*-heterocykliczny **110** lub zasady Schiffa **111** [242].



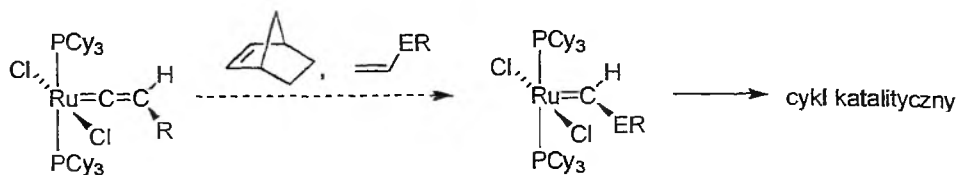
Pięciokoordynacyjne kompleksy winylidenu posiadają charakterystyczną dla katalizatorów Grubbsa, strukturę zniekształconej piramidy kwadratowej z węglem C_α liganda winylidenu zajmującym pozycję wierzchołkową [236, 239].

Kompleksy winylidenu są aktywne katalitycznie w ROMP norbornenu i jego pochodnych [242–247], dicyklopentadienu oraz cyklooktenu [242]. Aktywność kompleksów **109** rośnie wraz ze wzrostem zawady przestrzennej i właściwości elektronodonorowych liganda PR₃ w następującym szeregu PPh₃ << P^tPr₃ < PCy₃. Polimeryzacja w obecności kompleksów winylidenu przebiega wolniej niż w przypadku katalizatorów Grubbsa pierwszej generacji **18** lecz umożliwia otrzymanie polimerów o podobnych masach cząsteczkowych i współczynnikach polidispersji (ang. *Polydispersity Index*, PDI) [234, 242]. Mechanizm inicjowania rzeczywistego katalizatora, w układach zawierających prekatalizatory winylidenu nie jest znany. W przypadku metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia norbornenu proponuje się mechanizm obejmujący utleniającą cyklizację norbornenu do kompleksu winylidenu (Schemat 7) [234].



Schemat 7. Mechanizm inicjowania rzeczywistego katalizatora dla procesów ROMP w obecności prekatalizatorów winylidenu [234]

Procesy ROMP prowadzone z użyciem przenośników łańcucha (CTA) [243, 248] umożliwiają syntezę polimerów, zawierających grupy winylowe na jednym a grupy pochodzące od CTA na drugim końcu łańcucha polimeru. Nie znany jest jednak mechanizm inicjowania cyklu katalitycznego. Zaproponowano, że w układzie reakcyjnym następuje generowanie kompleksu Fischera (schemat 8) [234, 243].

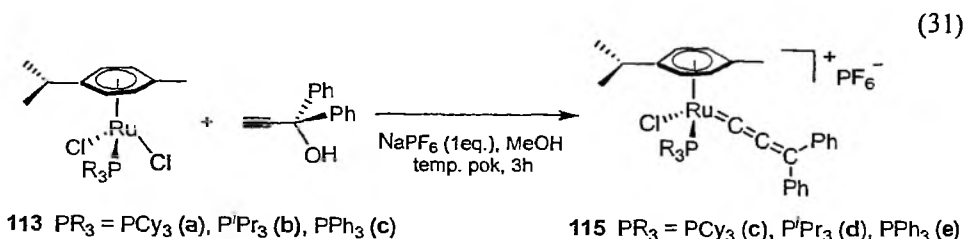
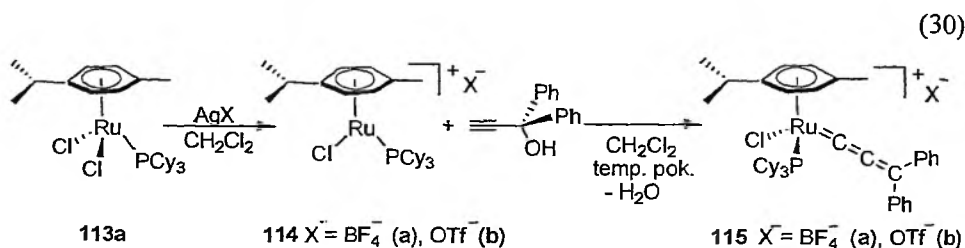


Schemat 8. Mechanizm inicjowania rzeczywistego katalizatora dla procesów ROMP w obecności przenośników łańcucha i katalizatorów winylenowych [234]

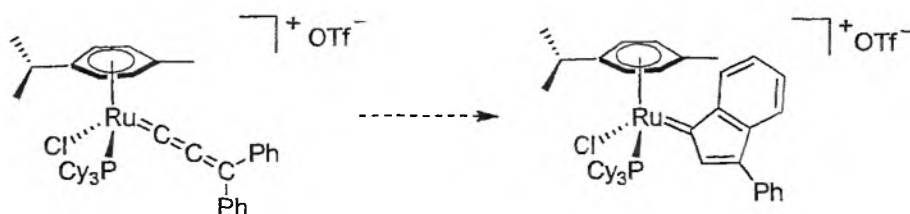
Kompleksy **110** i **111** są aktywne katalitycznie w procesach cyklizacji metatetycznej dienów prowadzących do otrzymania 5-, 6- i 10-członowych cykloolefin, w tym tri- i tetrapodstawionych [242] oraz cyklizacji metatetycznej enynów i dieny-nów [243]. Rozpuszczalny w wodzie $[\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{P}\{2\text{-OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\})\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHPh})\text{Na}_2$ (**112**) wykazuje aktywność katalityczną w ROM/CM [249]. Procesy ROMP 1,5-cyklooktadienu, cyklizacji metatetycznej i metatezy krzyżowej z wykorzystaniem kompleksów winylenowych generowanych *in situ* były badane przez Grubbsa [250].

11. KOMPLEKSY ALLENYLIDENOWE

Kationowe kompleksy allenylidenowe **115**, charakteryzujące się aktywnością katalityczną w cyklizacji metatetycznej dienów [251–253], cyklizacji metatetycznej enynów [252, 254] i ROMP norbornenu i cyklooktenu [255] zostały otrzymane w zespołach Dixneufa i Fürstnera w wyniku aktywacji 1,1-difenylo-2-propyn-1-olu przez kompleksy rutenu(II) (równ. 30, 31) [251, 253].

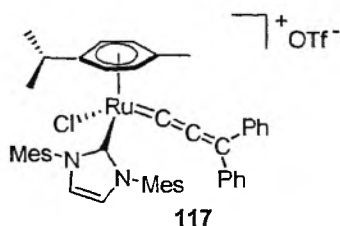


Analogiczne związki otrzymano używając innych aromatycznych pochodnych 2-propyn-1-olu [253]. Aktywność katalizatorów w istotny sposób zależy od natury liganda fosfinowego i maleje w szeregu $\text{PCy}_3 > \text{P}^i\text{Pr}_3 \gg \text{PPh}_3$. Kompleksy zawierające ligand trifenylfosfinowy nie są aktywne katalitycznie. Uważa się obecnie, że rozbudowane przestrzennie i silnie elektrodonorowe fosfiny stabilizują metaloorganiczne produkty przejściowe istotne dla przebiegu reakcji. Wykazano także znaczący wpływ przeciwjonu X^- na aktywność i selektywność kompleksów w cyklizacji metatetycznej szeregu olefin [253]. Kompleksy **115** są stabilne i odporne na działanie wielu grup funkcyjnych [253]. Obecnie przyjmuje się [256, 257], że w warunkach reakcji kompleks allenylidenowy ulega przegrupowaniu do kompleksu indenylidenowego (Schemat 9).

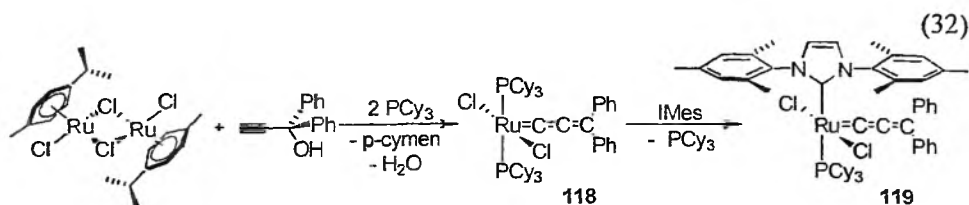


Schemat 9. Proponowane przegrupowanie kompleksu allenylidenowego do kompleksu indenylidenowego

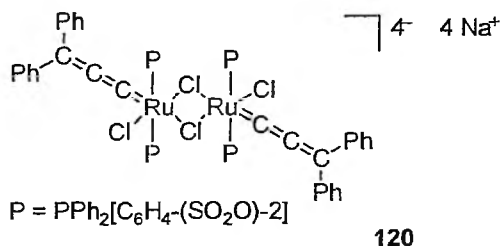
Kompleks indenylidenowy nie jest obserwowany w trakcie katalizy, został jednak otrzymany na drodze reakcji kompleksu **115b** z kwasem trifluorometylosulfonowym i scharakteryzowany spektroskopowo [258]. Kompleks **116** generowany *in situ* charakteryzuje się wysoką aktywnością w cyklizacji metatetycznej dienów i ROMP cyklopentenu i cyklooktenu [258]. Kompleks inicjuje także ROMP cyklopentenu w temperaturze pokojowej [258]. Zaskakująco niską aktywność kompleksu **117** [259] tłumaczy się zahamowaniem przegrupowania do odpowiedniego kompleksu indenylidenowego przez silnie elektronodonorowy ligand imidazyliedenowy [258]. Mechanizm generowania rzeczywistego katalizatora przemian metatetycznych w powyższych układach wymaga dalszych badań.



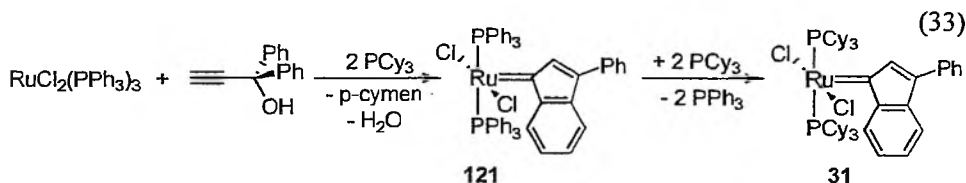
Stabilne, obojętne kompleksy allenylidenowe rutenu zostały otrzymane w grupie Nolana (równ. 32) [260].



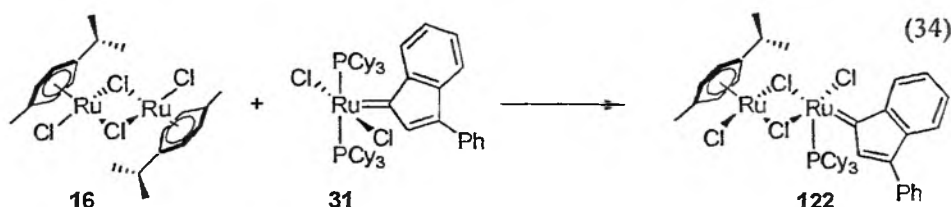
W przypadku kompleksów **118** i **119** aktywnych katalitycznie w cyklizacji metatetycznej dienów i enynów nie zaobserwowano przegrupowania w ligandzie allenylidenu prowadzącego do powstania pochodnej indenylidenu [260, 261]. Rozpuszczalny w wodzie dimeryczny kompleks allenylidenu **120** wykazuje umiarkowaną aktywność katalityczną w ROM cyklopentenu z akrylanem metylu prowadzonej w układach jedno i dwufazowych [249].



Reakcja 3,3-difenylopropyn-1-olu z chlorkowofosfinowym kompleksem rutenu [RuCl₂(PPh₃)₃] (**22**) nie prowadzi do otrzymania kompleksu allenylidenu jak to wcześniej proponowano w literaturze [262] lecz kompleksu indenylidenu (równ. 33) [122].



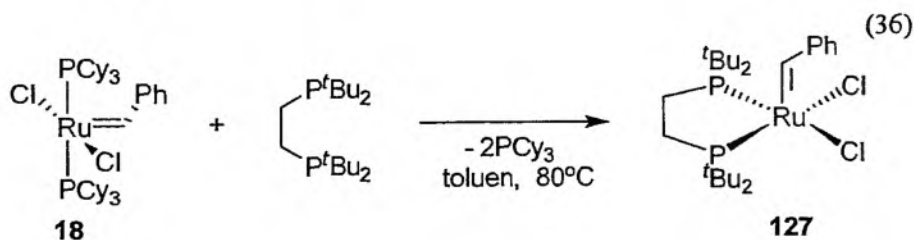
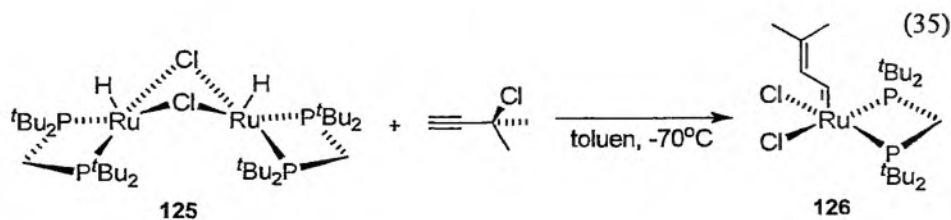
Otrzymany kompleks zawierający ligandy tryfenylofosfinowe **121** nie jest aktywny katalitycznie w procesach metatezy olefin. Wymiana ligandów fosfinowych na silniej elektronodonorowe prowadzi jednak do uzyskania kompleksu **31**, aktywnego inicjatora procesów cyklizacji metatetycznej szeregu dienów prowadzących do powstania 5-, 6-, 7- i 8- członowych cykloolefin oraz związków makrocyclicznych [123, 124]. Kompleks **31** tworzy z [{RuCl₂(*p*-cymen)}₂] (**16**) kompleks *homo*-bimetaliczny **122** z mostkującymi ligandami chlorkowymi (równ. 34), wykazujący zblizoną aktywność katalityczną w cyklizacji metatetycznej [123, 261, 262].



Wymiana liganda fosfinowego na imidazylidenowy w kompleksie **31** prowadzi do otrzymania stabilnego kompleksu aktywnego w cyklizacji metatetycznej dienów prowadzącej do otrzymania 3- i 4-podstawionych olefin cyklicznych [160, 170]. Obojętne kompleksy allenylidenowe rutenu o ogólnym wzorze $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_n(\text{dmsO})_m\text{Ru}(\text{=C=C=CPh}_2)]$ (**123**) oraz ich kationowe analogi $[\text{Cl}(\text{PCy}_3)_n(\text{dmsO})_m\text{Ru}(\text{=C=C=CPh}_2)](\text{OTf})$ (**124**) wykazują aktywność katalityczną w różnorodnych procesach metatetycznych np. polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP) norbornenu i cyklooktenu [263]. Zastosowanie katalizatorów allenylidenowych w procesach metatezy olefin zostało omówione w pracach przeglądowych [256, 264].

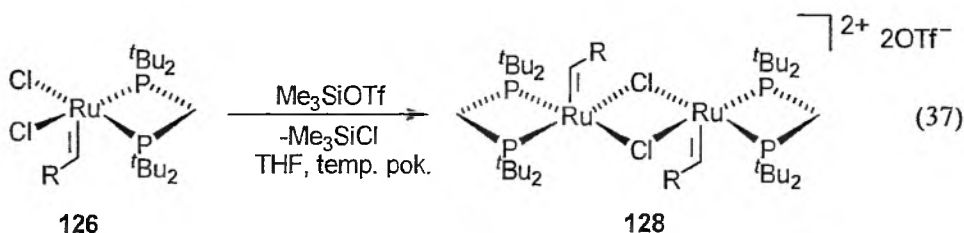
12. KATALIZATORY TYPU HOFMANNA

Hofmann i wsp. otrzymali stabilne na powietrzu $16\bar{e}$ kompleksy zawierające chelatujące ligandy difosfinowe (równ. 35) [265, 266]. W podobny sposób otrzymano wiele analogicznych kompleksów alkilidenowych różniących się ligandami karbinowymi [266]. Kompleksy takie otrzymano ponadto w wyniku reakcji katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18** z difosfinami (równ. 36) [267].



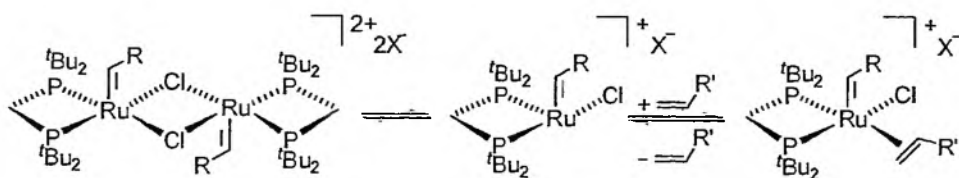
Otrzymany kompleks posiada (charakterystyczną dla katalizatorów Grubbsa) strukturę zniekształconej piramidy kwadratowej z atomem węgla liganda karbenowego zajmującym pozycję wierzchołkową. Atomy fosforu położone są jednak w pozycjach *cis* względem siebie i *trans* względem ligandów chlorkowych, co w zasadniczy sposób odróżnia kompleksy Hofmanna od katalizatorów Grubbsa.

Opisana powyżej geometria kompleksu determinuje jego reaktywność, ułatwia m.in. dysocjację liganda chlorkowego. Kompleks **126** charakteryzuje się jednak umiarkowaną a kompleks **127** bardzo niską aktywnością katalityczną w ROMP norbornenu w temp. pokojowej [268]. Użycie odpowiednich kwasów Lewisa umożliwiłoby otrzymanie dimericznych kompleksów kationowych (równ. 37) [266].



Otrzymane kompleksy zarówno w fazie stałej jak i w roztworze tworzą dimery z mostkującymi ligandami chlorkowymi. Kompleksy są stabilne termicznie. Kompleks **122** charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną w ROMP norbornenu, cyklopentenu i cyklooktenu [266]. Wzrost kąta rozwarcia w chelatującym ligandzie difosfinowym powoduje znaczący spadek aktywności w ROMP odpowiednich kompleksów dikationowych [268].

Za rzeczywisty katalizator procesu uważa się monomeryczny kompleks **14e** pozostający w równowadze z dimerem (schemat 10) [266]. Powyższą propozycję zdaje się potwierdzać izolacja i charakterystyka spektroskopowa monomerycznego, stabilizowanego cząsteczką acetonitrylu, kompleksu $[\text{Cl}(\kappa^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})\text{Ru}(\text{=CHCHMe}_2)](\text{OTf})$ (**129**), który cechuje się aktywnością katalityczną w ROMP norbornenu [269].



Schemat 10. Mechanizm inicjowania rzeczywistego katalizatora metatezy w obecności katalizatorów typu Hofmanna [266]

Szybkość reakcji metatezy w układach katalizowanych kompleksami Hofmanna jest proporcjonalna do stałej równowagi dimer/monomer, oraz równowagi tworzenia

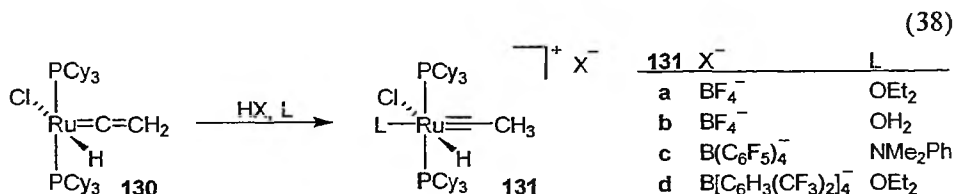
kompleksu olefinowego. W konsekwencji, wzrost aktywności układów typu Hofmanna można uzyskać poprzez znalezienie układów umożliwiających przesunięcie równowagi dimer/monomer w kierunku tworzenia monomeru.

Zbadano aktywność katalityczną wielu analogicznych kompleksów różniących się strukturą liganda karbenowego, podstawnikami w ligandzie fosfinowym, ligandami anionowymi oraz przeciwjonem. Wyniki tych badań wskazują, że struktura liganda karbenowego oraz nie koordynujący anion mają niewielki wpływ na aktywność katalityczną w ROMP. Wymiana liganda chlorkowego na inne ligandy anionowe w kompleksie **126** prowadzi do obniżenia aktywności katalitycznej w ROMP. Wielkość podstawnika w ligandzie fosfinowym ma istotny wpływ na stabilność kompleksów. Rozbudowany przestrzennie podstawnik *tert*-butylowy wydaje się być optymalny [268].

Szczegółowe badania aktywności katalitycznej w ROMP i metatezie krzyżowej dla szeregu katalizatorów typu Hofmanna oraz badania mechanizmu metatezy w tych układach zostały przeprowadzone w fazie gazowej z wykorzystaniem metod spektrometrii mas [88, 91, 270].

13. KOMPLEKSY HYDRYDOALKILIDYNOWE

Werner opisał syntezę hydridoalkilidynowych kompleksów rutenu **131** (równ. 38) [271], które charakteryzują się wysoką aktywnością w ROMP cyklooktenu, 1,5-cyklooktadienu, dicyklopentadienu i pochodnych oksanorbornenu umożliwiając uzyskanie podobnych wyników jak w przypadku katalizatora Grubbsa pierwszej generacji **18**, choć np. **131a** inicjuje ROMP cyklooktenu (w temp. pokojowej) 20 razy szybciej niż **18**. Kompleksy **131a–d** są aktywne w ROM cyklopentenu z akrylanem metylu. Związki te są jednak wrażliwe na działanie powietrza (także w stanie stałym) i niestabilne termicznie.

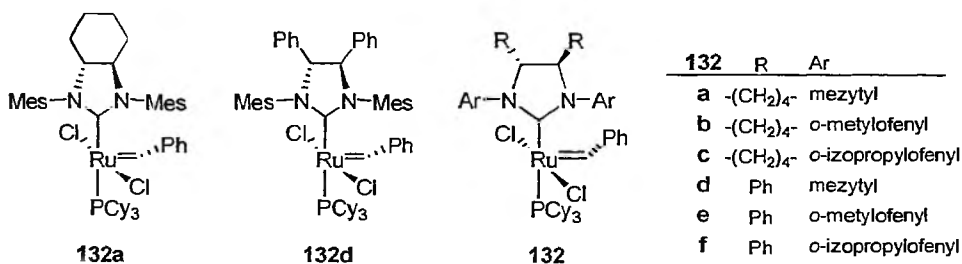


Stwierdzono, że charakter przeciwjonu wpływa jedynie nieznacznie na stabilność kompleksów, która zależy silnie od liganda donorowego L. Perspektywy zastosowań katalizatorów typu **131** w syntezie organicznej są uzależnione od znaczącej poprawy stabilności termicznej i kinetycznej tych związków [271].

14. KATALIZATORY CHIRALNE

Pomimo dynamicznego wzrostu liczby aplikacji procesów metatetycznych w syntezie organicznej, rola metatezy w syntezie związków wzbogaconych optycznie lub optycznie czystych jest jedynie pomocnicza. Ponieważ asymetryczna metateza olefin oferuje potencjalnie szerokie możliwości syntetyczne [44, 272] istotne jest opracowanie i rozwój katalizatorów chiralnych metatezy olefin. W przypadku kompleksów alkilidenu molibdenu opracowano już wiele efektywnych katalizatorów umożliwiających uzyskanie, na drodze asymetrycznej cyklizacji metatetycznej (ang. *Asymmetric Ring Closing Metathesis*, ARCM) i asymetrycznej metatezy z otwarciem pierścienia (ang. *Asymmetric Ring Opening Metathesis*, AROM), produktów z wysokimi wydajnościami i przewagą enancjomeryczną wynoszącą ponad 95% [44]. Pomimo wielu atrakcyjnych przykładów użycia chiralnych katalizatorów molibdenowych ich zakres zastosowań jest ograniczony, ze względu na niską tolerancję w stosunku do powietrza, wilgoci i wielu grup funkcyjnych.

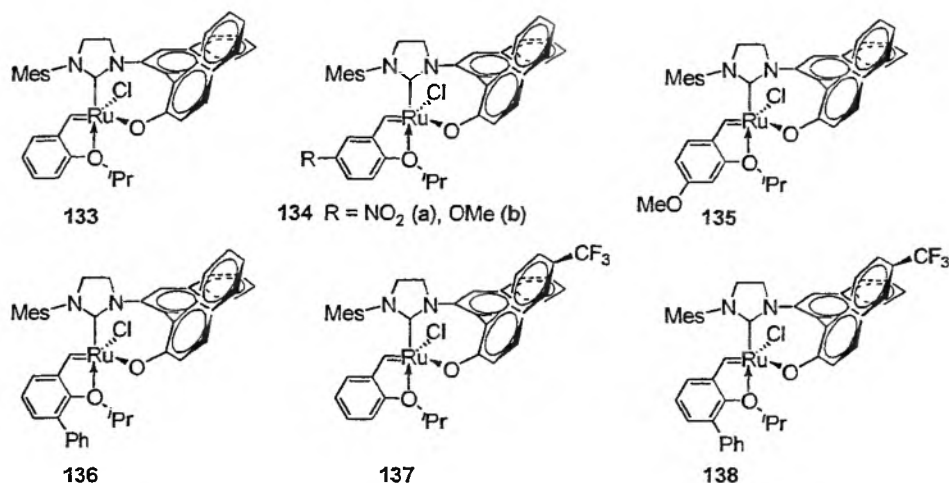
Pierwsze rutenowe katalizatory chiralne typu Grubbsa **132a** i **132d** były testowane jedynie w cyklizacji metatetycznej dienów [115]. Asymetryczną cyklizację metatetyczną trienów z użyciem chiralnych rutenowych katalizatorów metatezy olefin **132** powstałych na bazie efektywnego katalizatora Grubbsa drugiej generacji **20** opisano dopiero w 2001 roku [273].



Katalizatory **132** umożliwiają desymetryzację wybranych trienów z enancjoselektywnością sięgającą 90% [273].

Druga grupa chiralnych katalizatorów rutenowych powstała na bazie katalizatora Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji [202]. Katalizator **133** posiada dwukleszczowy chiralny ligand imidazyliDENOWY i stereogeniczne centrum rutenu [274]. Charakteryzuje się niższą aktywnością od kompleksu **90** co jest spowodowane zarówno względami sterycznymi jak i elektronowymi. Kompleks wykazuje aktywność katalityczną w asymetrycznej metatezie z otwarciem pierścienia (AROM) pochodnych norbornenu [274]. W celu znalezienia bardziej aktywnych katalizatorów chiralnych, korzystając z wiedzy na temat wpływu podstawników w kompleksach Hoveydy-Grubbsa, wprowadzono modyfikacje do chelatującego liganda benzylidenu i liganda chiralnego [275]. W wyniku modyfikacji otrzymano katalizatory charakteryzujące się znacznie podwyższoną aktywnością w AROM pochodnych norbornenu

134–138 [275] oraz olefin oksabicyklicznych o niższych naprężeniach w pierścieniu [276].



Należy jednak dodać, że dla wszystkich badanych katalizatorów, w tych samych reakcjach testowych uzyskano podobne nadmiary enancjomeryczne. Katalizator **136** inicjuje desymetryzację trienów achiralnych umożliwiając uzyskanie nadmiarów enancjomerycznych do 77% [275]. Użycie dijordkowej pochodnej kompleksu **132f** pozwoliło w podobnych reakcjach uzyskać nadmiary enancjomeryczne do 90% przy zachowaniu wysokich konwersji [273].

Badania nad syntezą chiralnych katalizatorów rutenowych aktywnych w metatezie olefin dopiero się rozpoczęły. Jednak ze względu na takie cechy potencjalnych, nowych katalizatorów jak stabilność wobec powietrza, wilgoci, grup funkcyjnych reagentów, stabilność termiczna, możliwość oczyszczania i recykulacji metodami chromatograficznymi (nawet z wykorzystaniem rozpuszczalników o standardowej czystości) należy się spodziewać intensywnego postępu w tej dziedzinie. Zastosowania kompleksów metali przejściowych zawierających chiralne *N*-heterocykliczne ligandy karbenowe w katalizie asymetrycznej zostały krótko omówione w pracy przeglądowej [277].

15. HETEROGENIZOWANE KOMPLEKSY TYPU GRUBBSA

Szeroki zakres zastosowań kompleksów alkilidenowych rutenu typu Grubbsa, ich duża tolerancja na działanie grup funkcyjnych, powietrza i wilgoci a także szerokie perspektywy wykorzystania metatezy w syntezach prowadzonych w skali ułamkowotechnicznej są przyczyną rosnącego zapotrzebowania na katalizator procesów metatetycznych, który można by użyć wielokrotnie. Heterogenizacja katalizatorów Grubbsa jest przedmiotem zainteresowania wielu grup badawczych i została opisana

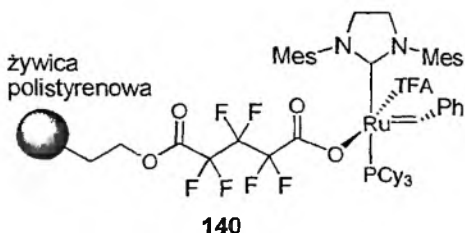
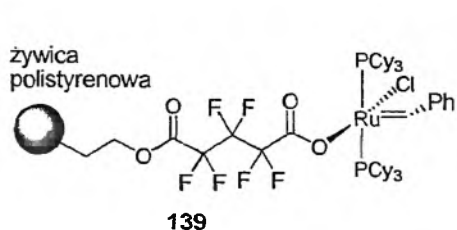
w pracach przeglądowych [278, 279]. Heterogenizacja kompleksów metali–katalizatorów określonych procesów prowadzonych w układach homogenicznych polega na chemicznym połączeniu kompleksu poprzez jeden lub kilka ligandów z polimerem lub napelniczym nieorganicznym za pomocą odpowiedniego łącznika. Celem heterogenizacji kompleksu jest otrzymanie katalizatora łączącego zalety katalizatorów homoi heterogenicznych a w szczególności:

- zachowanie wysokiej aktywności i selektywności charakterystycznej dla katalizatorów homogenicznych – dobrze zdefiniowanych kompleksów metali,
- umożliwienie łatwego oddzielenia katalizatora od pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej,
- możliwość wielokrotnego użycia katalizatora,
- możliwość otrzymania produktów wolnych od zanieczyszczeń nieorganicznych.

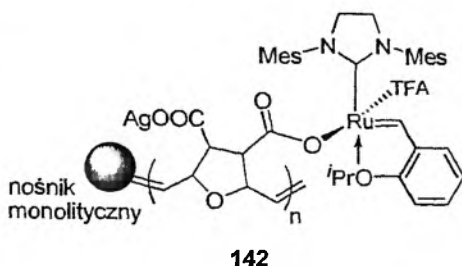
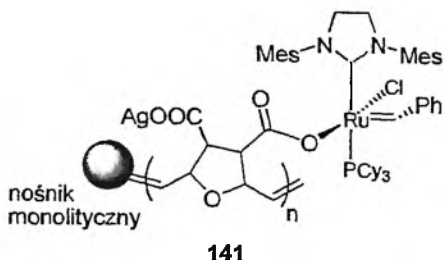
Ze względu na sposób związania kompleksów typu $[LL'X_2Ru(=CHR)]$ z nośnikiem, heterogenizowane katalizatory Grubbsa można podzielić na trzy kategorie:

- Kompleksy połączone z nośnikiem poprzez ligand anionowy X,
- Kompleksy połączone z nośnikiem poprzez ligand L lub L',
- Kompleksy połączone z nośnikiem poprzez ligand karbenowy.

Opracowano niewiele katalizatorów reprezentujących pierwszą kategorię. Pierwszym przykładem był kompleks zaproponowany przez Moła **139** [280]. Uzyskano umiarkowanie aktywny katalizator zdolny inicjować cyklizację metatetyczną estru dietylowego kwasu 2,2-diallilomalonowego i *homo*-metatezę olefin wewnętrznych.

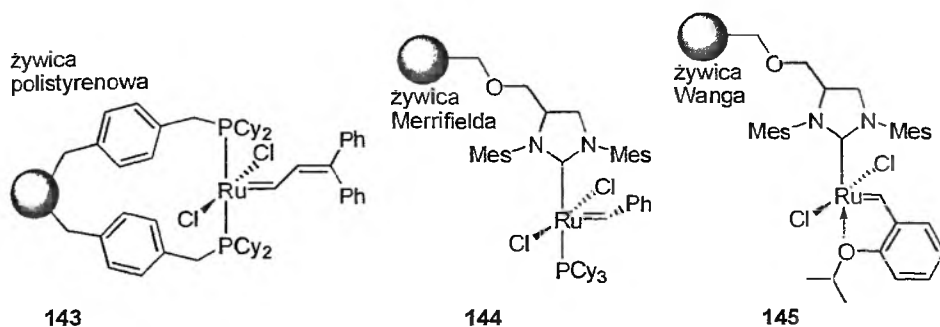


W literaturze opisane są także inne sposoby realizacji tej koncepcji z wykorzystaniem kompleksów drugiej generacji **140** i **141** [281–283].

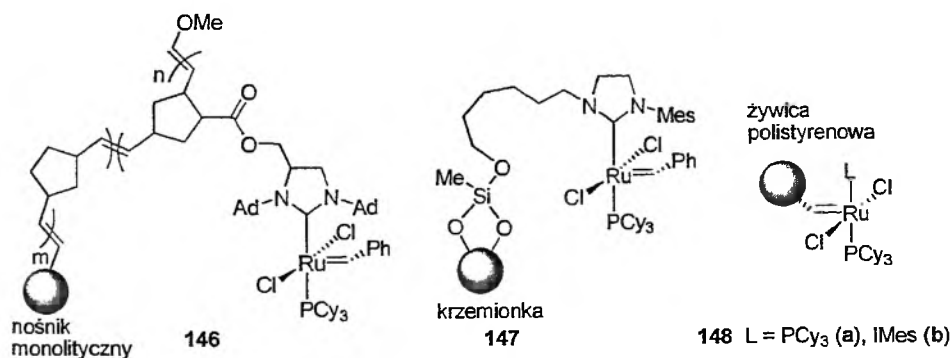


Otrzymane katalizatory użyto w reakcjach cyklizacji metatetycznej dienów i enynów, ROM, a także w ROMP norbornenu i cyklooktenu. Katalizator **142** osadzony na nośniku monolitycznym został użyty w reaktorze przepływowym do cyklizacji metatetycznej estru dietylowego kwasu 2,2-diallilomalonowego [283].

Połączenie katalizatorów pierwszej generacji z nośnikiem poprzez ligandy fosfinowe niesie ryzyko dysocjacji fosfiny związanej z nośnikiem, zgodnie z mechanizmem dysocjacyjnym i uwolnienia kompleksu metalu. Lepszym rozwiązaniem jest połączenie katalizatora z nośnikiem poprzez oba ligandy fosfinowe **143** [284], jednak taka struktura katalizatora utrudnia dysocjację fosfiny, co zmniejsza aktywność katalityczną.

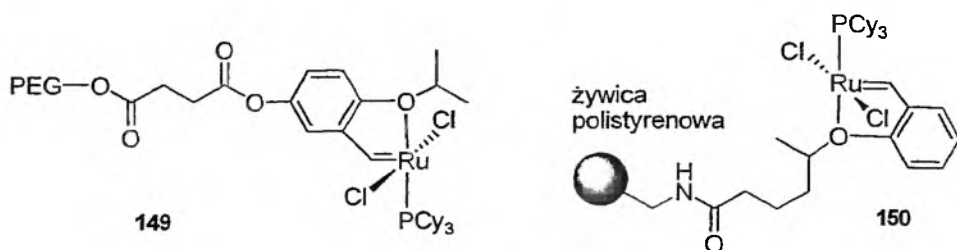


Związanie kompleksu z nośnikiem poprzez ligand NHC, który nie jest ligandem labilnym i w czasie cyklu katalitycznego procesu metatezy nie dysocjuje z kompleksu, daje największe szanse na uzyskanie względnie trwałego katalizatora heterogenizowanego **144–147** [175, 285–288]. Katalizatory uzyskane w ten sposób wykazują wysoką aktywność katalityczną w cyklizacji metatetycznej dienów.

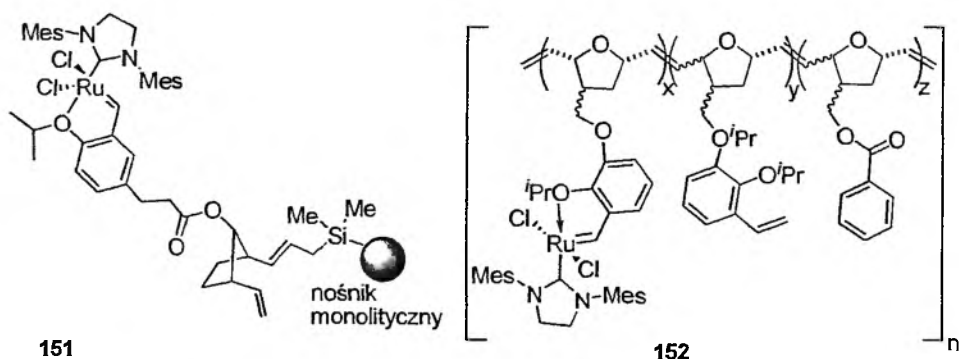


W przypadku połączenia kompleksu z nośnikiem poprzez ligand alkilidenny **148** [289–294], zgodnie z mechanizmem karbenowym, musi nastąpić uwolnienie kompleksu. W przypadku tak otrzymanych katalizatorów postuluje się ponowne związanie katalizatora z nośnikiem po zakończeniu reakcji, przy czym proces katalityczny

jest w rzeczywistości homogeniczny. Takie katalizatory, aktywne w cyklizacji metatetycznej dienów, określa się jako katalizatory typu bumerangu, jako że działają zgodnie z mechanizmem uwolnienie/powrót (ang. *release/return*).



Dotyczy to również kategorii katalizatorów połączonych z nośnikiem poprzez dwukleszczowy ligand alkilidenny z dodatkową koordynacją atomu tlenu podstawnika izopropoksyloвого do metalu, taką jak w kompleksach typu Hoveydy-Grubbsa. Yao otrzymał rozpuszczalny katalizator **149** w wyniku reakcji kompleksu **18** z odpowiednio sfunkcjonalizowanym glikolem polietylenowym [295]. Kompleks ten charakteryzuje się wysoką stabilnością i jest aktywny w cyklizacji metatetycznej szeregu α,ω -dienów [295]. Analogiczny katalizator zawierający ligand imidazyliდenny jest aktywny w cyklizacji metatetycznej dienów, *homo*-metatezie akrylanów oraz ROM akrylanów z cyklooktenem [296]. Wymieniony katalizator jest rozpuszczalny w mieszaninie reakcyjnej jednak łatwo go oddzielić od pozostałych składników [295]. Analogiczne katalizatory, jednak z wykorzystaniem różnych nierozpuszczalnych nośników np. **150** [297], **151** [298] i **152** [286] pozwalały na uzyskanie wysokich wydajności w testowanych reakcjach cyklizacji metatetycznej nawet w przypadku dwudziestokrotnego użycia katalizatora [298].



Katalizator **152** inicjuje metatezę krzyżową olefin ubogich w elektrony takich jak pochodne akrylowe i akrylonitryl [286]. ROMP odpowiednio sfunkcjonalizowanych oksanorborenów prowadzi do uzyskania polimeru, który w wyniku reakcji z katali-

zatem Grubbsa drugiej generacji 20 tworzy rozpuszczalny w układzie reakcyjnym, aktywny w cyklizacji metatetycznej i ROM polimerowy katalizator typu Hoveydy-Grubbsa [299]. Yao opisał wysoką aktywność katalityczną w cyklizacji metatetycznej podobnego katalizatora typu Hoveydy-Grubbsa drugiej generacji połączonego z poliakrylanem fluoroalkilowym. Tak otrzymany katalizator można wyekstrahować z układu reakcyjnego rozpuszczalnikami fluorowanymi [300]. Kobayashi opisał immobilizowany kompleks allenylidenowy rutenu typu Dixneufa, w którym pierścienie aromatyczne polimeru pełną rolę ligandów arenowych. Tak otrzymany polimer był testowany w cyklizacji metatetycznej dienów [301].

Mimo znaczącego postępu dokonanego w ciągu ostatnich lat w badaniach nad otrzymaniem efektywnego i stabilnego heterogenizowanego katalizatora metatezy olefin, wiele zostało w tej dziedzinie do zrobienia. Nie można wykluczyć, że w części opisanych powyżej katalizatorów heterogenizowanych następuje powolne uwalnianie aktywnego katalizatora z nośnika, a obserwowana konwersja metatetyczna jest związana z obecnością niewielkiego stężenia kompleksów rutenu nie związanych z nośnikiem. Prace nad heterogenizowanymi katalizatorami metatezy olefin będą zmierzały do uzyskania katalizatorów bardziej stabilnych, o zwiększonej aktywności a także nad doбором optymalnych nośników.

PODSUMOWANIE

Aktywność katalityczna uwodnionego chlorku rutenu(III) w ROMP cykloolefin została odkryta już w 1965 roku. Głęboka i szybka ewolucja kompleksów alkilidennowych rutenu rozpoczęła się jednak dopiero od syntezy w 1992 roku pierwszego alkilidennowego kompleksu rutenu aktywnego w ROMP. Takie właściwości znanych obecnie, dobrze zdefiniowanych katalizatorów rutenowych metatezy olefin jak wysoka aktywność katalityczna, stabilność termiczna i tolerancja wobec szeregu grup funkcyjnych zostały osiągnięte w wyniku dogłębnego poznania zależności pomiędzy strukturą i reaktywnością dla określonej grupy kompleksów. W tym kontekście można mówić o spektakularnym sukcesie chemii metaloorganicznej. Dostępne obecnie handlowo katalizatory umożliwiają realizację szerokiego spektrum zadań syntetycznych w chemii organicznej i chemii polimerów przy zastosowaniu standardowych warunków prowadzenia reakcji, bez potrzeby stosowania odczynników i rozpuszczalników o podwyższonej czystości. Wydaje się, że dalsza ewolucja katalizatorów rutenowych metatezy jest możliwa i uzasadniona. Pozostaje do rozwiązania szereg problemów takich jak kontrola stereoselektywności procesów, w szczególności metatezy krzyżowej, minimalizacja stosowanych stężeń katalizatorów, synteza efektywnych katalizatorów chiralnych i heterogenizowanych. W najbliższych latach należy oczekiwać kolejnych generacji katalizatorów rutenowych i nowych spektakularnych przykładów ich zastosowań.

NAJWAŻNIEJSZE MONOGRAFIE I PRACE PRZEGLĄDOWE DOTYCZĄCE
ZASTOSOWAŃ DOBRZE ZDEFINIOWANYCH KATALIZATORÓW RUTENOWYCH
METATEZY OLEFIN W SYNTEZIE ORGANICZNEJI SYNTEZIE POLIMERÓW

- *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, 1997.
- *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, A. Fürstner, Ed., Springer, Berlin, 1998.
- *Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications*, Y. Imamoglu, L. Bencze, Eds., *NATO Sciences Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry*, vol. 122, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.
- *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry*, E. Khosravi, T. Szymańska-Buzar, Eds., *NATO Sciences Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry*, vol. 56, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- V.C. Gibson, E.L. Marschall, *Metal Complexes for polymerization reactions*, [w:] *Comprehensive Coordination Chemistry*, II, J.A. Mc Cleverty, T.J. Meyer, Eds., Elsevier, Oxford, 2004.
- R.H. Grubbs, *Olefin Metathesis*, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 7117.
- S.J. Connon, S. Blechert, *Recent Advances in Alkene Metathesis*, [w:] *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry*, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, Eds., Springer, Berlin, 2004.
- R.H. Grubbs, D.M. Lynn, *Alkene Metathesis*, [w:] *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, B. Cornils, W.A. Herrmann, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- A.D. Piscopio, J.E. Robinson, *Recent Applications of Olefin Metathesis to Combinatorial Chemistry*, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2004, **8**, 245.
- A. Deiters, S.F. Martin, *Synthesis of Oxygen- and Nitrogen-Containing Heterocycles by Ring-Closing Metathesis*, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2199.
- M.D. McReynolds, J.M. Dougherty, P.R. Hanson, *Synthesis of Phosphorus and Sulfur Heterocycles via Ring-Closing Olefin Metathesis*, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2239.
- M. Mori, *Ruthenium-Catalysed ROM, RCM and CM of Enyne*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, **213**, 73.
- S.T. Diver, A.J. Giessert, *Enyne Metathesis (Enyne Bond Reorganization)*, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1317.
- O. Nuyken, B. Mueller, *Ring Opening Cross-Metathesis of Functional Cycloolefins, Designed Monomers and Polymers*, 2004, **7**, 215.
- C.S. Poulsen, R. Madsen, *Enyne Metathesis Catalysed by Ruthenium Carbene Complexes*, *Synthesis*, 2003, **1**.
- S.J. Connon, S. Blechert, *Recent Developments in Olefin Cross-Metathesis*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1900.
- R.H. Grubbs, T.M. Trnka, M.S. Sanford, *Transition Metal Carbene Complexes in Olefin Metathesis and Related Reactions*, *Current Methods in Inorganic Chemistry*, 2003, **3**, 187.
- M.R. Buchmeiser, *Well-defined Transition Metal Catalyst for Metathesis Polymerization*, [w:] *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*, B. Riegel, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str.155.
- A.J. Vernal, A.D. Abell, *Cross Metathesis of Nitrogen-Containing Systems*, *Aldrichim. Acta*, 2003, **36**, 93.
- U. Frenzel, O. Nuyken, *Ruthenium-Based Metathesis Initiators: Development and Use in Ring-Opening Metathesis Polymerization*, *J. Pol. Sci., Polym. Chem.*, 2002, **40**, 2895.
- M.R. Buchmeiser, *Homogeneous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group VI and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the Preparation of Advanced Materials*, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1565.

- R. Roy, S.K. Das, *Recent Application of Olefin Metathesis and Related Reactions in Carbohydrate Chemistry*, Chem. Commun., 2000, 519.
- M. Jorgensen, P. Hadwiger, R. Madsen, A.E. Stutz, T.M. Wrodnigg, *Olefin Metathesis in Carbohydrate Chemistry*, Curr. Org. Chem., 2000, 4, 565.
- A. Fürstner, *Olefin Metathesis and Beyond*, Angew. Chem., Int. Ed., 2000, 39, 3012.
- D.L. Wright, *Application of Olefin Metathesis to Organic Synthesis*, Curr. Org. Chem., 1999, 3, 211.
- A. Fürstner, *Recent Advancements in Ring Closing Olefin Metathesis*, Topics in Catalysis, 1998, 4, 285.
- R.H. Grubbs, S. Chang, *Recent Advances in Olefin Metathesis and its Application in Organic Synthesis*, Tetrahedron, 1998, 54, 4413.
- S.K. Armstrong, *Ring Closing Diene Metathesis in Organic Synthesis*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1998, 371.
- M. Schuster, S. Blechert, *Olefin Metathesis in Organic Chemistry*, Angew. Chem., Int. Ed., 1997, 36, 2037.
- R.H. Grubbs, S.J. Miller, G. Fu, *Ring Closing Metathesis and Related Processes in Organic Synthesis*, Acc. Chem. Res., 1995, 28, 446.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, 1997, str. 1.
- [2] W literaturze naukowej za pierwsze opublikowane przykłady procesów metatetycznych podaje się następujące patenty oraz publikacje:
 - a) A.W. Anderson, N.G. Merckling, US Patent, 2721189 z 1955 roku, dotyczący polimeryzacji norbornenu.
 - b) H.S. Eleuterio, US Patent, 3074918 z 1957 roku, dotyczący polimeryzacji cykloalkenów.
 - c) W.L. Truett, D.R. Johnson, M. Robinson, B.A. Montague, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2337 dotyczącą polimeryzacji norbornenu.
 - d) R.L. Banks, G.C. Bailey, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1964, 3, 170 dotyczącą metatezy propenu.
- [3] K.J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983, rozdział 18.
- [4] N. Calderon et al., Chem. Eng. News, 1967, 45, 51.
- [5] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, Macromol. Chem., 1971, 141, 161.
- [6] R.R. Schrock, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 158.
- [7] E.O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem., 1964, 76, 645.
- [8] F.N. Tebbe, G.W. Parschal, S.N.J. Reddy, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3611.
- [9] T.R. Howard, J.B. Lee, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6876.
- [10] L.R. Gilliom, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 733.
- [11] S.M. Rocklage, J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, L.W. Messerle, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1440.
- [12] K.C. Wallace, R.R. Schrock, Macromolecules, 1987, 20, 450.
- [13] K.C. Wallace, A.H. Liu, J.C. Dewan, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 4964.
- [14] W.R. Kroll, G. Doyle, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 839.
- [15] Y. Chauvin, D. Commereuc, D. Cruypelinck, Macromol. Chem., 1976, 177, 2637.
- [16] T.J. Katz, S.J. Lee, N. Acton, Tetrahedron Lett., 1976, 4247
- [17] T.J. Katz, W.H. Hersh, Tetrahedron Lett., 1977, 585.
- [18] J. Kress, M. Wesolek, J.A. Osborn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 514.

- [19] J. Kress, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6346.
- [20] R.R. Schrock, J. Feldman, L.F. Canizzo, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 1987, **20**, 1169.
- [21] C.J. Shaverien, J.C. Dewan, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2771.
- [22] R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, C.J. Shaverien, J.C. Dewan, A.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1423.
- [23] F. Quignard, M. Leconte, J.M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1816.
- [24] F. Quignard, M. Leconte, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 13.
- [25] D. Boutarfa, C. Paillet, M. Leconte, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.*, 1991, **69**, 157.
- [26] J.M. Basset, *From Ill-Defined to Well-Defined W Alkylidene Complexes*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 1.4.
- [27] J.S. Murdzek, R.R. Schrock, *Organometallics*, 1987, **6**, 1373.
- [28] J.H. Oskam, H.H. Fox, K.B. Yap, D.H. McConville, R.O'Dell, B.J. Lichtenstein, R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **459**, 185.
- [29] R.R. Schrock, S. Luo, J.J.C. Lee, J.N.C. Zanetti, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3883.
- [30] R.R. Schrock, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 8141.
- [31] J.S. Murdzek, R.R. Schrock, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2640.
- [32] R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875.
- [33] J. Konzelman, K.B. Wagener, *Macromolecules*, 1995, **28**, 4686.
- [34] E. Thorn-Csanyi, K.P. Pflug, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1993, **14**, 619.
- [35] R.R. Schrock, S. Luo, N.C. Zanetti, H.H. Fox, *Organometallics*, 1994, **13**, 3396.
- [36] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer, O. Nuyken, *Macromolecules*, 1999, **32**, 21.
- [37] H.H. Fox, R.R. Schrock, *Organometallics*, 1992, **11**, 2763.
- [38] H.H. Fox, M.O. Wolf, R. O'Dell, B.L. Lin, R.R. Schrock, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2827.
- [39] F.J. Schattenmann, R.R. Schrock, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3295.
- [40] M. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1565.
- [41] G. Black, D. Maher, W. Risse, *Living Ring Opening Metathesis Polymerization*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 3.2.
- [42] R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 4592.
- [43] R.R. Schrock, *Olefin Metathesis by Well-Defined Complexes of Molybdenum and Tungsten*, [w:] *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, A. Fürstner, Ed., Springer, Berlin, 1998, s. 1.
- [44] A.H. Hoveyda, R.R. Schrock, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 945.
- [45] Z. Wu, D.R. Wheeler, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 146.
- [46] S.K. Armstrong, B.A. Christie, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 9373.
- [47] Y.S. Shon, T.R. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 1283.
- [48] W.E. Crowe, D.R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5162.
- [49] G.C. Fu, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3800.
- [50] R. Toreki, G.A. Vaughan, R.R. Schrock, W.M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 127.
- [51] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18.
- [52] M.L.H. Green, M.C. Mitchard, M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 794.
- [53] W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **300**, 167.
- [54] S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3974.
- [55] M.A. Gallop, W.R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, **25**, 121.
- [56] A.F. Hill, *Mononuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Containing 1 Carbon Ligands*, [w:] *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon, London, 1995, vol. 7, rozdział 6.
- [57] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Motroni, *J. Polym. Sci. (B)* 1964, **B2**, 349.

- [58] G. Natta, G. Dall'Asta, L. Porri, *Macromol. Chem.*, 1965, **81**, 253.
- [59] F.W. Michelotti, W.P. Keaveney, *J. Polym. Sci. (A)*, 1965, **3**, 895.
- [60] R.E. Rinehart, H.P. Smith, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, 1965, **3**, 1049.
- [61] B.M. Novak, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 960.
- [62] E. Zenki, F. Stelzer, *J. Mol. Catal.*, 1992, **76**, 1.
- [63] S.-Y. Lu, P. Quayle, F. Heatley, C. Booth, S.G. Yeates, J.C. Padget, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2692.
- [64] W.J. Feast, D.B. Harrison, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 63.
- [65] B.M. Novak, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7542.
- [66] M.A. Hillmyer, C. Lepetit, D.V. McGrath, B.M. Novak, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 1992, **25**, 3345.
- [67] D.V. McGrath, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3611.
- [68] T. Karlen, A. Ludi, A. Mühlebach, P. Bernhard, C. Pharisa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1995, **33**, 1665.
- [69] A. Hafner, P.A. van der Schaaf, A. Mühlebach, *Chimia*, 1996, **50**, 131.
- [70] L. Porri, R. Rossi, P. Diversi, A. Lucherini, *Macromol. Chem.*, 1974, **175**, 3097.
- [71] L. Porri, P. Diversi, A. Lucherini, R. Rossi, *Macromol. Chem.*, 1975, **176**, 3121.
- [72] K.J. Ivin, B.S.R. Reddy, J.J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 1062.
- [73] M.B. France, R.A. Paciello, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 1993, **26**, 4739.
- [74] A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert, *J. Mol. Catal.*, 1992, **76**, 123.
- [75] A.W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A.F. Noels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1127.
- [76] A. Demonceau, A.W. Stumpf, E. Saive, A.F. Noels, *Macromolecules*, 1997, **30**, 3127.
- [77] L. Delaude, A. Demonceau, A.F. Noels, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2091.
- [78] P. Lecomte, D. Mecerreyes, P. Dubois, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Jerome, *Polym. Bull.*, 1998, **40**, 631.
- [79] K. Hiraki, A. Kuroiwa, H. Hirai, *J. Pol. Sci. (A)*, 1971, **9**, 2323.
- [80] S. Wache, W.A. Herrmann, G. Artus, O. Nuyken, D. Wolf, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **491**, 181.
- [81] W.A. Herrmann, W.C. Schattenmann O. Nuyken, S.C. Glander, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1996, **35**, 1087.
- [82] S.C. Glander, O. Nuyken, W.C. Schattenmann W.A. Herrmann, *Macromol. Symp.* 1998, **127**, 67.
- [83] A.F. Noels, A. Demonceau, E. Carlier, A.J. Hubert, R.-L. Marquez-Silva, R.A. Sanchez-Delgado, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 783.
- [84] M.S. Sanford, M. Ulman, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749.
- [85] M.S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6543.
- [86] M.S. Sanford, J.A. Love, *Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 1.9.
- [87] E.L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887.
- [88] C. Adlhart, M.A.O. Volland, P. Hofmann, P. Chen, *Helv. Chim. Acta*, 2000, **83**, 3306.
- [89] C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8204.
- [90] C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2685.
- [91] M.A.O. Volland, C. Adlhart, G.A. Kiener, P. Chen, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 4621.
- [92] J.A. Tallarico, P.J. Bonitatebus, M.L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 7157.
- [93] R.H. Grubbs, T.M. Trnka, *Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis*, [w:] *Ruthenium in Organic Synthesis*, S.-I. Murahashi, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, rozdział 6.
- [94] S.T. Nguyen, T.M. Trnka, *The Discovery and Development of Well-Defined, Ruthenium Based Olefin Metathesis Catalysts*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 1.6.
- [95] C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8838.

- [96] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9858.
- [97] C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313.
- [98] J. Feldman, R.R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.*, 1991, **39**, 1.
- [99] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1986, **19**, 342.
- [100] M.E. Cucullu, C. Li, S.P. Nolan, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1998, **17**, 5565.
- [101] G.C. Fu, S.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9856.
- [102] S. Müller, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5855.
- [103] B.C. Borer, S. Deerenberg, H. Bieräugel, U.K. Pandit, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 3191.
- [104] S. Kanaoka, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 1995, **28**, 4707.
- [105] M.A. Hillmyer, W.L. Laredo, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 1995, **28**, 6311.
- [106] B.R. Maughon, R.H. Grubbs, *Polymer Prepr.*, 1995, **37**, 471.
- [107] A. Kinoshita, A. Mori, *Synlett*, 1994, 1020.
- [108] P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1995, **34**, 2039.
- [109] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100.
- [110] S.-Y. Hang, S. Chang, *General Ring Closing Metathesis*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 2.2.
- [111] M. Mori, *Ene-Yne Metathesis*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 2.5.
- [112] S.E. Lehman, Jr, K.B. Wagener, *ADMET Polymerization*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 3.9.
- [113] U. Frenzel, O. Nuyken, *J. Pol. Sci., Polym. Chem.*, 2002, **40**, 2895.
- [114] G. Black, D. Maher, W. Risse, *Living Ring Opening Metathesis Polymerization*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 3.2.
- [115] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953.
- [116] A.K. Chatterjee, T.L. Choi, D.R. Sanders, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11360.
- [117] D.L. Boger, J. Hong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8515.
- [118] H.E. Blackwell, D.J. O'Leary, A.K. Chatterjee, R.A. Washenfelder, D.A. Bussmann, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 58.
- [119] O. Brummer, A. Rückert, S. Blechert, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 441.
- [120] Z. Wu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5503.
- [121] G.S. Forman, A.E. McConnell, M.J. Hanton, A.M.Z. Slawin, R.P. Tooze, W.J. van Rensburg, W.H. Meyer, C. Dwyer, M.M. Kirk, D.W. Serfontein, *Organometallics*, 2004, **23**, 4824.
- [122] A. Fürstner, J. Grabowski, C.W. Lehmann, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 8275.
- [123] A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 4811.
- [124] A. Fürstner, K. Radkowski, C. Wirtz, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7061.
- [125] W. Stüer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 2002, **641**, 203.
- [126] B. Mohr, D.M. Lynn, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1996, **15**, 4317.
- [127] D.M. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1627.
- [128] D.M. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, M. Henling, M.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6601.
- [129] T. Rolle, R.H. Grubbs, *Chem. Commun.*, 2002, 1070.
- [130] D.A. Robson, V.C. Gibson, R.G. Davies, M. North, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6371.
- [131] E.L. Dias, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1998, **17**, 2758.
- [132] M. Ullman, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7202.
- [133] S. Chang, L. Jones, II, C. Wang, L.M. Henling, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1998, **17**, 3460.
- [134] M.S. Sanford, L.M. Henling, M.W. Day, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3451.

- [135] W.R. Roper, *Synthesis of Ruthenium Carbene Complexes*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 1.7.
- [136] T. Wilhelm, T.R. Belderrain, S.N. Brown, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1997, **16**, 3867.
- [137] M.A.O. Volland, F. Rominger, F. Eisentrager, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 2002, **641**, 220.
- [138] J. Wolf, W. Stier, C. Grunwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 1124.
- [139] M. Olivan, K.G. Caulton, *Chem. Commun.*, 1997, 1733.
- [140] T.R. Belderrain, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1997, **16**, 4001.
- [141] M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R.M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5372.
- [142] P.A. van der Schaaf, R. Kolly, A. Hafner, *Chem. Commun*, 2000, 1045.
- [143] R. Dorta, R.A. Kelly, S.P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 917.
- [144] A.J. Arduengo, III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- [145] A.J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 913.
- [146] D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 39.
- [147] W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 1291.
- [148] W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.*, 2001, **48**, 1.
- [149] T. Weskamp, V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **600**, 12.
- [150] W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 2163.
- [151] L. Jafarpour, S.P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 17.
- [152] L. Jafarpour, S.P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.*, 2001, **48**, 181.
- [153] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2490.
- [154] M. Scholl, T. Trnka, J.P. Morgan, R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2247.
- [155] T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 2416.
- [156] T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1999, **582**, 362.
- [157] J. Juang, H.-J. Schanz, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 5375.
- [158] J. Juang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674.
- [159] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 4787.
- [160] A. Fürstner, O.R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S.P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2204.
- [161] A. Briot, M. Bujard, V. Gouverneur, S.P. Nolan, C. Mioskowski, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1517.
- [162] C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 2903.
- [163] S. BouzBouz, R. Simmons, J. Cossy, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 3465.
- [164] T.L. Choi, A.K. Chatterjee, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1277.
- [165] A.K. Chatterjee, J.P. Morgan, M. Scholl, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3783.
- [166] A.K. Chatterjee, R.H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1751.
- [167] R. Stragies, U. Voigtmann, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 5465.
- [168] S. Stinson, *Chem. Eng. News.*, 2000, **78**, 6.
- [169] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O.R. Thiel, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3236.
- [170] L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 5416.
- [171] L. Jafarpour, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **606**, 49.
- [172] M.B. Dinger, J.C. Mol, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 671.
- [173] M.B. Dinger, P. Nieczypor, J.C. Mol, *Organometallics*, 2003, **22**, 5291.
- [174] C.W. Bielawski, D. Benitez, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8424.
- [175] S. Prühs, C.W. Lehmann, A. Fürstner, *Organometallics*, 2004, **23**, 280.

- [176] J. Yun, E.R. Martinez, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 2004, **23**, 4172.
- [177] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 2001, **20**, 5314.
- [178] J.A. Love, M.S. Sanford, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 10103.
- [179] S.H. Hong, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7414.
- [180] M. Kim, M.-S. Eum, M.Y. Jin, K.-W. Jun, C.W. Lee, K.A. Kuen, C.H. Kim, C.S. Chin, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 3535.
- [181] S.D. Drouin, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5412.
- [182] J. Louie, R.H. Grubbs, *Organometallics*, 2002, **21**, 2153.
- [183] M.B. Dinger, J.C. Mol, *Organometallics*, 2003, **22**, 1089.
- [184] M.B. Dinger, J.C. Mol, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2827.
- [185] T.M. Trnka, J.P. Morgan, M.S. Sanford, T.M. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2546.
- [186] H. Werner, C. Grünwald, W. Stüer, J. Wolf, *Organometallics*, 2003, **22**, 1558.
- [187] C. Pietraszuk, B. Marciniec, H. Fischer, *Organometallics*, 2000, **29**, 913.
- [188] C. Pietraszuk, B. Marciniec, H. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 7121.
- [189] C. Pietraszuk, H. Fischer, *Chem. Commun.*, 2000, 2463.
- [190] C. Pietraszuk, H. Fischer, *Organometallics*, 2001, **20**, 4641.
- [191] B. Marciniec, M. Kujawa, C. Pietraszuk, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 671.
- [192] B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 1865.
- [193] B. Alcaide, P. Almendros, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 1259.
- [194] J.C. Conrad, D. Amoroso, P. Czechura, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Organometallics*, 2003, **22**, 3634.
- [195] J.A. Love, J.P. Morgan, T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4035.
- [196] P.E. Romero, W.E. Piers, R. McDonald, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 6161.
- [197] H. Katayama, H. Urushima, T. Nishioka, C. Wada, M. Nagao, F. Ozawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, **39**, 4513.
- [198] H. Katayama, M. Nagao, F. Ozawa, *Organometallics*, 2003, **22**, 586.
- [199] H. Katayama, Y. Fukuse, Y. Nobuto, K. Akamatsu, F. Ozawa, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7020.
- [200] P.A. van der Schaaf, R. Kolly, H.-J. Kirner, F. Rime, A. Mühlebach, A. Hafner, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **606**, 65.
- [201] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 791.
- [202] A.H. Hoveyda, D.G. Gillingham, J.J. Van Veldhuizen, O. Kataoka, S.B. Garber, J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 8.
- [203] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9248.
- [204] Q. Yao, Y. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 3395.
- [205] S. Gatard, S. Nlate, E. Cloutet, G. Bravic, J.-C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 452.
- [206] S. Gatard, S. Kahlal, D. Mery, S. Nlate, E. Cloutet, J.-Y. Saillard, D. Astruc, *Organometallics*, 2004, **23**, 1313.
- [207] S.B. Garber, J.S. Kingsbury, B.L. Gray, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8168.
- [208] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 9973.
- [209] S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett*, 2001, 430.
- [210] S. Imhof, S. Randl, S. Blechert, *Chem. Commun.*, 2001, 1692.
- [211] S. BouzBouz, E. De Lemos, J. Cossy, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 627.
- [212] S. BouzBouz, J. Cossy, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1451.
- [213] H. Mizutani, S.J. Degrado, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 627.
- [214] B. Nosse, R.B. Chhor, W.B. Jeong, C. Böhm, O. Reiser, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 941.
- [215] S. Randl, S.J. Cannon, S. Blechert, *Chem. Commun.*, 2001, 1796.
- [216] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 794.

- [217] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2403.
- [218] A.M. Dunne, S. Mix, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2733.
- [219] M. Zaja, S.J. Connon, A.M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 6545.
- [220] R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9318.
- [221] N. Buschmann, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett*, 2004, 667.
- [222] S.J. Connon, M. Rivard, M. Zaja, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **45**, 572.
- [223] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4038.
- [224] K. Grela, M. Kim, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 963.
- [225] R. Bujok, M. Bieniek, M. Masnyk, A. Michrowska, A. Surosiek, H. Stepowski, D. Arlt, K. Grela, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6894.
- [226] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M.R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 5761.
- [227] J.O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M.R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 777.
- [228] J.O. Krause, M.T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5965.
- [229] J.O. Krause, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 2029.
- [230] A. Fürstner, O.R. Thiel, C.W. Lehman, *Organometallics*, 2002, **21**, 331.
- [231] C. Slugovc, B. Perner, F. Stelzer, K. Mereiter, *Organometallics*, 2004, **23**, 3622.
- [232] T. Ung, A. Hejl, R.H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics*, 2004, **23**, 5399.
- [233] K. Denk, J. Fridgen, W.A. Herrmann, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 666.
- [234] H. Katayama, F. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1703.
- [235] C. Bruneau, *Ruthenium Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis*, [w:] *Ruthenium Catalyst and Fine Chemistry*, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, Eds., Springer, Berlin, 2004, s. 125.
- [236] H. Katayama, F. Ozawa, *Organometallics*, 1998, **17**, 5190.
- [237] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J.Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9604.
- [238] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. Gonzales-Herrero, H. Werner, *Organometallics*, 1996, **15**, 1960.
- [239] J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1827.
- [240] S. Jung, K. Ilg, C.D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 469.
- [241] M. Oliván, O. Eisenstein, K.G. Caulton, *Organometallics*, 1997, **16**, 2227.
- [242] T. Opstal, F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2003, **200**, 49.
- [243] H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **606**, 16.
- [244] H. Katayama, F. Ozawa, *Chem. Lett.*, 1998, 67.
- [245] H. Katayama, T. T. Yoshida, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **562**, 203.
- [246] A.P. Contreras, A.M. Cerda, M.A. Tlenkopatchev, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1811.
- [247] I. del Rio, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1401.
- [248] H. Katayama, F. Yonezawa, M. Nagao, F. Ozawa, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1133.
- [249] M. Saoud, A. Romero, M. Peruzzini, *Organometallics*, 2000, **19**, 4005.
- [250] J. Louie, R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 247.
- [251] A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, 1998, 1315.
- [252] M. Picquet, D. Touchard, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *New J. Chem.*, 1999, 141.
- [253] A. Fürstner, M. Liebl, C.W. Lehmann, M. Picquet, R. Kunz, C. Bruneau, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 1847.
- [254] M. Picquet, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, 1998, 2249.
- [255] R. Castarlenas, D. Semeril, A.F. Noels, A. Demonceau, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **663**, 235.

- [256] S. Rigaut, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1585.
- [257] M. Bassetti, F. Centola, D. Semeril, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Organometallics*, 2003, **22**, 4459.
- [258] R. Castarlenas, P.H. Dixneuf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 4524.
- [259] L. Jafarpour, J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 3760.
- [260] H.-J. Schanz, L. Jafarpour, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 5187.
- [261] A. Fürstner, A.F. Hill, M. Liebl, J.D.E. Wilton-Ely, *Chem. Commun.*, 1999, 601.
- [262] K.J. Harlow, A.F. Hill, J.D.E.T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 285.
- [263] I.A. Abdallaoui, D. Semeril, P.H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, **182–183**, 577.
- [264] R. Castarlenas, C. Fischmeister, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, **213**, 31.
- [265] S.M. Hansen, F. Rominger, M. Metz, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 557.
- [266] S.M. Hansen, M.A.O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 1273.
- [267] M.A.O. Volland, B.F. Straub, I. Gruber, F. Rominger, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 2001, **617–618**, 288.
- [268] M.A.O. Volland, S.M. Hansen, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics*, 2004, **23**, 800.
- [269] P. Hofmann, M.A.O. Volland, S.M. Hansen, F. Eisenträger, J.H. Gross, K. Stengel, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **606**, 88.
- [270] C. Adlhart, P. Chen, *Intrinsic Reactivity of Ruthenium Carbenes*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Rozdział 1.10.
- [271] W. Stüer, J. Wolf, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 3421.
- [272] A.H. Hoveyda, *Catalytic Asymmetric Olefin Metathesis*, [w:] *Handbook of Metathesis*, R.H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdz. 2.3.
- [273] T.J. Seiders, D.W. Ward, R.H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3225.
- [274] J.J. Van Veldhuizen, S.B. Garber, J.S. Kingsbury, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4954.
- [275] J.J. Van Veldhuizen, D.G. Gillingham, S.B. Garber, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12502.
- [276] D.G. Gillingham, O. Kataoka, S.B. Garber, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12288.
- [277] M.C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, **14**, 951.
- [278] J.S. Kingsbury, A.H. Hoveyda, *Polymer-supported Olefin metathesis Catalysts for Organic and Combinatorial Synthesis*, [w:] *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, M.R. Buchmeiser, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, rozdział 11.
- [279] M. R. Buchmeiser, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 549.
- [280] P. Nieczypor, W. Buchowicz, W.J.N. Meester, F.P.J.T. Rutjes, *J.C. Mol. Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 7103.
- [281] J.O. Krause, S. Lubbad, M. Mayr, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Polym. Prepr.*, 2003, **44**, 790.
- [282] J.O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 996.
- [283] J.O. Krause, S.H. Lubbad, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, **24**, 875.
- [284] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **497**, 195.
- [285] S.C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3898.
- [286] S. Randl, N. Buschmann, S.J. Connon, S. Blechert, *Synlett*, 2001, 1547.
- [287] M. Mayr, B. Mayr, M.R. Buchmeiser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3839.
- [288] M. Mayr, M.R. Buchmeiser, K. Wurst, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 712.
- [289] M. Ahmed, A.G.M. Barrett, D.C. Braddock, S.M. Cramp, P.A. Procopiu, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 8657.
- [290] M. Ahmed, T. Arnauld, A.G.M. Barrett, D.C. Braddock, P.A. Procopiu, *Synlett*, 2000, 1007.

- [291] L. Jafarpour, S.P. Nolan, *Org. Chem.*, 2000, 2, 4075.
- [292] L. Jafarpour, M.-P. Heck, C. Baylon, H.M. Lee, C. Mioskowski, S.P. Nolan, *Organometallics*, 2022, 21, 671.
- [293] S. Varray, R. Lazaro, J. Martinez, F. Lamaty, *Organometallics*, 2003, 22, 2426.
- [294] A.G.M. Barrett, S.M. Cramp, R.S. Roberts, *Org. Lett.*, 1999, 1, 1083.
- [295] Q. Yao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3896.
- [296] Q. Yao, A.R. Motta, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 2447.
- [297] J. Dowden, J. Savovic, *Chem. Commun.*, 2001, 37.
- [298] J.S. Kingsbury, S.B. Garber, J.M. Giftos, B.L. Gray, M.M. Okamoto, R.A. Farrer, J.T. Fourkas, A.H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 4251.
- [299] S.J. Connon, A.M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 3835.
- [300] Q. Yao, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 74.
- [301] R. Akiyama, S. Kobayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 2602.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 marca 2005

CHEMIA RADIACYJNA W EKSPLOKACJI MARSA*

RADIATION CHEMISTRY IN EXPLORATION OF MARS

Zbigniew Paweł Zagórski

*Zakład Chemii i Techniki Radiacyjnej, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Atmosfera Marsa

2. Regolit Marsa

3. Chemia radiacyjna na granicy atmosfery i powierzchni Marsa

Wnioski

Piśmiennictwo cytowane

* Artykuł jest rozszerzoną wersją referatu na Zjeździe Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych w Łodzi w dn. 13–16 września 2004.

Prof. dr hab. Zbigniew Paweł Zagórski pracuje w Zakładzie Chemii i Techniki Radiacyjnej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Wypromował 15 doktorów, z których trzech jest już profesorami.

Głównym obiektem jego zainteresowań jest chemia radiacyjna, głównie ośrodków niewodnych, która kryje jeszcze wiele niejasności. Ich wyjaśnienie rzuca światło na wiele działów chemii. Chemia radiacyjna odgrywa też nieoczekiwaną rolę w tych miejscach układu słonecznego, które nie są osłonięte przed promieniowaniem jonizującym, tak dobrze jak powierzchnia Ziemi. Stąd jego działalność w Komitecie organizacyjnym Europejskiej Akcji COST D27 – „Chemia prebiotyczna”.

ABSTRACT

The discussion of chemical reactions caused by ionizing radiation is started, as usual, with the nature of the object which absorbs the energy. First, the composition ($\text{CO}_2 = 95.3\%$) and density of martian atmosphere is discussed; the latter is low, 120 times smaller than over the Earth and does not protect the surface of Mars from ionizing radiations. The atmosphere over the Earth secures the shield equivalent to 3 m of concrete, with many positive consequences for the Life on Earth. In addition, high energy protons from the Sun are diverted magnetically around the Earth, and that is not the case around the Mars. The radiolysis of Martian atmosphere starts with formation of CO_2^+ as the primary product of single ionization spurs. The multi-ionization spurs can yield exotic carbon-oxygen compounds, not explored yet. Anyway, the radiolysis of martian atmosphere is completely different from the case of Earth, where the primary product is N_2^+ ion-radical. The lack of water vapor over Mars prevents the formation of an analogue to acid rains, and of creation of many other compounds.

The most interesting feature of Martian regolith is the possibility of the presence of hydrated minerals, which could have been formed milliards years ago, when (probably) water was present on Mars. Water present in the crystalline lattice undergoes only limited radiolysis, as it is known from the case of concrete, produced as biological shield build on Earth, around the sources of ionizing radiation. Formation of natural hydrated silicates on Mars was possible, therefore survival of traces of H_2O on Mars is possible. However, this kind of water cannot be recovered easily, to be used by Mars explorers.

The interface of the atmosphere and the regolith is probably the site of many chemical reactions. Very intensive UV, which includes part of the vacuum UV, can cause reduction of carbon dioxide to methane, recently discovered in traces over Mars, hopefully, but erroneously connected, in the mode of wishful thinking, to the Life. Minerals like sodalite, discovered on Mars can contribute as reagents in the mentioned reaction, and could be the source of hydrogen.

Conclusions are dedicated to questions of the live organisms connected with exploration of Mars; from microorganisms, comparatively resistant to ionizing radiation, to human beings, considered not to be fit to manned flight, survival on Mars and return to Earth. The genius of Mankind which is able to create effective means of exploration over the distance of millions of kilometers, should be a satisfaction more important than the extremely expensive presence of man or woman on Mars.

Key words: atmosphere of Mars, manned exploration of space, origins of life, prebiotic chemistry, radiobiology, regolith chemistry

Słowa kluczowe: atmosfera Marsa, chemia prebiotyczna, chemia regolitu, eksploracja załogowa, pochodzenie życia, radiobiologia

WSTĘP

Pojawiające się ostatnio z wzmoczoną intensywnością dyskusje co do ewentualnej wyprawy załogowej na Marsa wymagają spojrzenia chemika radiacyjnego na to zagadnienie. Przy okazji omówione zostaną warunki panujące na Marsie, bo decydują one nie tylko o kondycji człowieka, który tam się znajdzie, ale także o warunkach pracy sond, próbników i innej aparatury, np. analizującej środowisko. Pomiedzy człowiekiem a nieożywionymi automatami mogą znaleźć się istoty żywe, na przykład hipotetyczne marsjańskie organizmy oraz drobnoustroje zawleczone z Ziemi z przesyłaną aparaturą albo z człowiekiem. Omówione zostanie zgodnie z aktualną wiedzą środowisko marsjańskie, to znaczy atmosfera i grunt planety. Formy energii docierające do Marsa, które raczej nie nasuwają wątpliwości co do ich natury i intensywności, to promieniowanie jonizujące ze Słońca i kosmiczne z galaktyki oraz pełny słoneczny nadfiolet, światło widzialne i podczerwień. Różnice w porównaniu z Ziemią są bardzo istotne: jakkolwiek strumienie jonizującego promieniowania słonecznego i galaktycznego docierającego do Marsa są nieco słabsze niż dochodzące do Ziemi, to jednak w przypadku Ziemi znaczna część promieniowania jonizującego w naszej atmosferze zostaje pochłonięta, natomiast przez bardzo rozcieńczoną atmosferę Marsa przechodzi z łatwością. To samo dotyczy krótkofalowego promieniowania nadfioletowego: nad Ziemią jest pochłaniane przez warstwę ozonową, a takiej nad Marsem nie ma. Obiekty stałe wędrujące z przestrzeni kosmicznej zostają w cienkiej atmosferze Marsa ledwo wyhamowane i uderzają z dużą prędkością w powierzchnię. W przypadku Ziemi jak wiadomo, drobne fragmenty materii kosmicznej spalają się w atmosferze, a obiekty średniej wielkości docierają rozgrzane do powierzchni. Dopiero wielkie elementy (klasyfikacja wielkości obiektów w przestrzeni kosmicznej patrz [1]) przedostają się w podobnej kondycji i na Marsa i na Ziemię z powodu ich dużej masy.

Traktowanie aspektu radiacyjnego eksploracji Marsa w literaturze światowej dzieli się na dwie grupy: pierwsza, najczęściej trafiająca do mediów i opracowań popularnych nie bierze obecności promieniowania jonizującego pod uwagę albo ją lekceważy. Przyczynia się to do populistycznych, błędnych wypowiedzi przywódców państw, których stać na eksplorację przestrzeni kosmicznej. Celem jest uzyskanie poparcia społecznego w wydatkowaniu ogromnych sum z pieniędzy publicznych. Druga grupa podejścia do tematu, niestety mniejsza, pochodząca z rzetelnych ośrodków i publikowana w recenzowanych czasopismach jest bliższa prawdy. Przykładem jest najświeższa publikacja Zeitlina i wsp. [2], w której czytamy, że „...promieniowanie w przestrzeni kosmicznej stanowi zagrożenie dla astronautów, zwłaszcza podróżujących poza geomagnetosferę. Załogi przyszłych misji na Marsa będą wystawione na działanie agresywnego środowiska radiacyjnego głębokiej przestrzeni kosmicznej na odcinku Ziemia–Mars. A na Marsie spotkają się z promieniowaniem niewiele tylko osłabionym, w porównaniu z kosmosem, przez cienką atmosferę Marsa...”. Informacje o otoczeniu radiacyjnym Marsa czerpiemy głównie z wyników eksperymentu MARIE, czyli Martian Radiation Environment Experiment [3].

Dane zbiera jeden z trzech aparatów znajdujących się na stacji Mars Odyssey krążącej wokół Marsa, a interpretowane są w kilku laboratoriach NASA w Houston. Wiodącym jest National Space Biomedical Research Institute, pozostałe należą do Lockheed-Martin, Boeing, Lawrence Berkeley National Laboratory i University of Houston. Orbita stacji jest polarna, kołowa, stabilna, 400 km nad powierzchnią Marsa.

Promieniowanie w głębokiej przestrzeni, to znaczy poza atmosferą Ziemi i jej polem magnetycznym, jest dwojakiemu typu: jest to promieniowanie kosmiczne pochodzenia galaktycznego (GCR, ang. *Galactic Cosmic Radiation*) oraz promieniowanie jonizujące Słońca (SEP, ang. *Solar Energetic Particles*). Urządzenie MARIE z jego detektorami mierzy natężenie wszystkie typów promieniowania, ze szczególnym naciskiem na cząstki o energii powyżej 30 MeV, które zdolne są do penetracji ścian stacji kosmicznych. GCR składa się z nuklidów wszystkich znanych pierwiastków pozbawionych elektronów orbitalnych. Atakują one izotropowo nasz Układ Słoneczny z szybkością około jednej cząstki na cm^2 i sekundę. Pochodzenie GCR jest nieznane, mechanizm przyśpieszania polega najprawdopodobniej na falach uderzeniowych gwiazd supernowych; widmo energii sięga od 10 do 10^{14} elektronowoltów. W strumieniu dominuje H (87%) i He (11%), resztę stanowią nuklidy ciężkie, jednak powyżej żelaza są rzadkie. Symbolizuje się je jako HZE (ang. *High Z Elements*). Mimo ich małego udziału wyrażonego jako liczba cząstek, zmiany chemiczne jakie wywołują są znaczne, ponieważ niosą duże energie, rozpraszane etapami w kaskadach. Na przykład żelazo ze swym $Z = 26$ niesie energię 676 razy większą od energii protonu o tej samej prędkości. Z wszystkich cząstek HZE: C, O, Mg, Si i Fe dostarczają największych dawek energii promieniowania jonizującego. Zespół detektorów MARIE pozwala obserwować ciężkie jony na orbicie wokół Marsa [4].

Cząstki HZE prawie nie docierają do powierzchni Ziemi dzięki otaczającej nas atmosferze i polu magnetycznemu i dlatego (według niektórych radiobiologów) Życie ziemskie nie wytworzyło mechanizmów obronnych przeciw takiemu uszkodzeniu DNA. Może to, zdaniem niektórych badaczy, spowodować narażenie astronautów głębokiej przestrzeni kosmicznej i marsonautów. Autor nie zgadza się z tym poglądem: w warunkach ziemskich uszkodzenia DNA spowodowane są cząstkami α od emiterów (np. radonu), które znalazły się w bliskości komórki, o co nietrudno w płucach [5]. Prawdą jest, że cząstki HZE bardzo rzadko dochodziły do organizmów na powierzchni Ziemi, ale cząstki α , w działaniu radiobiologicznym dokładnie takiej samej natury (duża wartość LET) docierały z radonem bez trudu i powodowały uszkodzenia nie do naprawienia. Miało to miejsce od samych początków Życia na Ziemi i to w natężeniu znacznie większym niż obecnie. Wszelkie organizmy miały więc możliwość dostosowania się do konieczności pozbywania się zniszczonych fragmentów komórek, produkowanych zresztą nie tylko przez promieniowanie jonizujące.

W przeciwieństwie do GCR, strumienie protonów słonecznych (SEP) pojawiają się nieregularnie, jako związane z CME (ang. *Coronal Mass Ejection*). Każde zda-

zenie SEP jest inne, różnią się czasem trwania, intensywnością, energią. Mogą być dlatego śmiertelne dla astronauty znajdującego się poza statkiem oraz na powierzchni Księżyca lub Marsa. Przed działaniem SEP można się osłonić, stąd koncepcja schronów na statku, do których można się szybko udać po zarejestrowaniu rozbłysku słonecznego, ponieważ światło dociera szybciej niż strumień protonów. Sześć konkretnych zdarzeń SEP opisuje wraz z pomiarami dozymetrycznymi praca Cleghorna i wsp. [6].

Trzeba stwierdzić, że w omawianej dziedzinie należy z dużą ostrożnością podchodzić do publikacji nawet w renomowanych, recenzowanych czasopismach. Przyczyną jest interdyscyplinarny charakter badań i niedostateczna współpraca przedstawicieli różnych specjalności. Widać to m.in. na styku chemii radiacyjnej z radiobiologią, które to dziedziny, zdawałoby się, nie powinny mieć kłopotów z porozumieniem się. Przy przejściu do etapu popularyzacji, dokonywanej najczęściej przez tzw. dziennikarzy naukowych, sytuacja jeszcze bardziej się zaostrza. Ubolewamy nad tym w dyskusjach na forum komitetu europejskiego programu COST D27 (ang. *Prebiotic Chemistry and Early Evolution*), w którym często pojawiają się zagadnienia radiacyjne związane z problemami życia na Marsie. Liczne pomyłki i nieścisłości stwierdza się często w publikacjach internetowych; najbardziej wiarygodne są informacje w poważnych czasopismach naukowych recenzujących nadesłane materiały. Z tego powodu nie ustosunkowałem się do informacji o wykryciu w atmosferze Marsa śladów amoniaku i nadtlenku wodoru, do czasu ukazania się publikacji w recenzowanym czasopiśmie naukowym.

1. ATMOSFERA MARSA

Rozważania o skutkach absorpcji promieniowania jonizującego należy rozpocząć od dokładnego opisu ośrodka absorbującego. W przypadku Marsa jest to przede wszystkim jego atmosfera. Skład atmosfery marsjańskiej został ustalony na podstawie danych dwóch misji Vikinga, opisanych przez Owena [7]. Skład ten jest odtwarzany w badawczych komorach symulujących, przystosowanych m.in. do badań bakterii, które mogłyby być zawleczone na powierzchnię Marsa [8]. Skład automatycznie utrzymywany w komorach badawczych to: ditlenek węgla 95,3%, azot 2,7%, argon 1,7%, tlen 0,2% i woda 0,03%. Mogą oczywiście występować fluktuacje podanych wartości, zwłaszcza wilgoci, z powodu dużych różnic temperatur. Trwają prace nad doskonaleniem aparatury, która będzie pracować w warunkach atmosfery marsjańskiej. Przykładem jest mikrowaga, służąca jednocześnie do pomiarów osiadającego pyłu [9]. Wyżej podany spis składników atmosfery Marsa nie jest pełny. Jak się przekonamy dalej, dzięki udoskonaleniu metod detekcyjnych pojawiają się dalsze doniesienia, na przykład o wykryciu śladów metanu, co wymaga dokładnego rozważenia, ponieważ na podstawie tego składnika atmosfery wysuwane są hipotezy o obecności życia na Marsie.

Artykuł ogranicza się do omawiania konsekwencji reakcji chemoradiacyjnych i fotochemicznych wynikających ze składu marsjańskiej atmosfery; nie zajmuje się ani hipotezami dotyczącymi jej powstania, ani wnioskami płynącymi z dyskusji o historii tej planety, zwłaszcza w porównaniu z historią Ziemi. W związku jednak ze znikomą zawartością pary wodnej nie można powstrzymać się od komentarza o małym prawdopodobieństwie istnienia wody lub lodu wodnego na powierzchni planety lub płytko pod jej powierzchnią. Najwyraźniej wszystko, co mogło wyparować, dawno już wyparowało [9]. Należy zwrócić uwagę na wrogość atmosfery marsjańskiej w stosunku do życia ziemskiego i na osobliwość ćwiczeń różnych pseudonaukowych organizacji znajdujących miejsca na Ziemi podobne rzekomo do marsjańskich i organizujących w nich „obozy kondycyjne” dla przyszłych marsonautów.

Skład chemiczny atmosfery marsjańskiej musi być uzupełniony informacjami o temperaturze i ciśnieniu. W przyjętej na ogół skali normalności, atmosfera ziemska ma temperaturę 23°C i ciśnienie 1013 mb, a „normalność” marsjańska to -10°C i ciśnienie 8,5 mb, a więc ta niezemska atmosfera jest, w porównaniu z ziemską, 119 razy bardziej rozcieńczona. To również wskazuje na bezsens szukania czegoś podobnego na Ziemi. Dla porównania, średnie ciśnienie na szczycie Mount Everest wynosi jedną trzecią średniego ciśnienia atmosferycznego na poziomie morza, co przy zachowanym składzie chemicznym umożliwia ograniczone poruszanie się człowieka bez aparatu tlenowego, jednak utrzymanie prawidłowej pracy mózgu w tych warunkach jest bardzo trudne i w efekcie co ósma osoba po osiągnięciu szczytu ginie – często w nieświadomości śmierci.

Przyjęcie tak niskiej temperatury za normalną dla warunków marsjańskich jest spowodowane generalnie niższymi temperaturami marsjańskimi od ziemskich. Wszelkie badania symulujące warunki marsjańskie z reguły zaczynają się od -80°C, a pojazdy, maszyny i roboty zdalnie sterowane i pracujące na powierzchni Marsa są przygotowane do pracy już przy -120°C. Nie ma kombinezonu dla człowieka, który umożliwiłby przetrwanie w tych warunkach, nie mówiąc o pracy naukowo-badawczej. Zdawałoby się, że warunki w pozaplanetarnej przestrzeni kosmicznej są ostrzejsze, jednak tak nie jest, bo próżnia wokół kombinezonu nie odbiera ciepła, a jego utrata sprowadza się tylko do wypromieniowania. Natomiast atmosfera Marsa, jakkolwiek rzadka, to jednak odbiera ciepło, nie mówiąc o wychłodzonym gruncie.

Do czynników fizycznych w atmosferze Marsa należą silne wiatry, o prędkości około 17–30 m s⁻¹ [11]. Mają one pośredni, ale istotny związek z reakcjami chemicznymi, bo powodują mieszanie obficie występującej na powierzchni Marsa frakcji pylistej skał. Dzięki temu ziarenka materiału są z różnych stron naświetlane ultrafioletem oraz mało przenikliwymi frakcjami promieniowania jonizującego. Z tego powodu stale mieszane wydmy pokrywające powierzchnię Marsa możemy traktować jako jednolicie modyfikowane chemicznie promieniowaniem. Są jeszcze konsekwencje niechemiczne wiatrów: mimo małej gęstości atmosfery Marsa, unoszone

wiatrami pyły mają znaczne energie uderzeniowe. Wzmiankuję je jako przyczynę niektórych niepowodzeń eksploracyjnych.

Wspomnieć trzeba jeszcze o składzie zewnętrznej części atmosfery Marsa, ponieważ istnieją badania [12] widma dalekiego nadfioletu próbnikiem FUSE (ang. *Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer*). Dzięki temu wykryto H_2 , stwierdzając jednocześnie brak innych istotnych składników, w szczególności ozonu, które choć trochę osłaniałyby powierzchnię przed groźnym dla życia nadfioletem. Powierzchnia Marsa otrzymuje więc dawki nadfioletu nieporównywalnie większe od największych dawek ziemskich, nawet z uwzględnieniem efektu „dziury ozonowej”. Jest to groźne nie tylko dla wszelkiego życia, ale jest degradujące także dla większości polimerów, a co gorsza większości elastomerów, które będą się szybko rozpadać. Jedynie metalizowanie ich powierzchni częściowo ogranicza zniszczenia wywołane nadfioletem, o czym zapomniano w przypadku wielu konstrukcji działających poza atmosferą ziemską.

Zdolność osłaniająca atmosfery ziemskiej przed promieniowaniem jonizującym jest równoważna 3 metrom betonu, dzięki czemu życie na Ziemi mogło powstać i trwać, a stosunkowo niewielkie uszkodzenia organizmów pochodzące od absorpcji promieniowania jonizującego mogą być naprawiane. Atmosferę marsjańską należy uznać z powodu jej rozcieńczenia za niewiele różniącą się od próżni, to znaczy odpowiadającą pod względem zdolności osłaniania zaledwie około 10 cm betonu. Jest to w przybliżeniu tyle, ile zagwarantować może statek kosmiczny, jeżeli ma mieć realną technicznie możliwość startu, przyspieszania i hamowania przed lądowaniem. Atmosfera Marsa nie jest w stanie zapewnić należytej osłony wizytującym podróżnikom: dla nich należałoby budować schrony ze sklepieniem o grubości 3 m betonu lub drążyć jaskinie z tunelami.

Znikoma zdolność osłaniająca atmosfery Marsa przed promieniowaniem jonizującym ma jeszcze jedną konsekwencję, mianowicie nie zapobiega całkowitemu zniszczeniu życia na Marsie, jeżeli ono kiedykolwiek istniało. Sterylizacja wszystkiego, co żyje została przez Shuergera [8] starannie zanalizowana w świetle studiów nad pytaniem, czy niedokładna sterylizacja urządzeń wysyłanych z Ziemi nie spowodowała zanieczyszczenia powierzchni Marsa mikroorganizmami i że w tej sytuacji poszukiwanie pierwotnego życia marsjańskiego nie ma już sensu. Silny strumień promieniowania jonizującego docierający do powierzchni Marsa powoduje też radiolizę minerałów i skał na powierzchni Marsa.

Osłona radiacyjna przez materiał różny od metalu, to nie tylko osłabienie strumienia promieniowania, ale zmiany chemiczne w osłonie. Jak wiadomo z chemii radiacyjnej, promieniowanie jonizujące oddziałuje z głównym składnikiem układu absorbującego energię. W przypadku atmosfery ziemskiej jest nim azot, który w pierwszej głównej reakcji przechodzi w jon N_2^+ stosunkowo długożyjący dzięki niezbyt dużym stałym szybkości reakcji z innymi składnikami powietrza. Reakcje tego jonu są przyczyną chemiluminescencji radiacyjnej (stłynna poświata czarnobylska), często mylonej z promieniowaniem Czerenkowa. To ostatnie promienio-

wanie jest łatwe do zaobserwowania w wodzie, a w przypadku gazów wymaga bardzo dużych energii kwantów lub cząstek dla przekroczenia progu determinowanego gęstością ośrodka. Najłatwiejszą do obserwacji cechą świecenia dodatniego jonu N_2^+ , odróżniającą od świecenia czerenkowskiego, jest wyraźne, możliwe do zaobserwowania okiem świecenie po ustaniu działania promieniowania jonizującego. W warunkach ziemskich widać to w atmosferze otaczającej okno elektronowe akceleratorów i otoczeniu akceleratorowym, gdy rozgrzane napromieniowane powietrze unosi się świecąc, ku górze. Dodatkowo jony azotu reagują z pozostałymi składnikami powietrza, a więc przede wszystkim z tlenem w znanych reakcjach, których tu przypominać nie potrzeba. Pierwszym produktem radiolizy jest – jak wspomniano – dodatni jon azotu, ale i elektron, który reaguje szybko z obecnym w dość dużym stężeniu tlenem tworząc podobnie do jonu dodatniego azotu, długotrwały jon O_2^- . Jon ten ma główne szanse reagowania z neutralnym azotem N_2 , oczywiście nie z jonem dodatnim azotu, bo te dwa wolnorodnikowe produkty są w tak małych stężeniach, że szanse ich zderzenia są praktycznie żadne. A więc dodatni jon azotu reaguje raczej z neutralnym tlenem.

Chemia radiacyjna atmosfery marsjańskiej jest zupełnie inna: tutaj głównym składnikiem jest ditlenek węgla, a więc pierwszym produktem w gniazdach jednojonizacyjnych, w których odkładane jest co najmniej 80% energii, jest CO_2^+ , który z kolei ma szanse reagowania albo z neutralnym CO_2 , albo z azotem. Reakcje te do tej pory, o ile wiadomo, nie były badane, ponieważ jest wątpliwe by ich produkty miały w jakiś sposób reagować ze składnikami powierzchni Marsa, choć niewątpliwie musi to być kiedyś zrobione przez specjalistów chemii radiacyjnej gazów. Część energii odkładana jest w gniazdach wielojonizacyjnych, a w nich mogą powstawać egzotyczne związki węgla z tlenem. Przypuszczać należy, że wstępne rozpoznania chemii radiacyjnej gazów atmosfery marsjańskiej były jednak dokonywane, ponieważ wszystkie aparaty wysyłane na Marsa są przewidziane do pracy w atmosferze o składzie podanym na początku artykułu. I nie tylko o takim składzie wyjściowym, ale i modyfikowanym w sposób ciągły przez absorbowane promieniowanie jonizujące. Reaktywne produkty radiolizy, pierwotne i wtórne, atakują wszystkie części składowe urządzeń. Jakkolwiek niektóre części elektroniczne są zatopione w grubych warstwach polimerów nie tak łatwych do spenetrowania przez agresywne składniki gazowe, to są jednak elementy których „zapolimeryzować” nie można, jak na przykład łożyska teflonowe. Ten ostatni polimer jest atakowany nie tylko przez produkty radiolizy atmosfery, ale i bezpośrednio przez promieniowanie jonizujące pochodzenia słonecznego i galaktycznego, jak przekonali się o tym konstruktorzy teleskopu Hubble’a, którego części teflonowe uległy zniszczeniu.

W sumie jednak nie wydaje się, by agresywne działania atmosfery Marsa, nawet z jej reaktywnymi produktami radiolizy, powodowały szybkie korodowanie próbników na powierzchni Marsa. Prawdopodobnie urządzenia te zawiodą wcześniej z innych przyczyn, choć radioliza może odegrać pewną rolę. Na przykład krzemowe ogniwa słoneczne mogą nie wytrzymać działania reaktywnego CO_2^+ wspoma-

ganego efektami fotochemicznymi. Stosunkowo słabe działania korozyjne atmosfery napromieniowanej w sposób ciągły promieniowaniem jonizującym tłumaczy się praktycznie nieobecnością wody (0,03%); nie należy więc oczekiwać „kwaśnego deszczu”.

Rozważania nad chemią radiacyjną eksploracji Marsa nie mogą ograniczyć się do promieniowania jonizującego. Uwzględnić należy również efekty fotochemiczne wywołane światłem widzialnym i praktycznie pełnym zakresem światła nadfioletowego. Wiemy z fotochemii, że jeżeli cząsteczka chemiczna absorbuje z dobrą wydajnością kwantową, to stężenie odłożonej energii może być wielokrotnie większe od energii dostarczanej w czasie absorpcji promieniowania jonizującego. To ostatnie promieniowanie jest absorbowane przez elektrony zewnętrznych powłok, więc gęstość energii jest mało zależna od rodzaju związku chemicznego. Absorpcja światła natomiast może być bardzo różna, zależnie od obecności i rodzaju grup chromoforowych: od zerowej w przypadku ich braku, do bardzo dużej w przypadku specyficznych grup chromoforowych, np. skumulowanych wiązań podwójnych na łańcuchu węglowym. Podany na początku skład atmosfery nie wykazuje obecności grup chromoforowych i nie należy oczekiwać reakcji fotochemicznych. Sytuacja zmienia się całkowicie gdy przechodzimy do międzyfazy, czyli granicy pomiędzy regolitem Marsa a jego atmosferą w strumieniu silnego światła słonecznego o pełnym spektrum. Jest to odrębnie omówione w osobnym punkcie, traktującym o zjawiskach radiacyjnych na granicy atmosfery i skorupy Marsa.

Atmosfera Marsa nie nadaje się do oddychania przez człowieka, nie umożliwia też rozwoju innych organizmów wymagających tlenu, a także beztlenowych, które jednak wymagają wody, choćby atmosferycznej. Właśnie zupełny brak tej ostatniej stoi na przeszkodzie realizacji atrakcyjnej idei „umarsowienia” mało wymagających ziemskich porostów, które mogłyby przyswajając fotochemicznie ditlenek węgla, przerabiając go na węglowodany i uwalniając tlen. W tak suchej atmosferze jest to jednak mało prawdopodobne, choć pewne nadzieje można pokładać w „ssaaniu” wody z uwodnionych minerałów.

Do problemów chemii radiacyjnej na Marsie (albo w warunkach marsjańskich) należą przemiany w sztucznej atmosferze na statku transportowym i na stacji marsjańskiej. Jest to efekt do tej pory pomijany, a jednak ważny, bo oznacza, że załoga będzie narażona nie tylko na radiolizę organizmów promieniowaniem jonizującym, ale także pośrednio, na drodze wdychania, w tempie kilku litrów na minutę, sztucznego powietrza napromieniowanego dawką dwa rzędy wielkości większą od przeciętnej ziemskiej.

2. POWIERZCHNIA MARSA (ang. *regolith*)

Dyskusję chemii radiacyjnej fazy stałej pokrywającej skorupę Marsa trzeba rozpocząć od zanalizowania, jaki jest jej skład chemiczny. Niestety, niewiele o powierzchni Marsa wiemy. Najświeższa monografia H. Palme'a i A. Jonesa obejmu-

jąca rozdział poświęcony procentowemu udziałowi pierwiastków [13] wykazuje, na jak kruchych podstawach wyciągane są wnioski. Dopiero wiercenia i pobieranie do badań rdzeni z Marsa będzie mogło rzucić więcej światła na chemiczny skład tej planety, a nietrudno wyobrazić sobie, jakich to będzie wymagało kosztów eksploracyjnych. Należy mieć nadzieję, że wstępne wiercenia wykonają automatyczne roboty, bo najważniejsze jest znalezienie lodu wodnego jako niezbędnego warunku późniejszej załogowej eksploracji Marsa.

Do zbadania powierzchni Marsa nie przyczyniły się przypuszczenia, że niektóre meteoryty znajdujące na Ziemi zostały wybite z jego powierzchni, szczególnie najbardziej sławny z nich zawierający rzekome dowody życia w postaci skamieniałości przypominającej perełkowatą kolonię bakteryjną. Prawdopodobieństwo wybięcia fragmentu powierzchni Marsa, uzyskania odpowiedniej prędkości kosmicznej i spełnienia szeregu innych warunków jest znikome i zostało obliczone przez Clarka [14]; w języku polskim zostało opisane w artykule udowadniającym małe prawdopodobieństwo panspermii [1].

Przenoszenie doświadczeń ziemskiej geologii na Marsa skupia się na idei poszukiwania oddziaływań między minerałami a wodą. Rzecz w tym, że woda mogłaby być ukryta jako woda hydratacyjna w strukturze krystalicznej, np. krzemianów. Ma to miejsce w ziemskim betonie, który zawiera do 20 procent H_2O , czego „nie widać”, bo od chwili pełnego związania wody beton robi wrażenie całkowicie bezwodnego. Woda w betonie rozpoznawalna jest jednak w oparciu o badania fizykochemiczne, np. na podstawie widma mikrofalowego, podczerwonego oraz w oparciu o neutronografię, choć w tym ostatnim wypadku metoda rozpoznaje wodór, który może, lecz nie musi, należeć do wody hydratacyjnej. Pierwsze sygnały o rzekomej wodzie na Księżycu zostały skomentowane szybko w prasie popularno-naukowej przez Zagórskiego [15], że jest to woda niekoniecznie możliwa do odzyskania. Dokładniejsze rozważania na ten temat podają Noe Dobrea i wsp. [16]. Autorzy rozpoczynają od kategorycznego stwierdzenia, że w obecnych warunkach na powierzchni Marsa nie może być wody zaadsorbowanej fizycznie, bo po pierwszych promieniach słonecznych odparowałaby i uleciała w Kosmos.

Woda w betonie, a także w jego naturalnych analogach, które mogły powstać w historii Marsa nie jest łatwa do wydzielenia samorzutnego lub celowego (np. w czasie hipotetycznej wyprawy załogowej na Marsa). Zważywszy na ogromną rolę, jaką woda odgrywała w historii Ziemi, nawet część takich zasobów na Marsie mogłaby mieć istotny wpływ i pozostawić wyraźne ślady do dziś, nawet bez obecności życia. Część wody pierwotnie istniejącej na Marsie musiała pozostać tam związana, czego dowodzą spekulacje Lammera i wsp. [10] na temat bilansu strat wody na Marsie w wyniku parowania związanego z ucieczką oraz reakcji chemicznych.

Wspomniane badania spektroskopowe skupiają się na podczerwieni, szczególnie strefa bliskiej podczerwieni (NIR, 1 do 4 μm) jest idealna do poszukiwania minerałów zawierających H_2O lub grupy $-OH$, ponieważ mamy tu najbogatszy asor-

tyment pasm odpowiadających zginaniu H–O–H, pasm rozciągających i innych związanych z O–H. Widmo wody charakteryzuje się silnymi absorpcjami około $3\ \mu\text{m}$ wynikającymi z nałożenia się symetrycznych i antysymetrycznych drgań wody oraz pierwszych modów zginania z maksimum przy $6\ \mu\text{m}$. Pomijam pełną dyskusję wszystkich pasm i szereg szczegółów i zwracam uwagę tylko na najważniejsze wnioski dotyczące minerałów zawierających wodę. Dobrym przykładem jest pasmo $1,4\ \mu\text{m}$: ponieważ jest ono spowodowane rozciąganiem O–H tak w OH jak i w H_2O , absorpcja w tym paśmie może wskazywać na obecność H_2O i/lub OH^- . Z drugiej strony, absorpcja przy $1,9\ \mu\text{m}$ jest wskaźnikiem obecności wolnej H_2O jaka występuje w glinkach smektytowych. Dlatego absorpcja przy $1,4\ \mu\text{m}$ wobec nieobecności absorpcji przy $1,9\ \mu\text{m}$ wskazuje na obecność minerałów zawierających grupy OH, np. kaolinitu. Obserwacje z Ziemi absorpcji przy $1,4$ i $1,9\ \mu\text{m}$ są obciążone silnym pochłanianiem przez parę wodną w naszej atmosferze i w dodatku silną absorpcją w atmosferze Marsa przez wspomniany na początku ditlenek węgla. Zdecydowanie lepsze możliwości dało ominięcie atmosfery ziemskiej dzięki spektrografowi bliskiej podczerwieni (NICMOS, ang. *Near-Infrared Camera Multi-Object Spectrograph*) działającemu przy teleskopie Hubble'a (HST, ang. *Hubble Space Telescope*). Nagromadzony materiał został poddany skomplikowanej, trwającej lata obróbce, której niepodobna nawet w streszczeniu tu podać. Można sformułować następujące wnioski: powierzchnia Marsa jest zróżnicowana pod względem zawartości wody w skałach powierzchniowych, od skał wyraźnie zawierających wodę, choć nie tyle co nasze betony, po wyschnięte glinokrzemiany absolutnie bezwodne. Autorzy cytowanej pracy, zgłoszonej do opublikowania w końcu roku 2002, wstrzymują się od wniosków ilościowych, ponieważ oczekują ważniejszych jeszcze wyników w czasie większego zbliżenia się Marsa do Ziemi w roku 2003. Oczywiście wyniki te nie zostały jeszcze ogłoszone i wiele po nich oczekujemy.

Wspomniani badacze nie są jedynymi poszukującymi na Marsie minerałów i skał zawierających wodę. Ruff [17] zajął się obfitym pyłem zalegającym na powierzchni Marsa. Już wcześniejsze badania sugerowały, że mineralogicznie pył ten może być krzemianem zbliżonym do ziemskiego sodalitu, z cząsteczkami wody w jego strukturze. Ruff opiera się na pomiarach TES (ang. *Thermal Emission Spectrometer*). Wszystkie widma TES wykazują wąski, lecz wyraźny pik po obydwu stronach $1600\ \text{cm}^{-1}$. Największą wagę autor przypisuje pikowi w $1630\ \text{cm}^{-1}$ charakterystycznemu dla wody związanej w minerałach. Jeżeli obecny jest jeszcze pik przy $830\ \text{cm}^{-1}$, to jest to charakterystyczne dla zeolitów. Minerale te mogły powstać tylko w drodze wodnej transformacji szklivi wulkanicznych, w dodatku zachowując na bardzo długi czas wodę w swej strukturze. Bish i wsp. [18] zajmuje się ogólnymi warunkami stabilności uwodnionych minerałów na Marsie. Rozpatruje on ciśnienia parcjalne pary wodnej nad K, Na, Ca – klinoptilolitami w porównaniu z niemal o rząd wyższym ciśnieniem H_2O nad lodem w temperaturze $210\ \text{K}$. Jest to temperatura strefy podpowierzchniowej Marsa. Temperaturę nocy marsjańskiej na jego równiku autorzy przyjmują jako $160\ \text{K}$, a dzienną jako $280\ \text{K}$ w tym samym miejscu.

Do kategorii minerałów zidentyfikowanych prawdopodobnie na Marsie, które musiały powstać wyłącznie w obecności wody, lecz już jej nie zawierają, należy hematyt [19]. Obecność tego minerału jest uważana za dowód koronny obecności dużych ilości wody w historii tej planety.

Jak widać, nawet związanej w minerałach wody na Marsie prawie nie ma. Rozczarować należy entuzjastów utrzymania się „marsonautów” na lokalnej wodzie. Nawet tych małych stężeń nie można odzyskać. Jednakże te niewielkie ilości wody mogą zostać uruchomione w procesie fotochemicznym o jakim wspomnę w rozdziale o radiacyjnych zjawiskach na granicy faz atmosfera–skorupa Marsa.

Trudno rozważać rolę marsjańskiej chemii radiacyjnej związanej z żywymi organizmami, jak to robiono dla Ziemi [20, 21], bo bez wody nie można wyobrazić sobie życia w naszym rozumieniu. Wczesny Mars, podobnie jak Ziemia, musiał być stopionym, o temperaturze co najmniej 500°C, materiałem z dominacją krzemianów. Bez pełnego stopienia nie mogłaby się uformować doskonała kula lub przynajmniej geoida. Co się działo wtedy z wodą, dlaczego nie odparowała i nie umknęła w próżnię Kosmosu? Przypuszczenie, że po wystygnięciu wodę dostarczyły lodowate komety jest powtarzane w szeregu publikacji i stało się przedmiotem głębokiej symulacji [22]. Pewne szanse ma też przypuszczenie, że woda przechowała się w grubej na 1000 kilometrów warstwie pary wodnej otaczającej gorącą Ziemię i zaczęła opadać na ochładzającą się kulę w postaci pradeszczu. Jeżeli tak, to dlaczego historia ta nie powtórzyła się na Marsie? Jeżeli teoria lodowych komet wystarczających do wytworzenia oceanów jest słuszna, to dlaczego komety te omijały Marsa? Tak czy inaczej, życie mogło powstać tylko w środowisku wody i nawet najdziwniejsze koncepcje życia nie mogą się bez niej obyć.

Rzućmy krótko okiem na owe koncepcje: Lathe [23] przypuszcza, że w powstaniu życia na Ziemi odegrały rolę intensywne i częste, wręcz gwałtowne przypływy, sięgające do 100 km w głąb lądu. Doba ziemską trwała wówczas – podobno – tylko 5 godzin, a Księżyc był znacznie bliżej Ziemi niż obecnie. Wszystko to miało powodować szybkie cykle rozpuszczania się i krystalizacji soli. Kryształom tej ostatniej inni biolodzy, Tehei i wsp. [24] przypisują działanie ochraniające makrocząsteczki. Nie są to publikacje przekonujące, ale widać, że wszelkie spekulacje mogą być publikowane, bo tajemnica powstania życia jest dobrze ukryta.

Drobne ilości wody przechowane w postaci wody strukturalnej w niektórych minerałach i skałach nie są oczywiście obojętne dla odpowiedzi radiacyjnej. Można o niej wnioskować z prac w grupie autora [25]. Początkowo wydawało się, że wszelkie postaci wody są podatne na radiolizę, jednak z wyjątkiem bardzo czystej wody, co jest wykorzystywane w przypadku wody reaktorowej. Ulega ona znikomej radiolizie i dzięki temu wydajności produktów radiolizy – gazowy wodór i tlen są niewielkie i przy normalnym reżimie eksploatacji reaktorów z chłodziwem i moderatorem wodnym nie stwarzają niebezpieczeństwa wybuchu chemicznego. Okazało się, że woda związana w betonie ulega tylko niewielkiej radiolizie. Wyniki oznaczeń wodoru radiolitycznego, metodą chromatografii gazowej sprzężonej z napromie-

niowaniem elektronowym [26] dają wydajność 0,064 cząsteczki H_2 na 100 eV pochłoniętej energii, mimo że pierwotna wydajność radiolizy wody (G_{-H_2O}) musi wynosić ok. 5,5. Małą wydajność radiolizy wody w betonie tłumaczymy podobnie, jak małą wydajność radiolizy czystej wody, to znaczy niszczeniem produktów molekularnych przez produkty rodnikowe, które w czystej sieci molekularnej wody nie mają innych potencjalnych reagentów. Reguła małej wydajności radiolizy wody krystalizacyjnej wydaje się mieć szersze znaczenie, ponieważ również małą wydajność obserwowaliśmy podczas radiolizy gipsu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), tzn. $G_{H_2} = 0,05/100$ eV. Jeżeli na Marsie znaleziony będzie gips, to również można spodziewać się obecności w nim wody.

3. CHEMIA RADIACYJNA NA GRANICY ATMOSFERY I POWIERZCHNI MARSA

Istnieją liczne prace dążące do scharakteryzowania chemii skorupy Marsa i naniesienia elementów chemicznych na jego mapę [27, 28]. Daleko jednak do pełnego rozpoznania, jeszcze dalej do sięgnięcia w głąb. Ale może więcej dowiemy się z bogatych zjawisk na samej powierzchni gruntu marsjańskiego, na którym następuje szczególna wymiana energii i materii.

Zjawiska chemiczne związane z absorpcją promieniowania jonizującego, często synergetycznie modyfikowane światłem, zwłaszcza ultrafioletowym, mają szczególne znaczenie, jeżeli zachodzą na granicy fazy gazowej i stałej. Mają one duży zasięg, jeżeli faza stała ma rozwiniętą powierzchnię, a taka jest istotnie powierzchnia Marsa dzięki dużemu udziałowi fazy pylistej. Jak wiemy z poprzednich rozważań, chemia radiacyjna fazy stałej na Marsie jest raczej uboga i podobna do chemii skał ziemskich pochodzenia nieorganicznego. Różna jest natomiast chemia radiacyjna atmosfery Marsa z powodu innego niż ziemski składu wyjściowego. Liczne reakcje chemiczne w atmosferze Marsa wywołane są światłem słonecznym. Światło słoneczne na Marsie jest słabsze niż na Ziemi, jednak bogatsze w bardziej krótkofalowe części widma i zdolne do wywoływania reakcji chemicznych, nawet wymagających tak dużo energii, jak redukcja ditlenku węgla do metanu. Zwracam na to specjalną uwagę, ponieważ w doniesieniach prasowych mnożą się triumfalne informacje, że w atmosferze Marsa wykryto ślady metanu, a gaz ten jest związany z życiem i „może być tylko przez nie produkowany”. Istotnie, w warunkach ziemskich metan jest obficie produkowany przez niektóre bakterie beztlenowe, a więc szczególnie w składowiskach odpadów, zwłaszcza komunalnych, dając tzw. biogaz. Odchody krów a także obszary moczarów i torfowisk też produkują metan, który uważany jest za jeden z gazów cieplarnianych.

Procesy życiowe nie są jednak jedynym źródłem metanu. Istnieje szereg publikacji, najświeższa: [29] wykazujących tworzenie się CH_4 z CO_2 pod działaniem światła widzialnego i UV, w obecności nieorganicznych reagentów i katalizatorów. Mogą nimi być pospolite minerały, na przykład wykryty właśnie na powierzchni

Marsa sodalit [17]. Zaznaczyć trzeba, że koncepcja nieorganicznego pochodzenia metanu jest łatwiejsza do akceptacji niż wiązanie obecności metanu z fikcyjnym życiem. Gdzież bowiem miałby być przechowywany metan wyprodukowany przez żywe organizmy, które zanikły na Marsie miliard lat temu, jeżeli w ogóle tam kiedyś były? Natomiast opisana wyżej reakcja powstawania metanu przewiduje stałą jego syntezę aż do osiągnięcia stanu ustalonego (ang. *steady state*), w którym tyle samo metanu ulega rozkładowi (być może też fotochemicznemu), ile się tworzy. Jakkolwiek nie udowodniono tego laboratoryjnie, najlepszym kandydatem na reagent fotochemicznej redukcji ditlenku węgla do metanu wydaje się być wspomniany sodalit. Ma on barwę głęboko niebieską, a czasem czarną, więc efektywnie pochłania światło, a poza tym zawiera związaną wodę, która dostarcza wodoru niezbędnego dla przemiany ditlenku węgla do metanu. Potrzebnej energii dostarcza z nadatkiem światło słoneczne. Dla ścisłości należy dodać, że istnieją przypuszczenia [30] o możliwości tworzenia się metanu na planetach, również na Marsie, w wyniku uderzenia komet. Jest to jednak znacznie mniej prawdopodobne od wyżej opisanego procesu fotochemicznego. Przemiany metanu, którego obecność na Marsie uważa się za pewną, są wspomniane w pracy [31].

Do reakcji na granicy faz zaliczyć też należy wszelkie efekty radiobiologiczne. Rozpocząć trzeba od drobnoustrojów, w porównaniu z człowiekiem znacznie bardziej odpornych na promieniowanie jonizujące. Bezzałogowe urządzenia dostarczane przez człowieka na Marsa grożą zawleczeniem tam różnego rodzaju mikroorganizmów – bakterii, drożdżaków, grzybów – ściśle towarzyszących aktywności ludzkiej. Badanie mikrobiologiczne posiewów z bezzałogowego „czystego” pojazdu ujawniło szczepy *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Streptococcus*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*. Wiadomo o tym od lat sześćdziesiątych, ale studia na ten temat toczą się stale [32] i to wprost w zakładach montażowych urządzeń wysyłanych w przestrzeń kosmiczną. Jakkolwiek zdolna do namnażania się mikroflora obiektów bezzałogowych była dobrze znana już w latach sześćdziesiątych, to większość robotów okresu przed-Vikingowskiego nie była sterylizowana termicznie przed wystrzeleniem. Te wczesne pojazdy były mikrobiologicznie obciążone liczbą od 10^4 do 2×10^8 namnażalnych mikroorganizmów na pojazd. W czasie misji Viking, higienizacja tego co było wysyłane w kosmos była bardzo staranna, urządzenia były wyjaławiane do poziomu 6×10^3 namnażalnych organizmów na obiekt. Lądowniki Viking 1 i 2 były sterylizowane termicznie przez 30 wzgl. 23 godziny w temperaturze 112°C , przy czym wewnętrzne części otrzymały z pewnością temperaturę co najmniej 110°C . Sterylizacja jak i czyszczenie powierzchni, np. bakteriobójczymi chemikaliami, zapoczątkowane misjami Vikinga, stały się standardem dla wszelkich misji świata zachodniego na powierzchnię Marsa [33]. Popularna jest sterylizacja gazowa, opracowana dla sprzętu medycznego, podobnie jak sterylizacja plazmowa. Należy się jednak obawiać, że obecne obciążenie mikrobiologiczne sond marsjańskich może być większe.

W ostatnim czasie postępuje ogólne zanieczyszczenie, skażenie i zakażenie przestrzeni kosmicznej, spowodowane m.in. niekontrolowanym wyrzucaniem

odpadków, a nawet ludzkich odchodów, zwłaszcza ze stacji kosmicznych. Przypomnieć należy, że bakterie są o wiele bardziej odporne na promieniowanie jonizujące niż człowiek. Prace Horneck i wsp. [34–36] wykazały, że *Bacillus subtilis*, zawieszony w przestrzeni kosmicznej bez osłony radiacyjnej, ale bez dostępu światła słonecznego, może przeżyć 6 lat! Drobnoustroje zawieszony w przestrzeni kosmicznej „luzem”, np. po wyrzuceniu ze stacji kosmicznej mają mniejsze szanse na przeżycie z powodu zabójczego promieniowania Słońca, bogatego w głęboki ultrafiolet. W ogóle problem ekskrementów związanych z obecnością człowieka w przestrzeni kosmicznej jest skomplikowany. Każdy dzień pobytu to produkcja kilkuset gramów koncentratu miliardów świeżych, żywotnych bakterii. Wysterylizowanie ich termicznie przekracza możliwości energetyczne stacji pobierającej energię z ogniw słonecznych. Szczelne zapakowanie i transport na Ziemię, jak to się dzieje w lotnictwie cywilnym, nie wchodzi oczywiście w grę. Zapakowanie w kontenery, które nie ulegną rozszczelnieniu w próżni kosmicznej, a następnie spalenie ich przy wejściu w ziemską atmosferę, stwarza szereg problemów. Odchody ze stacji kosmicznych są prawdopodobną przyczyną znalezienia w przestrzeni kosmicznej żywych bakterii. Autor doniesienia przypuszcza, że przywędrowały z przestrzeni kosmicznej i uważa to za argument przemawiający za panspermią. Jest to nonsens – żadne żywe bakterie, albo ich dające się ożywić formy zarodnikowe (ang. *spores*) nie są w stanie przebyć długiej podróży kosmicznej. Na podstawie badań Zagórski i Głuszewski [37] podają, że warunki przestrzeni kosmicznej nieodwracalnie niszczą ustroje żywe, nawet gdy znajdują się w wysuszonym stanie przetrwalnikowym.

WNIOSKI

Na razie wydaje się rzeczą pewną brak w historii Marsa warunków do powstania życia. Nie brakuje oczywiście spekulacji – najświeższe patrz [38]. Jeżeli według stanu na dziś, życia na Marsie nie ma i nigdy nie było, to sprawa jest prostsza niż na Ziemi, gdzie ciągle nie mamy doświadczalnie dającego się potwierdzić mechanizmu, ani znaleźć przekonywujących śladów początków życia, które przecież jest. Można przewrotnie stwierdzić, że brak życia na Marsie jest łatwiejszy do akceptacji niż obecność życia na Ziemi. Powstanie życia na Ziemi ciągle wydaje się nieprawdopodobne. Nie mamy nadal nawet hipotezy, nie mówiąc o jej sprawdzeniu, powstania czystego enancjomeru w prebiotycznej masie organicznej, o przyjętej nazwie „zupy”.

Brak życia na Marsie i jego śladów w wyschniętej skorupie, które byłyby naukowo przekonywujące, nie neguje konieczności eksploracji planet, która musi być i będzie dokonywana, choć bez dwóch medialnych atrakcji: bez odkrycia śladów życia, nie mówiąc już o braku inteligentnych istot i bez obecności człowieka XXI wieku na jego powierzchni. Dla mnie, jako przedstawiciela rasy ludzkiej, która potrafi zdalnie dokonać precyzyjnej eksploracji, jest to wystarczająca satysfakcja. Dla osobników typu mięśniowców widok supermana podskakującego na skorupie

Marsa byłby zapewne uciechą i satysfakcją najwyższą. Pokutuje wciąż u wielu ludzi obraz dziewiętnastowiecznego odkrywcy wnętrza czarnej Afryki, który w oparciu o siłę mięśni i samozaparcie w końcu osiąga cel. Zwolennicy apelu prezydenta Stanów Zjednoczonych o załogowy podbój Marsa powoływali się na przykład królowej Izabeli, która mogła przecież uniemożliwić odkrycie Ameryki, ale tego nie zrobiła. Krytyk z „New Republic” [39] przytomny realiów historycznych argumentuje, że wyprawa Kolumba w poszukiwaniu Indii była według stanu ówczesnej techniki zupełnie realna, a odpowiednikiem obecnego apelu o załogową eksplorację Marsa byłoby wysłanie Kolumba na odkrycie bieguna południowego (wówczas).

Bezzałogowa eksploracja Marsa ma wyjątkowo dobre perspektywy rozwoju i jest dowodem dojrzałości człowieka do poznania sąsiedniej planety. Wyprawy załogowe są niemożliwe z następujących powodów, dyktowanych głównie przez chemię radiacyjną i radiobiologię:

1. Dawka tła promieniowania jonizującego w czasie podróży łącznie z najkrótszym możliwym pobytem, wyniesie ponad 1 Sv. Dawka śmiertelna dla połowy napromieniowanej populacji wynosi 5 Sv. Jest to tylko minimalne tło, do którego dochodzą nieprzewidywalne błyski gamma oraz wybuchy na Słońcu wytwarzające groźne strumienie protonów. Osłona przed tym promieniowaniem która – jak na Ziemi – musiałaby mieć grubość równoważną 3 metrom betonu jest niemożliwa. Niektórzy entuzjaści dopuszczają możliwość zwiększenia odporności człowieka na promieniowanie jonizujące przez podawanie mu preparatów chemicznych zmniejszających te efekty. Były one opracowywane od lat dla napromieniowań onkologicznych w intencji ochrony tkanki zdrowej. Były także rozważane przez kręgi wojskowe w celu uodpornienia żołnierzy w czasie wojny nuklearnej. Liczne publikacje na ten temat [40] wykazują nierealność tych podejść, które mogą wyrządzić więcej szkody niż pożytku. Niemniej wysiłki w tym kierunku trwają [41]. Chemikowi, a w jeszcze większym stopniu biochemikowi, nietrudno zrozumieć jak ryzykowne są to próby, a gdyby miały być realizowane na ludziach, to byłyby bliskie zbrodniczym eksperymentom z czasu II wojny światowej przeprowadzanym na więźniach obozów koncentracyjnych.

2. Do tej pory nie zbadane są efekty zdrowotne oddychania powietrzem statku oraz pomieszczeń na Marsie, również w sposób ciągły przecież napromieniowanych, obciążonych wskutek tego dużym stężeniem jonów azotu oraz ozonem i innymi produktami wtórnymi radiolizy. Efekt chemiczny jest o dwa rzędy wielkości większy niż w powietrzu ziemskim i ciągle filtrowanie, również przez węgiel aktywny, nie jest w stanie w pełni oczyścić powietrza. W ten sposób do pochłanianej przez ciało dawki dochodzą jeszcze produkty radiolizy powietrza.

3. Oprócz dwóch pierwszych punktów wynikających z chemii radiacyjnej, przeszkodą realizacji wypraw załogowych wynikającą z samej egzystencji człowieka, jest wymóg przyjmowania dwóch litrów wody dziennie, co dla misji trwającej dwa lata oznacza półtorej tony dodatkowego (oprócz żywności) transportu na każdego uczestnika. Transport taki jest nierealny, a zapotrzebowanie duże, nawet zakładając

częściową recyrkulację moczu i brudnej wody. Nie wspominam o potrzebach higienicznych. Nie można liczyć na takie ułatwienia, jak wstrzykiwanie, przynajmniej na część czasu podróży odpowiedniego (jak u niedźwiedzi) hormonu zapewniającego zapadanie w sen zimowy, który nie wymaga odżywiania się.

Równie nierealne dla człowieka byłoby wytworzenie takich przemian gospodarki skóry, by mycie było niepotrzebne. Nadzieje na znalezienie wody na Marsie nawet w wyniku głębokich wierceń, są płonne. Nie ma żadnych przesłanek dla przypuszczeń o istnieniu podziemnych zbiorników, charakterystycznych dla warunków ziemskich, głównie dzięki skałom wapiennym, które powstały w wyniku procesów życiowych. Nie wydaje się też, aby można opracować kombinezony, które pozwoliłyby wytrzymać temperatury na Marsie opisane w tym artykule. Reasumując, istnieje oczywiście możliwość, że marsonauta wyląduje na Marsie, nada reportaż z widoku na wyschniętą od miliarda lat skorupę i spokojnie popełni samobójstwo, po zamknięciu się w szczelnej trumnie, by nie zanieczyścić Marsa swoimi ziemskimi bakteriami w ilości kilku kilogramów, namnażającymi się na jego zwłokach, póki starczy wilgoci*. Obawiam się, że ankieta przeprowadzona na Ziemi ujawniłaby obecnie tysiące takich kamikadze, których jedynym wymogiem byłoby postawienie im pomnika na Ziemi upamiętniającego wiekopomną misję!

Wydaje się, że eksploracja Marsa dokonana zdalnymi sondami jest wystarczającym hołdem dla geniuszu ludzkiego. Szkoda, że nie są wysławiani konstruktorzy i naukowcy opracowujący te urządzenia. Nawet ich nazwiska nie są znane, nie są honorowani nagrodami Nobla ani żadnymi innymi. A przecież automaty chemiczne analizują grunt marsjański, automaty które nie żądają przerwy na kawę ani na wyjście do toalety. Nie wymagają żadnego odżywiania poza zasilaniem energią z ogniw słonecznych i nie przeraża ich temperatura -120°C .

Autor jako jedyny uczestnik z Polski wziął udział w 14-tym Międzynarodowym Kongresie Pochodzenia Życia (ISSOL'05), w dniach 19–24 czerwca 2005, tym razem obradującym w Pekinie. Oprócz swojego wystąpienia związanego z rolą chemii radiacyjnej w negowaniu panspermii (odwadarnianie wszelkiej materii organicznej w przestrzeni kosmicznej), co ma znaczenie również w eksploracji Marsa, zainicjował dyskusję, m.in. związaną z wodą na Marsie. Jeden z najlepszych znawców tematu, Benton C. Clark wyraził opinię, że według do tej pory wykonanych badań, np. wykrywania wodoru z absorpcji neutronów, cała resztkowa woda na Marsie jest wyłącznie związana w minerałach, tak jak to przedstawiłem w artykule.

W artykule wykorzystano część prac wykonanych w ramach programu europejskiego COST D-27 (*Prebiotic Chemistry and Early Evolution*) dofinansowanego przez KBN/MNiI w ramach specjalnego programu badawczego 619/E-76/SPB/COST/T-09/DWM641, za co wyrażam, podziękowanie.

* Fragment powyższy odzwierciedla poglądy Autora. Zdaniem redakcji szczelna trumna astronauty zabezpieczająca przed drobnoustrojami nie będzie potrzebna, ponieważ, jak udowodnił to wcześniej Autor, wszelkie życie na Marsie musi nieuchronnie zginąć. Podobne kontrowersje dotyczą wcześniejszych rozważań Autora o drobnoustrojach w przestrzeni kosmicznej.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Z.P. Zagórski, *Postępy Techn. Jądrowej*, 2003, **46**, 2, 42.
- [2] C. Zeitlin, T. Cleghorn, F. Cucinotta, P. Saganti, V. Andersen, K. Lee, L. Pinsky, W. Atwell, R. Turner, G. Badhwar, *Adv.Space Res.*, 2004, **33**, 2204.
- [3] W. Atwell, P. Saganti, F.A. Cucinotta, C.J. Zeitlin, *Adv.Space Res.*, 2004, **33**, 2219.
- [4] K.T. Lee, T. Cleghorn, F. Cucinotta, L. Pinsky, C. Zeitlin, *Adv.Space Res.*, 2004, **33**, 2211.
- [5] Z.P. Zagórski, *Postępy Techn. Jądrowej*, 2000, **43(3)**, 45.
- [6] T.F. Cleghorn, P.B. Saganti, C.J. Zeitlin, F.A. Cucinotta, *Adv. Space Res.*, 2004, **33**, 2215.
- [7] T. Owen, *The composition and early history of the atmosphere of Mars*, [w:] H.H. Kieffer, B.M. Jakosky, C.W. Snyder, M.S. Mathews (Eds), *Mars*, University of Arizona Press, Tucson, AZ, 1992, 818–834.
- [8] A.C. Schuerger, R.L. Mancinelli, R.G. Kern, L.J. Rothschild, Ch.P. McKay, 2003, *Icarus*, 2003, **165**, 253.
- [9] R. Battaglia, E. Palomba, P. Palumbo, L. Colangeli, V. Della Corte, *Adv. Space Res.*, **33**, 2258–2262.
- [10] H. Lammer, H.I.M. Lichtenegger, C. Kolb, I. Ribas, E.F. Guinan, R. Abart, S.J. Bauer, *Icarus*, 2003, **165**, 9.
- [11] M.-H. Kim, S.A. Thibeault, J.W. Wilson, L.C. Simonsen, L. Heilbronn, K. Chang, R.L. Kiefert, J.A. Weakley, H.G. Maahs, *High Perform. Polym.*, 2000, **12**, 13.
- [12] V.A. Krasnopolsky, P.D. Feldman, *Icarus*, 2002, **160**, 86.
- [13] H. Palme, A. Jones, Rozdział 1.03: *Solar System Abundances of the Elements*, [w:] *Treatise on Geochemistry*, Vol. 1, *Meteorites, Comets and Planets*, Elsevier, 2003, 41–61.
- [14] B.C. Clark, *Origins Life Evol. Biosph.*, 2001, **31**, 185.
- [15] Z.P. Zagórski, *Wiedza i Życie*, 2000, (1), 6.
- [16] E.Z. Noe Dobrea, J.F. Bell III, M.J. Wolff, K.D. Gordon, *Icarus*, 2003, **166**, 1.
- [17] S.W. Ruff, *Icarus*, 2004, **168**, 131.
- [18] D.L. Bish, J.W. Carey, D.T. Vaniman, S.J. Chipera, *Icarus*, 2003, **164**, 96.
- [19] D.C. Catling, J.M. Moore, *Icarus*, 2003, **165**, 277.
- [20] Z.P. Zagórski, *Wiad. Chem.*, 2001, **55**, 965.
- [21] Z.P. Zagórski, 2003, *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, **66**, 329.
- [22] S.N. Raymond, T. Quinn, J.I. Lunine, *Icarus*, 2004, **168**, 1.
- [23] R. Lathe, *Icarus*, 2004, **168**, 18.
- [24] M. Tehei, B. Franzetti, M.-C. Maurel, J. Vergne, Hountondji, G. Zaccai, *Extremophiles*, 2002, **6**, 427.
- [25] Z.P. Zagórski, *INCT Annual Report*, 2001, 39.
- [26] W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, *Radioanal. Nucl. Chem.*, w druku.
- [27] A.L. Albee, *Świat Nauki*, 2003, nr. 7, 30.
- [28] A.G. Fairen, *Icarus* 2004, **168**, 277.
- [29] G.R. Dey, A.D. Belapurkar, K. Kishore, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2004, **163**, 503.
- [30] M.E. Kress, C.P. McKay, *Icarus*, 2004, **168**, 475.
- [31] A.S. Wong, S.K. Atreya, V. Formisano, Th. Encrenaz, N.I. Ignatiev, *Adv. Space Res.*, 2004, **33**, 2236.
- [32] K. Venkatesvaran, M. Satomi, S. Chung, R. Kern, R. Koukol, C. Basic, D. White, *System Appl. Microbiol.*, 2001, **24**, 311.
- [33] J.D. Rummel, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2001, **98**, 2128.
- [34] G. Horneck, *Origins Life Evol. Biosph.*, 1993, **23**, 37.

- [35] G. Horneck, H. Bucker, G. Reitz, *Adv. Space Res.*, 1994, 14, 41.
- [36] G. Horneck, P. Rettberg, G. Reitz, J. Wehner, U. Eschweiler, K. Strauch, C. Panitz, V. Starke, C. Baumstark-Khan, *Origins Life Evol. Biosph.*, 2001, 31, 527.
- [37] Z.P. Zagórski, W. Głuszewski, *INCT Annual Report, 2003*, publikowane 2004, 40.
- [38] M. Cabane, P. Coll, C. Szopa, G. Israel, F. Raulin, R. Sternberg, P. Mahaffy, A. Person, C. Rodier, R. Navarro-Gonzalez, H. Niemann, D. Harpold, W. Brinckerhoff, *Adv. Space Res*, 2004, 33, 2240.
- [39] G. Easterbrook, *Red scare*, „The New Republic”, Feb. 2, 2004.
- [40] J.F. Weiss, M.R. Landauer, *Toxicology*, 2003, 189, 1.
- [41] A.R. Kennedy, J.H. Ware, J. Guan, J.J. Donahue, J.E.B. Iaglow, Z. Zhou, J. Stewart, M. Wazquez, X.S. Wan, *Free Radical Biol. Med.*, 2004, 36, 259.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 lipca 2004

**WPLYW SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO
CZYNNYCH NA ZWILŻALNOŚĆ
NISKOENERGETYCZNYCH HYDROFOBOWYCH
CIAŁ STAŁYCH**

THE INFLUENCE OF THE SURFACE ACTIVE
AGENTS ON WETTABILITY OF LOW ENERGETIC
HYDROPHOBIC SOLIDS

**Bronisław Jańczuk*, Katarzyna Szymczyk,
Wiesław Wójcik**

*Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
tel. (081) 537-56-49, e-mail: Bronek@hermes.umcs.lublin.pl*

Abstract

Wstęp

1. Termodynamika procesu zwilżania
 - 1.1. Zwilżanie przez rozpyływanie
 - 1.2. Zwilżanie immersyjne
 - 1.3. Zwilżanie adhezyjne
2. Krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania
3. Adsorpcja substancji powierzchniowo czynnej na granicach faz
woda–powietrze i ciało stałe–woda a zwilżanie

Piśmiennictwo cytowane



Bronisław Jańczuk ukończył studia chemiczne w 1967 r. na UMCS w Lublinie. Doktorat – 1973 r., dr hab. – 1985. W 1991 r. – profesor nadzwyczajny, a w 1995 – profesor zwyczajny. Od 2001 r. Kierownik Zakładu Zjawisk Międzyfazowych w Katedrze Chemii Fizycznej UMCS.

Jego zainteresowania badawcze: zjawiska międzyfazowe procesów zwilżania, adhezji i adsorpcji, a ostatnio – głównie układy zawierające substancje powierzchniowo czynne. Autor ponad 250 prac oryginalnych.



Katarzyna Szymczyk ukończyła studia chemiczne w 2002 r. na UMCS w Lublinie i obecnie jest doktorantką w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii tegoż Uniwersytetu.

Główne zainteresowania naukowe to właściwości powierzchniowe i objętościowe surfaktantów w aspekcie procesu zwilżania. Autorka 4 prac oryginalnych.



Wiesław Wójcik ukończył studia chemiczne w 1963 r. na UMCS w Lublinie. Doktorat – 1971 r., dr hab. – 1983. W 1991 r. – profesor nadzwyczajny, a w 1998 – profesor zwyczajny. Pracuje w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych w Katedrze Chemii Fizycznej UMCS.

Jego badania naukowe: fizykochemia powierzchni i zjawisk międzyfazowych, ściśle związane z flotacją rud i minerałów. Autor ponad 180 prac oryginalnych.

ABSTRACT

The paper reviews the thermodynamic of the most important problems of wettability of a solid and correlation between adsorption of surface active agents at water–air, and solid–water interfaces and wettability of hydrophobic low-energy solids.

Three types of wetting have been considered; spreading wetting, adhesional wetting and immersional wetting. The usefulness of the Good and Girifalco, Fowkes, Owens and Wendt, and van Oss et al. approaches to interfacial free energy of liquid–liquid and solid–liquid for determination of work of spreading, immersion and adhesion is presented. The correlation between the work of spreading, immersion and adhesion and contact angle is also shown.

On the basis of the contact angle the relationship between wettability of the solids and its surface free energy and surface tension of liquid is discussed. Zisman found for low-energy solids a straight linear relationship between $\cos\theta$ (θ is the contact angle) and surface tension of liquids or aqueous surfactant solutions. The extrapolation of this relationship to $\cos\theta = 1$ allows estimation of the liquid surface tension required to give a contact angle of zero degree, which Zisman described as the critical surface tension. However, in contrary to Zisman, Bergeman and van Voorst Vader, stated that there is straight linear relationship between the adhesional tension ($\gamma_{LV} \cos\theta$) and surface tension, γ_{LV} , of aqueous solutions of several types of surface active agents (surfactants). Such relationship was also confirmed by other investigators, however, the different equations describing the wettability of the same solids than Bergeman and van Voorst Vader by aqueous solutions of surfactants has been suggested.

A direct method to investigate relative adsorption at interfaces is described. The usefulness of Lucassen-Reynders equation derived from Young and Gibbs equations for the studies of the correlation between adsorption of the surface active agents at water–air and solid–water interfaces and wettability of low-energy hydrophobic solids is discussed.

We proved that on the basis of the surface tension of low-energy hydrophobic solids, surface tension of aqueous solution of surfactants or their mixtures, and Fowkes approach to interfacial tension the wettability of low-energy hydrophobic solids can be predicted.

Keywords: adhesion, adsorption, wettability, spreading coefficient, contact angle, critical surface tension of wetting, surface active agents

Słowa kluczowe: adhezja, adsorpcja, zwilżanie, współczynnik rozplływania, kąt zwilżania, krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania, substancje powierzchniowo czynne

WSTĘP

Ciała stałe są dobrze lub słabo zwilżane przez wodę. Te ostatnie zwane są hydrofobowymi, których cechą charakterystyczną jest to, że ich napięcie powierzchniowe wynika przede wszystkim, z dyspersyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Do hydrofobowych ciał stałych zaliczamy m.in. niektóre polimery (np. politetrafluoroetylen, polietylen), parafinę, siarkę, grafit i talk. Biorąc pod uwagę wielkość ich swobodnej energii powierzchniowej, możemy je podzielić na niskoenergetyczne i wysokoenergetyczne tj. takie, których swobodna energia powierzchniowa jest odpowiednio, mniejsza lub większa od swobodnej energii powierzchniowej wody.

Ważnym problemem zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia, jest zwilżalność hydrofobowych ciał stałych. Najogólniej można powiedzieć, że zwilżalność jest to zastąpienie fazy gazowej lub ciekłej będącej w kontakcie z ciałem stałym lub z cieczą inną cieczą. Zatem w procesie zwilżania występują trzy fazy, z których przynajmniej dwie są to fazy płynne. Układami w których mamy do czynienia z procesem zwilżania są: ciało stałe–ciecz–gaz, ciało stałe–ciecz–ciecz, ciecz–ciecz–gaz i ciecz–ciecz–ciecz. W trzech ostatnich układach cieczy muszą być wzajemnie nierozpuszczalne. Proces zwilżania zależy od właściwości powierzchniowych wszystkich trzech kontaktujących się faz i może być modyfikowany poprzez dodatek do układu substancji powierzchniowo aktywnej (surfaktantu). W przypadku zwilżania ciała stałego o płaskiej powierzchni (nie rozdrobione i nie porowate ciała stałe) stan równowagi lub stan zbliżony do równowagi może być szybko osiągnięty, a zmiana swobodnej energii układu towarzyszącej procesowi zwilżania określa stopień zwilżenia ciała stałego lub cieczy przez ciecz. Z drugiej strony, gdy zwilżana powierzchnia jest duża, co ma miejsce w procesie zwilżania porowatych ciał stałych, włókien lub bardzo rozdrobionych ciał stałych, stan równowagi nie jest praktycznie osiąganym w czasie zwilżania a stopień zwilżenia jest określony poprzez kinetykę, a nie termodynamikę procesu zwilżania.

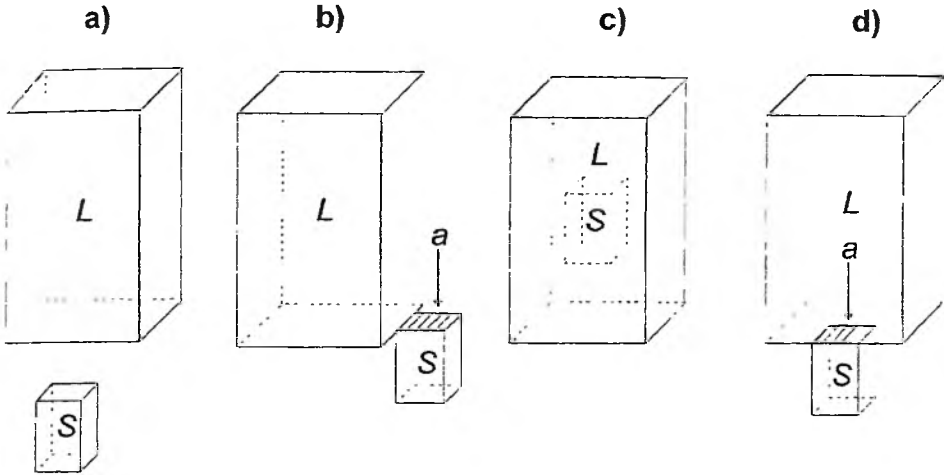
Intensywne badania procesu zwilżania ciał stałych prowadzone w ostatnim stuleciu doprowadziły do powstania szeregu teorii opisujących wzajemne relacje pomiędzy napięciem powierzchniowym cieczy, napięciem powierzchniowym ciała stałego i napięciem międzyfazowym ciało stałe–ciecz a kątem zwilżania będącym wizualną miarą tego procesu.

Przedstawienie tych relacji w układach obejmujących niskoenergetyczne hydrofobowe ciała stałe i wodne roztwory substancji powierzchniowo czynnej jest celem tej pracy.

1. TERMODYNAMIKA PROCESU ZWILŻANIA

Proces zwilżania może zachodzić trzema sposobami, a mianowicie poprzez rozpyływanie, immersję i adhezję [1]. Dla ich zilustrowania wyobraźmy sobie kontakt słupa cieczy (L), o powierzchni międzyfazowej ciecz–powietrze równej A z ciałem

stałym (S) o powierzchni międzyfazowej ciało stałe–powietrze równej B (Rys. 1), w różny sposób, a mianowicie: podczas kontaktu cieczy z ciałem stałym powierzchnia A rośnie o wielkość a , nie ulega zmianie, lub maleje o wielkość a , gdzie a jest to powierzchnia płaszczyzny kontaktu pomiędzy cieczą i ciałem stałym.



Rysunek 1. Schemat procesu zwilżania: (a) słup cieczy i ciała stałego przed kontaktem, (b) zwilżanie przez rozplwanie, (c) zwilżanie przez zanurzenie i (d) zwilżanie adhezyjne.

Poszczególne symbole oznaczają: L – słup cieczy o całkowitej powierzchni równej A , S – słup ciała stałego o całkowitej powierzchni równej B i a – płaszczyzna kontaktu ciała stałego z cieczą (w przypadku zwilżania przez zanurzenie $B = a$)

1.1. ZWILŻANIE POPRZEZ ROZPŁYWANIE

W procesie zwilżania przez rozplwanie, ciecz po skontaktowaniu się z powierzchnią ciała stałego lub innej cieczy rozplwa się po niej wypierając inną płynną fazę. Aby rozplwanie się cieczy zachodziło spontanicznie w warunkach izotermiczno-izobarycznych, musi w procesie zwilżania występować obniżenie swobodnej entalpii międzyfazowej układu [1]. Swobodna energia międzyfazowa układu ciecz–ciało stałe przedstawionego na Rys. 1a, równa swobodnej entalpii międzyfazowej, spełnia zależność:

$$G_1 = \gamma_{LV}A + \gamma_{SV}B, \quad (1)$$

gdzie G_1 jest to swobodna entalpia międzyfazowa układu, γ_{LV} , napięcie powierzchniowe cieczy i γ_{SV} , napięcie powierzchniowe ciała stałego w obecności pary nasyconej cieczy w danej temperaturze. W wyniku kontaktu cieczy z ciałem stałym swobodna energia międzyfazowa układu ulega zmianie z G_1 na G_2 (Rys. 1b), gdzie G_2 można przedstawić w postaci:

$$G_2 = \gamma_{LV}(A + a) + \gamma_{SV}(B - a) + \gamma_{SL}a. \quad (2)$$

Zgodnie z I i II zasadą termodynamiki, całkowita zmiana swobodnej energii międzyfazowej układu przypadająca na jednostkę płaszczyzny kontaktu ciała stałe–ciecz, ΔG_s , w procesie rozplływania się cieczy po powierzchni ciała stałego, w którym występuje wzrost powierzchni granicznej ciecz–powietrze i ciało stałe–ciecz o wielkość a , spełnia zależność:

$$\Delta G_s = \frac{G_2 - G_1}{a} = -\gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} = -[\gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL})]. \quad (3)$$

Z równania (3) wynika, że jeżeli wielkość $\gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL})$ jest dodatnia, wtedy występuje obniżenie swobodnej energii międzyfazowej układu w procesie zwilżania przez rozplywanie i wówczas proces ten zachodzi spontanicznie. Zatem wielkość jest miarą siły powodującej rozplywanie się cieczy po ciele stałym i nazywana jest współczynnikiem rozplływania, $S_{L,S}$ [1, 2]. Jeżeli $S_{L,S}$ zdefiniowany przez

$$S_{L,S} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (4)$$

jest dodatni, wówczas rozplywanie się cieczy po ciele stałym zachodzi spontanicznie, natomiast gdy jest on ujemny, ciecz nie będzie się całkowicie rozplwała po ciele stałym i w takim przypadku tworzą się krople cieczy na powierzchni ciała stałego pod odpowiednim kątem. Jeżeli wielkości występujące po prawej stronie równania (4) będą zdefiniowane odpowiednio poprzez swobodną energię międzyfazową ciało stałe–ciecz, ciecz–gaz i ciało stałe–ciecz, wówczas współczynnik rozplływania równy jest pracy zwilżania przez rozplywanie, W_s [2]. Z równania (4) wynika, że współczynnik rozplływania zależy od napięcia powierzchniowego ciała stałego i cieczy oraz międzyfazowego ciało stałe–ciecz. W przypadku, gdy ciśnienie filmu cieczy na powierzchni ciała stałego można zaniedbać ($\gamma_{SV} \approx \gamma_s$), to znając zależność pomiędzy napięciem międzyfazowym a napięciem powierzchniowym kontaktujących się faz, możemy przewidywać rozplywanie się cieczy po powierzchni ciała stałego na podstawie wartości ich napięć powierzchniowych.

W poprzedniej naszej pracy [3] zostały przedstawione najważniejsze podejścia do napięć międzyfazowych ciecz–ciecz i ciało stałe–ciecz. Podejścia te można podzielić na dwie grupy, z których jedna oparta jest na założeniu, że napięcie powierzchniowe ciała stałego i cieczy dzieli się na składowe wynikające z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych i składowe te decydują o napięciu międzyfazowym, natomiast druga zakłada, że napięcie powierzchniowe jest niepodzielne, a międzyfazowe jest funkcją całkowitych napięć powierzchniowych kontaktujących się faz. Zgodnie z tym drugim podejściem zaproponowanym przez Girifalco i Gooda [4, 5] współczynnik rozplływania się cieczy po ciele stałym można przedstawić za pomocą równania:

$$S_{LS} = 2 \left(\phi \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}} - \gamma_{LV} \right) \quad (5)$$

gdzie ϕ jest parametrem korygującym zależność pomiędzy napięciem międzyfazowym ciało stałe–ciecz (lub ciecz–ciecz) a powierzchniowym cieczy i ciała stałego (lub dwu cieczy). W układach w których występują słabe oddziaływania pomiędzy cieczą i ciałem stałym, parametr ϕ jest mniejszy od jedności. Stąd, w tych układach γ_{LV} musi być mniejsze od γ_{SV} aby możliwe było całkowite rozplywanie się cieczy po powierzchni ciała stałego. Znając moment dipolowy, polaryzowalność i potencjał jonizacyjny cieczy i ciała stałego dla układu, hydrofobowe ciało stałe–ciecz parametr, ϕ można obliczyć z równania zaproponowanego przez Gooda i Elbinga [6].

W 1962 roku Fowkes [7] po raz pierwszy zaproponował podział napięcia powierzchniowego cieczy i ciał stałych na składowe wynikające z różnego typu oddziaływań międzycząsteczkowych. Ze względów praktycznych wygodnym jest podział napięcia powierzchniowego na składową dyspersyjną (γ^d) i niedyspersyjną (γ^n) [3], gdzie składowa dyspersyjna jest wynikiem dyspersyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych a niedyspersyjna takich oddziaływań jak: dipol-dipol, dipol-dipol indukowany, wiązania wodorowego, elektronów π itp. Biorąc pod uwagę podział napięcia powierzchniowego na składowe dyspersyjną i niedyspersyjną można w różny sposób wyrazić zależność pomiędzy napięciem międzyfazowym ciało stałe–ciecz a tymi składowymi napięciami powierzchniowego cieczy i ciała stałego [7–16]. Jeżeli uwzględnimy te zależności w równaniu (4) i przyjmiemy, że $\gamma_{SV} \approx \gamma_S$ to otrzymamy szereg równań opisujących zależność współczynnika zwilżania od składowych napięcia powierzchniowego cieczy i ciała stałego. Do najczęściej spotykanych w literaturze możemy zaliczyć następujące równania [1, 2, 7–13]:

$$S_{LIS} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \right) \quad (6)$$

$$S_{LIS} = 2 \left(\frac{2\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \right) \quad (7)$$

$$S_{LIS} = 2 \left(\frac{2\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{2\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n}{\gamma_S^n + \gamma_L^n} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \right) \quad (8)$$

W przypadku układów: hydrofobowe niskoenergetyczne ciało stałe–ciecz, w których brak jest niedyspersyjnych oddziaływań poprzez granicę faz, równania (6–8) przyjmują prostszą postać:

$$S_{LIS} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \right) \quad (9)$$

$$S_{LIS} = 2 \left(\frac{2\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \right) \quad (10)$$

Van Oss i wsp. [14–16] zaproponowali nieco inny niż Fowkes [7] podział napięcia powierzchniowego ciał stałych i cieczy na składowe. Zgodnie z ich podziałem napięcie powierzchniowe jest sumą składowych: Lifshitz-van der Waalsa (γ^{LW}) i kwasowo-zasadowej w ujęciu Lewisa (γ^{AB}). Składowa γ^{LW} wynika z oddziaływań dyspersyjnych, typu dipol-dipol i dipol-dipol indukowany, a składowa γ^{AB} z oddziaływań wiązania wodorowego lub wolnej pary elektronów π . Składowa ta równa jest średniej geometrycznej $\left(2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-}\right)$ z parametrów, elektronoakceptorowego (γ^+) i elektronodonorowego (γ^-). Biorąc pod uwagę taki podział na składowe napięcia powierzchniowe, van Oss i wsp. [14–16] zaproponowali następujące wyrażenie opisujące zależność napięcia międzyfazowego ciała stałe–ciecz od składowych i parametrów napięć powierzchniowych ciała stałego i cieczy:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (11)$$

Podstawiając równ. (11) do równ. (4) otrzymamy:

$$S_{L/S} = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} - \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_L^-}\right) \quad (12)$$

Równanie (12) przedstawia zależność pomiędzy współczynnikiem zwilżania a składowymi i parametrami napięcia powierzchniowego ciała stałego i cieczy. Jeżeli w równaniu (4) współczynnik zwilżania przedstawimy w funkcji swobodnej energii powierzchniowej cieczy i ciała stałego oraz międzyfazowej ciała stałe–ciecz, to wówczas współczynnik ten możemy również zdefiniować poprzez pracę adhezji cieczy do powierzchni ciała stałego, W_A , i pracę kohezji cieczy, W_C [2]. Zatem

$$S_{L/S} = W_A - W_C \quad (13)$$

W przypadku gdy dana ciecz nie rozplywa się całkowicie po powierzchni ciała stałego wówczas osadzone na niej krople cieczy tworzą odpowiedni kąt (θ) w punkcie trójfazowego kontaktu pomiędzy styczną do powierzchni cieczy a jej rzutem na powierzchni ciała stałego, który jest miarą procesu zwilżania. Wstawiając dla $\theta > 0$ równanie Younga ($\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$) do równania (4) otrzymamy [2]:

$$S_{L/S} = \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV} = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1). \quad (14)$$

Z równania (14) wynika, że dla każdej wartości θ większej od zera, wielkość przyjmuje wartości ujemne i tym samym współczynnik rozplywania jest ujemny. Jeżeli kąt zwilżania jest „dokładnie” równy zero, wówczas współczynnik rozplywania również jest równy zero. Współczynnik rozplywania przyjmuje dodatnie wartości wówczas, gdy obserwowany kąt zwilżania jest równy zero, lecz w takim przypadku nie może być on zastosowany w równaniu Younga. Jeżeli na powierzchni ciała stałego ciśnienie (P_e) filmu cieczy, która tworzy kąt zwilżania większy od zera, nie jest

zbliżone do zera, wówczas wartość współczynnika rozplływania obliczona z równania (14) różni się o $\sqrt{10}$ od wartości obliczonych z równań (6–8, 12).

Sugeruje to, że inaczej będzie się rozplwiała dana ciecz po „suchej” powierzchni ciała stałego niż po powierzchni kontaktowanej uprzednio z nasyconą parą tej cieczy. Potwierdziły to liczne badania penetracji cieczy do układów sproszkowanych ciał stałych [17, 18].

Chibowski i wsp. [19, 20] wykazali, że dla sztywnych i idealnie gładkich powierzchni ciał stałych ciśnienie filmu cieczy wpływające na proces zwilżania można określić poprzez pomiary wstępującego i cofającego kąta zwilżania.

1.2. ZWILŻANIE IMMERSYJNE

Drugim sposobem zwilżania jest zwilżanie immersyjne, czyli poprzez zanurzenie ciała stałego w cieczy (Rys. 1). Wyobraźmy sobie słupek cieczy, L , w którym zanurzone jest ciało stałe, S , (Rys. 1c) oraz załóżmy, że wielkość słupa cieczy przed zanurzeniem (Rys. 1a) i po zanurzeniu jest taka sama. W takim przypadku stan początkowy układu ciecz–ciało stałe opisuje równanie (1), natomiast stan końcowy następujące wyrażenie [1]:

$$G_2 = \gamma_{LV} A + \gamma_{SV} (B - a) + \gamma_{SL} a. \quad (15)$$

Różnica pomiędzy całkowitą swobodną energią międzyfazową G_2 i G_1 przypadająca na jednostkę powierzchni kontaktu ciała stałego z cieczą równa jest zmianie swobodnej energii międzyfazowej w procesie zwilżania ciała stałego przez zanurzenie w cieczy (zwilżania immersyjnego), G_1 , którą można wyrazić:

$$\Delta G_1 = \frac{G_2 - G_1}{a} = -\gamma_{SV} + \gamma_{SL} = -(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}), \quad (16)$$

gdzie $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ równa się pracy wykonanej w procesie zwilżania immersyjnego, W_1 , która spełnia zależność:

$$W_1 = W_A - \frac{1}{2} W_C. \quad (17)$$

Wielkość $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ jest siłą napędową zwilżania immersyjnego i jeśli γ_{SL} wyrazimy w funkcji napięcia powierzchniowego ciała stałego i cieczy lub ich składowych [4–16], wówczas otrzymamy następujące zależności:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 2\phi \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}} - \gamma_{LV} \quad (18)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \quad (19)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \quad (20)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n}{\gamma_S^n + \gamma_L^n} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \quad (21)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} - \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_L^-} \quad (22)$$

Równania od (19) do (22) mogą być stosowane jeśli $\gamma_{SV} \approx \gamma_S$. W przypadku hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych równania te można przedstawić w prostszej postaci:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \quad (23)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \quad (24)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \gamma_L^d - \gamma_L^n \quad (25)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} - \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_L^-} \quad (26)$$

Jeżeli ciecz zwilżająca ciało stałe nie rozplywa się całkowicie po jego powierzchni, wówczas zgodnie z równaniem Younga wielkość $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ równa się $\gamma_{LV} \cdot \cos \theta$ ($\gamma_{LV} \cdot \cos \theta$ jest to napięcie adhezyjne [1, 2]) i wówczas równ. (16) przyjmie postać:

$$\Delta G_1 = \frac{G_2 - G_1}{a} = -W_1 = -\gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (27)$$

Dla układów, w których kąt zwilżania jest większy od 90° , napięcie adhezyjne przyjmuje wartości ujemne, a gdy jest mniejszy od 90° wartości dodatnie. Jednakże, całkowite zwilżanie w procesie immersyjnym zachodzi spontanicznie wówczas gdy współczynnik zwilżania jest równy lub większy od zera. Natomiast w przypadku współczynnika zwilżania mniejszego od zero musi być wykonana dodatkowa praca aby mogło zajść zwilżanie immersyjne.

1.3. ZWILŻANIE ADHEZYJNE

W procesie zwilżania przez rozplywanie ciecz po skontaktowaniu się z ciałem stałym lub inną cieczą zwiększa swoją powierzchnię kontaktu wypierając gaz lub

ciecz z powierzchni zwilżanego substratu. W przypadku zwilżania adhezyjnego, po skontaktowaniu się cieczy z ciałem stałym lub inną cieczą, płaszczyzna kontaktu nie ulega zmianie. Stan powstałego układu ciało stałe-ciecz (Rys. 1d) można opisać równaniem:

$$G_2 = \gamma_{LV} (A - a) + \gamma_{SV} (B - a) + \gamma_{SL} \cdot a. \quad (28)$$

Odejmując stronami równanie (1) od (28) i dzieląc przez płaszczyznę kontaktu, a , otrzymamy zależność wyrażającą całkowitą zmianę swobodnej energii międzyfazowej rozpatrywanego układu w procesie zwilżania adhezyjnego, ΔG_A [1, 2]:

$$\Delta G_A = \frac{G_2 - G_1}{a} = -(\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}). \quad (29)$$

Zgodnie z definicją, wyrażenie w nawiasie przedstawia pracę adhezji cieczy do powierzchni ciała stałego, W_A . Stąd:

$$\Delta G_A = -W_A. \quad (30)$$

Analogicznie jak w przypadku współczynnika rozptywania i pracy zwilżania immersyjnego, pracę adhezji można przedstawić w funkcji swobodnej energii powierzchniowej cieczy i ciała stałego, lub składowych tej energii [4-16]:

$$W_A = 2\phi\sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}} \quad (31)$$

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} \quad (32)$$

$$W_A = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n}{\gamma_S^n + \gamma_L^n} \quad (33)$$

$$W_A = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} \quad (34)$$

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (35)$$

Równania od (32) do (35) mogą być stosowane jeśli $\gamma_{SV} \approx \gamma_S$. W przypadku hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych równania te można przedstawić w prostszej postaci:

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} \quad (36)$$

$$W_A = \frac{4\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} \quad (37)$$

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} \quad (38)$$

Należy podkreślić, że dla hydrofobowych ciał stałych równia (33) i (34) przyjmują tę samą postać (równ. (37)).

Jeśli dana ciecz tworzy kąt zwilżania na powierzchni ciała stałego większy od zera, wówczas biorąc pod uwagę równanie Younga i Dupre [1, 2, 21] otrzymamy:

$$W_A = \gamma_{LV} (\cos\theta + 1). \quad (39)$$

Z równania (39) wynika, że wzrost kąta zwilżania może, ale nie musi, powodować spadek zwilżania adhezyjnego. W przypadku gdy wzrost kąta zwilżania związany jest ze wzrostem napięcia międzyfazowego ciało stałe–ciecz, wówczas zaznacza się tendencja do zmniejszania adhezyjnego zwilżania, natomiast gdy wzrost kąta zwilżania wynika ze wzrostu napięcia powierzchniowego cieczy, obserwuje się jednoczesny wzrost tego typu zwilżania. Siła napędowa procesu zwilżania adhezyjnego jest zawsze dodatnia, a tylko dla 180° , które w praktyce są nieosiągalne, równa jest zero. Dla zerowego kąta zwilżania $W_A = W_C$.

Oczywiście jeśli $W_A > W_C$, wówczas zgodnie z rów. (13) współczynnik rozptywania się cieczy po powierzchni ciała stałego jest dodatni i w takim układzie obserwuje się spontaniczne całkowite rozptywanie się cieczy po tym ciele stałym. Natomiast gdy $W_A < W_C$, nie zachodzi spontaniczne całkowite zwilżanie ciała stałego przez daną ciecz.

2. KRYTYCZNE NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE ZWILŻANIA

Zisman i wsp. [22–27] wykazali, że dla szeregu homologicznego *n*-alkanów wartości kąta zwilżania na danym niskoenergetycznym ciele stałym maleją, natomiast wartości $\cos\theta$ rosną liniowo ze spadkiem napięcia powierzchniowego cieczy. Wartość napięcia powierzchniowego cieczy, dla której $\cos\theta = 1$ nazwano krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania, γ_C . Zatem dla $\gamma_{LV} = \gamma_C$ kąt zwilżania θ równa się zero. W przypadku cieczy nie należących do tego samego szeregu homologicznego, nie da się przedstawić zależności $\cos\theta$ od γ_{LV} za pomocą jednej linii prostej. Dla takich cieczy Zisman przedstawił $\cos\theta = f(\gamma_{LV})$ w postaci zbioru linii prostych równoległych tworzących pasmo o danej grubości i otrzymał szereg wartości γ_{LV} dla $\theta = 0$, mieszczących się w przedziale około 10 mN/m dla danego ciała stałego. Najmniejszą wartość γ_{LV} traktował jako krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania ciała stałego. Wynika stąd, że wartość γ_C dla danego ciała stałego zależy od rodzaju cieczy stosowanych do pomiarów kąta zwilżania na jego powierzchni.

W związku z tym Kitazaki i Hata [28, 29] proponują cztery różne typy γ_C : (a) – γ_C zismanowskie, (b) γ_C^A uzyskane z kątów dla niepolarnych cieczy (np. *n*-alkanów), (c) γ_C^B otrzymane z kątów dla polarnych cieczy, takich jak chlorowcopochodne, estry i (d) γ_C^C otrzymane z kątów dla cieczy, których napięcie powierzch-

niowe wynika również z oddziaływań wiązania wodorowego, takich jak: woda, gliceryna, formamid, glikol etylenowy itp. Należy podkreślić, że dla szeregu polimerów wyznaczone wartości γ_c^A , γ_c^B i γ_c^C przez Kitazaki i Hata [28, 29] z danych kąta zwilżania otrzymanych przez Zismana i wsp. [22–27] różnią się między sobą nawet o 11 mN/m.

Dann [30] mierząc kąty zwilżania dla wielu różnych serii cieczy, w tym dla wodnych roztworów etanolu na powierzchni dziewięciu polimerów, otrzymał prostoliniowe zależności $\cos\theta$ od γ_{LV} , na podstawie których określił krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania. Otrzymane przez niego wartości γ_c znacznie różniły się od tych określonych przez Zismana. Interesujące jest to, że Dann otrzymał prostoliniowe zależności pomiędzy θ i γ_{LV} nawet dla wodnych roztworów alkoholu etylowego, potwierdzając tym samym wniosek Bernetta i Zismana [23, 24], którzy twierdzą, że prostoliniową zależność otrzymuje się nawet w przypadku wodnych roztworów surfaktantów.

Bargeman i van Voorst Vader [31] w przeciwieństwie do Bernetta i Zismana [23, 24] wykazali, że istnieje prostoliniowa zależność, ale pomiędzy napięciem adhezyjnym ($\gamma_{LV} \cos\theta$) a napięciem powierzchniowym wodnych roztworów surfaktantów i że nachylenie linii dla niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych jest równe -1 . Obserwacje poczynione przez Bargemana i van Voorsta Vadera [31] zostały potwierdzone przez innych badaczy [2, 32–35], chociaż ekstrapolacja funkcji $\gamma_{LV} \cos\theta$ od γ_{LV} do wartości $\cos\theta = 1$ dawała inne wartości γ_c dla tych samych ciał stałych od przez nich uzyskanych.

3. ADSORPCJA SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNEJ NA GRANICACH FAZ WODA–POWIETRZE I CIAŁO STAŁE–WODA A ZWILŻANIE

Substancje powierzchniowo czynne, ze względu na amfifilową budowę ich cząsteczek, wykazują bardzo dużą tendencję do adsorpcji na różnych granicach faz i do tworzenia micel przy odpowiednim stężeniu w roztworze. Te dwie właściwości odróżniają je od innych substancji. Skutkiem procesów adsorpcji i micelowania jest obniżenie napięcia międzyfazowego ciecz–powietrze, ciało stałe–ciecz, ciecz–ciecz i ciało stałe–powietrze. Obniżenie napięcia międzyfazowego z kolei prowadzi do zmiany warunków zwilżania.

Woda, która jest najczęściej stosowaną cieczą zwilżającą, posiada wysokie napięcie powierzchniowe, 72,8 mN/m (w 293K), odzwierciedlające silne oddziaływania międzycząsteczkowe, nie rozplywa się spontanicznie po niskoenergetycznych hydrofobowych ciałach stałych. Dlatego dodatek substancji powierzchniowo czynnej do wody w celu obniżenia jej napięcia powierzchniowego, a tym samym napięcia międzyfazowego hydrofobowe ciało stałe–woda, jest konieczny aby mogła woda zwilżać hydrofobowe ciała stałe.

Ścisłą zależność pomiędzy adsorpcją substancji powierzchniowo czynnej na trzech granicach faz a zwilżaniem wyprowadziła Lucassen-Reynders [36]. Zależność ta, wynikająca z połączenia równania adsorpcji Gibbsa z równaniem Younga [1, 2], ma następującą postać:

$$\frac{d(\gamma_{LV} \cos \theta)}{d\gamma_{LV}} = \frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}}, \quad (40)$$

gdzie Γ_{LV} , Γ_{SV} i Γ_{SL} są to nadmiarowe stężenia substancji powierzchniowo czynnej odpowiednio na granicy faz: woda–gaz, ciało stałe–gaz i ciało stałe–woda. Przeprowadzone badania zwilżalności hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych przez wodne roztwory substancji powierzchniowo czynnych wykazały, że wpływ tych substancji na kąt zwilżania obrazuje prostoliniowa zależność pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym [31–35]. Zatem:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = a\gamma_{LV} + b, \quad (41)$$

gdzie a i b są to stałe charakterystyczne dla danego układu ciało stałe–wodny roztwór surfaktantu–powietrze (olej). Dla takich niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych jak politetrafluoroetylen i parafina, uzyskane wyniki z pomiarów kąta zwilżania dla wielu surfaktantów zarówno w układzie ciało stałe–kropla roztworu–powietrze jak i ciało stałe–kropla roztworu–olej wskazują, że stała a w równaniu (41) równa jest -1 [1, 31, 32, 34–37]. Dowodzi to, że $\frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} = 1$.

Z drugiej strony Bargeman i van Voorst Vader [31] oraz Pyter i wsp. [34] dowodzą, że w wyżej wymienionych układach $\Gamma_{SV} \approx 0$ i stąd $\frac{\Gamma_{SV}}{\Gamma_{LV}} \approx 1$. Zatem nadmiarowe

stężenie substancji powierzchniowo czynnej na granicy faz: niskoenergetyczne hydrofobowe ciało stałe–woda jest porównywalne z jej stężeniem na granicy faz woda–powietrze przy tym samym stężeniu równowagowym w fazie wodnej. Fakt ten potwierdzają badania adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej na granicy faz woda–powietrze i woda–olej (heptan) [1, 31, 34], które wskazują, że wielkość adsorpcji na tych granicach faz jest podobna.

Biorąc pod uwagę równość nadmiarowych stężeń substancji powierzchniowo czynnej na granicy faz niskoenergetyczne hydrofobowe ciało stałe–woda i woda–powietrze, równ. (41) można napisać w postaci:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -\gamma_{LV} + b, \quad (42)$$

z którego wynika, że całkowite zwilżanie ($\theta = 0^\circ$) niskoenergetycznego ciała stałego przez wodne roztwory surfaktantów zachodzi wówczas, gdy $\gamma_{LV} = \gamma_c = \frac{b}{2}$.

Bargeman i van Voorst Vader [31] określili stałą b dla parafiny, która równa jest 49,4, co oznacza, że aby miało miejsce całkowite zwilżanie parafiny przez wodny roztwór surfaktantu napięcie powierzchniowe musi być obniżone do około 25 mN/m. W przypadku teflonu, dla którego stała, b , równa jest 40,6, całkowite zwilżanie jego powierzchni zachodzi, gdy napięcie powierzchniowe roztworu surfaktantu osiągnie wartość około 20 mN/m. Przytoczone dane liczbowe wskazują, że roztwory wodne większości znanych surfaktantów nawet przy stężeniu przekraczającym krytyczne stężenie micelowania nie będą całkowicie zwilżały parafiny i teflonu [1]. Stąd wynika wniosek, że dla osiągnięcia całkowitego zwilżania tego typu ciał stałych należy raczej stosować roztwory mieszanin różnego typu surfaktantów lub surfaktantów i co-surfaktantów, w których daje się zauważyć synergetyczne działanie w procesie zwilżania.

Przeprowadzone przez Jańczuka i wsp. [32, 37] badania zwilżalności politetrafluoroetyleny przez wodne roztwory mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i heksadecylosulfonianu sodowego oraz mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i n -propanolu wykazały z jednej strony, że istnieje synergizm w przypadku tych mieszanin w procesie zwilżania, tj. kąt zwilżania dla mieszaniny przy odpowiednim składzie jest niższy aniżeli dla każdego pojedynczego składnika przy tym samym stężeniu, z drugiej strony wykazały, że stała, b , w prostoliniowej zależności napięcia adhezyjnego od napięcia powierzchniowego roztworów jest nieco wyższa od określonej przez Bargemana i van Voorsta Vedera [31]. Stała ta dla mieszaniny surfaktantów anionowych wynosi 46,7 [32] i nie wiele różni się od stałej dla mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i n -propanolu (47,4) [37].

Ekstrapolacja prostoliniowej zależności napięcia adhezyjnego od napięcia powierzchniowego do $\cos \theta = 1$ daje wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania, które wynoszą odpowiednio 23,35 i 23,7 mN/m dla wspomnianych wyżej mieszanin substancji powierzchniowo czynnych. Wartości te różnią się nie tylko od γ_c wyznaczonego przez Bargemana i van Voorsta Vedera [31] lecz również od krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania wyznaczonego z kątów zwilżania dla szeregu homologicznego węglowodorów alifatycznych [31,38] (19,94 mN/m) i od napięcia powierzchniowego politetrafluoroetyleny, obliczonego na podstawie kątów zwilżania alkanów z równania [38]:

$$\gamma_c \approx \gamma_c^d = \left[\frac{\gamma_c (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_c}} \right]^2 \quad (43)$$

które wynosi 20,24 mN/m.

Zatem zgodnie z sugestiami Jańczuka i wsp. [32,37], a w przeciwieństwie do Bernetta i Zismana [23, 26] nie można otrzymać takich samych wartości krytycznego napięcia powierzchniowego dla niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych z pomiarów kąta zwilżania dla czystych niepolarnych cieczy i wodnych roztworów surfaktantów lub ich mieszanin.

Na podstawie pomiarów kąta zwilżania dla wodnych roztworów etanolu na powierzchni politetrafluoroetyleny Dann [30] stwierdził, że na granicy faz: politetrafluoroetylen–woda występują słabe oddziaływania polarne, I_{SL}^p , które można określić z zależności [39]:

$$I_{SL}^p = \gamma_L (\cos \theta + 1) - 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}. \quad (44)$$

Podstawiając do równ. (44) wartości θ , γ_L^d , γ_L dla wody (112°, 21,8 mN/m, 72,8 mN/m) [40] i γ_S^d dla politetrafluoroetyleny (20,24 mN/m) [37, 38] otrzymujemy wartość I_{SL}^p równą 3,52 mN/m. Wartość ta jest zbliżona do różnicy pomiędzy wartościami krytycznego napięcia powierzchniowego, określonymi na podstawie kątów zwilżania zmierzonych odpowiednio dla roztworów mieszaniny surfaktantów anionowych i szeregu homologicznego węglowodorów alifatycznych. Z drugiej jednak strony jeśli płaszczyznę oddzielającą roztwór mieszaniny surfaktantów od politetrafluoroetyleny umieścimy na „czystej” jego powierzchni, to prawie jest niemożliwe aby poprzez granicę faz znaczącą rolę odgrywały oddziaływania polarne. Zatem nasuwa się pytanie: co jest przyczyną rozbieżności pomiędzy wartościami krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania, wyznaczonymi z kątów dla wodnych roztworów surfaktantów i alkanów?

Z badań przeprowadzonych przez Chibowskiego i wsp. [19] wynika, że w niektórych przypadkach nie można wykluczyć obecności filmu wodnego na powierzchni politetrafluoroetyleny (PTFE) w układzie PTFE–kropla wody–powietrze. Ponieważ napięcie powierzchniowe wody jest znacznie wyższe od napięcia powierzchniowego PTFE [37, 38, 40], zatem ciśnienie filmu wody przyjmuje wartość ujemną. Biorąc to pod uwagę, ciśnienie filmu wody, Π_e na powierzchni teflonu można określić z następującego równania [37]:

$$\Pi_e = \gamma_L (\cos \theta - \cos \theta_1), \quad (45)$$

gdzie θ jest to kąt zwilżania odpowiadający danej wartości Π_e a θ_1 kąt zwilżania odpowiadający $\Pi_e = 0$, który dla niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych można obliczyć z zależności [40]:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_S} \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L}. \quad (46)$$

Podstawiając do równania (46) kąt zwilżania dla wody zmierzony (112°) [32, 37] i obliczony z równania (40) dla $\gamma_w = 72,8$ mN/m [40], $\gamma_w^d = 21,8$ mN/m [40] i $\gamma_S = 20,24$ mN/m [37, 38], otrzymamy wartość $\Pi_e = 3,5$ mN/m, która jest zbliżona do różnicy pomiędzy wartościami γ_c określonymi z kątów zwilżania dla wodnych roztworów mieszaniny dwuskładnikowej surfaktantów anionowych i alkanów. Fakt ten z jednej strony potwierdza możliwość tworzenia się filmu wody na powierzchni

PTFE, z drugiej zaś wskazuje, że mogą występować różnice w zwilżalności niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych „suchych” i „mokrych”. Zatem zwilżalność hydrofobowych ciał stałych przez wodne roztwory surfaktantów zależy nie tylko od napięcia powierzchniowego wody i międzyfazowego PTFE–woda, ale również od ciśnienia filmu wody powstałego na powierzchni PTFE.

Przeprowadzone badania zwilżalności PTFE zarówno przez roztwory mieszaniny dwu surfaktantów anionowych, jak również mieszaniny surfaktantu anionowego i alkoholu [32, 37] wykazały, że w obu przypadkach wartość ciśnienia filmu wody jest do siebie zbliżona i nie zależy od stężenia mieszaniny, szczególnie w zakresie niskich stężeń. Stąd wynika wniosek, że wartości kąta zwilżania zależą wprawdzie od ciśnienia filmu wody, ale ich zmiany w funkcji stężenia substancji powierzchniowo czynnych zależą tylko od zmian napięcia międzyfazowego woda–powietrze i PTFE–woda spowodowanych adsorpcją substancji powierzchniowo czynnych na tych granicach faz oraz ich micelizacją w fazie wodnej.

Zmiany napięcia powierzchniowego wody pod wpływem adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej można łatwo określić poprzez bezpośrednie jego pomiary, natomiast zmiany napięcia międzyfazowego hydrofobowe ciało stałe–woda można obliczyć z równania Younga, jeśli znamy kąt zwilżania, napięcie powierzchniowe ciała stałego i ciśnienie filmu wody. Jednakże, taka procedura określania napięcia międzyfazowego w obecności substancji powierzchniowo czynnych nie pozwala na przewidywanie zwilżalności danego niskoenergetycznego hydrofobowego ciała stałego. Przewidywanie kąta zwilżania w układzie: hydrofobowe ciało stałe–kropla roztworu substancji powierzchniowo czynnej–powietrze będzie możliwe, jeśli potrafimy niezależną od kąta zwilżania metodą określić zmiany napięcia międzyfazowego ciała stałe–woda pod wpływem substancji powierzchniowo czynnej.

Jańczuk i wsp. [37] zaproponowali ostatnio dwa niezależne sposoby określania zmian napięcia międzyfazowego PTFE–woda w funkcji stężenia mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu. Pierwszy sposób polegał na zastosowaniu zmodyfikowanego równania Szyszkowskiego:

$$\gamma_{SL,0} - \gamma_{SL} = b \ln(1 + aC) \quad (47)$$

($\gamma_{SL,0}$ – napięcie międzyfazowe roztworu mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu przy stężeniu propanolu równym zero i C – stężenie roztworu tej mieszaniny) do obliczania napięcia międzyfazowego PTFE–wodny roztwór mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu, w którym stałe a i b określone zostały na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu. Pierwszy sposób ma jednak, jak na razie, ograniczone zastosowanie. Drugi sposób określania napięcia międzyfazowego PTFE–wodny roztwór mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu wydaje się mieć szersze zastosowanie do innych układów. Sposób ten oparty jest na równaniu Fowkesa [40]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} \quad (48)$$

Dla hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych $\gamma_{sv} \approx \gamma_S^d$ a składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego roztworów substancji powierzchniowo czynnych, γ_L^d niewiele się zmienia w funkcji ich stężenia ponieważ składowa napięcia powierzchniowego wody niewiele różni się od napięcia powierzchniowego grupy hydrofobowej surfaktantów lub co-surfaktantów [41–44]. Zatem biorąc to pod uwagę i przyjmując, że napięcie powierzchniowe PTFE równa się 20, 24 mN/m [37, 38], Jańczuk i wsp. [37] zaproponowali następujące wyrażenie do obliczania napięcia międzyfazowego PTFE–wodny roztwór mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L - 21,77. \quad (49)$$

Podstawiając równanie (49) do równania Younga otrzymamy zależność:

$$\gamma_{sv} - \gamma_L + 21,77 = \gamma_{SL} = \gamma_L \cos\theta, \quad (50)$$

która pozwala na przewidywanie zwilżalności PTFE przez wodne roztwory mieszaniny dodecylosiarczanu sodowego i propanolu na podstawie napięcia powierzchniowego tych roztworów, ciśnienia filmu wody i napięcia powierzchniowego PTFE. Równanie (50) można z powodzeniem zastosować i do innych układów obejmujących hydrofobowe ciała stałe, oczywiście wówczas stała w tym równaniu (21,77) będzie nieco inna. W zakresie niskich stężeń substancji powierzchniowo czynnych lub ich mieszanin stała ta może być równa w przybliżeniu 21,8 mN/m.

Z równań (49) i (50) wynika, że zmiany zwilżalności hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych pod wpływem dodatku substancji powierzchniowo czynnych do wody wynikają przede wszystkim ze spadku niedispersyjnych oddziaływań między cząsteczkami wody [37]. Nie zawsze dodatek do wody substancji powierzchniowo czynnej powoduje wzrost jej zdolności zwilżającej. W przypadku porowatej powierzchni ciała stałego ważną rolę w jej zwilżaniu odgrywa ciśnienie kapilarne, ΔP , które spełnia równanie [1, 2]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r} = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{SL})}{r}, \quad (51)$$

gdzie r jest to promień kapilary. Jeśli pory potraktujemy jako zbiór kapilar o promieniu r , to wówczas dla $\theta > 0$, zgodnie z równaniem (51), dodatek substancji powierzchniowo czynnej do wody zwiększa lub zmniejsza względnie nie zmienia ciśnienia kapilarnego. Zależy to, przy stałym γ_{sv} , od kierunku zmian γ_{SL} pod wpływem substancji powierzchniowo czynnej. Natomiast gdy $\theta = 0$ wtedy:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r}. \quad (52)$$

W takim przypadku wzrost stężenia substancji powierzchniowo czynnej powodującej spadek napięcia powierzchniowego roztworu powoduje spadek ciśnienia kapilarnego, a tym samym zdolności wnikania cieczy do porów, co jest równoznaczne z obniżaniem się zdolności zwilżającej wodnego roztworu tej substancji.

Podsumowując, przedstawione wyżej rozważania można stwierdzić, że zwilżalność hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych przez wodne roztwory substancji powierzchniowo czynnej zależy: z jednej strony od wielkości adsorpcji i orientacji cząsteczek tej substancji na granicach faz woda–powietrze i ciało stałe–woda, z drugiej zaś od wielkości, kształtu porów lub pęknięć na powierzchni ciała stałego. Nasuwa się również wniosek, że całkowite spontaniczne zwilżanie hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych można osiągnąć poprzez dodatek raczej mieszaniny anizeli pojedynczych substancji powierzchniowo czynnych. Innymi słowy, tylko nieznaczne pojedyncze substancje powierzchniowo czynne są w stanie obniżyć napięcie powierzchniowe wody poniżej wartości, równej krytycznemu napięciu powierzchniowemu zwilżania danego hydrofobowego niskoenergetycznego ciała stałego.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J.M. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience, New York, 1989, Chap. 6.
- [2] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York 1991.
- [3] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 301.
- [4] L.A. Girifalco, R.J. Good, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 904.
- [5] R.J. Good, L.A. Girifalco, *ibid.*, 1960, **64**, 561.
- [6] R.J. Good, E. Elbing, *Ind. Eng. Chem.*, 1970, **62**, 54.
- [7] F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 382.
- [8] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1969, **13**, 1741.
- [9] D.H. Kaelble, C. Uy, *J. Adhesion*, 1970, **2**, 50.
- [10] D.H. Kaelble, *ibid.*, 1970, **2**, 66.
- [11] S. Wu, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 632.
- [12] S. Wu, *J. Macromol. Sci. – Revs. Macromol. Chem.*, 1974, **C10/1**, 1.
- [13] S. Wu, [w:] *Polymer Blends*, Vol. 1, Eds: D.R. Paul, S. Neumann, Academic Press, New York 1961.
- [14] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, **111**, 378.
- [15] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 927.
- [16] R.J. Good, C.J. van Oss, [w:] *Modern Approach to Wettability: Theory and Applications*, Eds. M.E. Schrader, G. Loeb, Plenum Press, New York 1991, s. 1.
- [17] E. Chibowski, L. Hołysz, *Langmuir*, 1992, **8**, 710.
- [18] L. Hołysz, E. Chibowski, *Langmuir*, 1992, **8**, 717.
- [19] E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, **103**, 149.
- [20] E. Chibowski, A. Ontiveros-Ortega, R. Perea-Carpio, *J. Adhesion, Sci. Technol.*, 2002, **16**, 1367.
- [21] A. Dupré, *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Paris 1869.
- [22] W.A. Zisman, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, [w:] *Advances in Chemistry Series*, Vol. 43, American Chemical Society, Washington, DC, 1964.
- [23] M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1241.
- [24] M.K. Bernett, W.A. Zisman, *ibid.*, 1959, **63**, 1911.

- [25] H.W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, 1950, **5**, 514.
- [26] H.W. Fox, W.A. Zisman, *ibid.*, 1952, **7**, 109.
- [27] H.W. Fox, W.A. Zisman, *ibid.*, 1952, **7**, 428.
- [28] Y. Kitzazaki, T. Hata, *J. Adhesion*, 1972, **4**, 123.
- [29] Y. Kitzazaki, T. Hata, *Recent Advances in Adhesion*, Ed. L.H. Lee, Gordon and Breach, New York, 1973.
- [30] J.R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, **32**, 302.
- [31] D. Bargeman, F. van Voorst Vader, *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, **42**, 467.
- [32] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **68**, 200.
- [33] A.J.S. Zhou, M. Dupeyrat, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **127**, 189.
- [34] R.A. Pyter, G. Zografi, J. Murkerjee, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, **89**, 144.
- [35] C.S. Gau, G. Zografi, *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, **140**, 1.
- [36] F.H. Lucassen-Reynders, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 1777.
- [37] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, 2005, **281**, 465.
- [38] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 1093.
- [39] J.R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, **32**, 321.
- [40] F.M. Fowkes, *Ind. Chem.*, 1964, **56/12**, 40.
- [41] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, W. Wójcik, *Colloid Surf.*, 1989, **36**, 391.
- [42] B. Jańczuk, W. Wójcik, A. Zdziennicka, M.L. Gonzalez-Martin, J.M. Bruque, *Wiad. Chem.*, 200, **54**, 9.
- [43] B. Jańczuk, J.A. Mendez-Sierra, M.L. Gonzalez-Martin, J.M. Bruque, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **184**, 607.
- [44] B. Jańczuk, J.A. Mendez-Sierra, M.L. Gonzalez-Martin, J.M. Bruque, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **192**, 408.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 listopada 2004

OTRZYMYWANIE *cis*-JASMONU

PREPARATION OF *cis*-JASMONE

Anna Pawełczyk, Lucjusz Zaprutko

*Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny
Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

Wstęp

1. Otrzymywanie *cis*-jasmonu ze źródeł naturalnych
2. Metody syntezy *cis*-jasmonu
 - 2.1. Metody wykorzystujące pochodne furanu
 - 2.2. Metody wykorzystujące inne układy cykliczne
 - 2.3. Metody wykorzystujące 1,4-diketony
 - 2.4. Inne metody

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Lucjusz Zaprutko prof. nadzw. Akademii Medycznej im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, studia ukończył w roku 1978 na Wydziale Farmaceutycznym tejże Akademii. Pracę doktorską z zakresu syntezy pochodnych nitroimidazolu wykonał w Zakładzie Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, obronił ją w roku 1982 na Poznańskiej AM. Od tego czasu pracuje w Zakładzie Chemii Organicznej. W roku 1999 uzyskał stopień doktora habilitowanego na podstawie pracy dotyczącej otrzymywania syntetycznych pochodnych kwasu oleanolowego. Od roku 2000 kieruje Katedrą i Zakładem Chemii Organicznej na Wydziale Farmaceutycznym AM w Poznaniu.

Zainteresowania naukowe koncentruje na otrzymywaniu syntetycznych, heterocyklicznych analogów pochodnych związków naturalnych.

Mgr inż. Anna Pawełczyk ukończyła studia na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Od 2002 roku jest słuchaczką Studium Doktoranckiego na Wydziale Farmaceutycznym Akademii Medycznej w Poznaniu. Przygotowuje pracę doktorską na temat zastosowania promieniowania mikrofalowego w syntezie pięciocłonowych heterocyklicznych analogów związków naturalnych.

ABSTRACT

The „jasmine chemistry” started in 1899 [6]. *cis*-Jasmone, a naturally occurring derivative of cyclopentenone is an important constituent of the essential oil of the jasmine flowers. It occurs in jasmine oil at the amount of 2–3%. *cis*-Jasmone can be obtained from fresh flowers by means of time-consuming and laborious extraction process, known as enfleurage [8, 9] and that is why it has been the object of number synthetic efforts.

3-Methyl-2-(2-*cis*-penten-1-yl)-2-cyclopenten-1-one is a chemical name of *cis*-jasmone. From a structural point of view it is a relatively simple compound which has been synthesized many times via many different pathways. Since pioneering works of Treff and Werner [4] (Scheme 1) and then Hunsdiecker [17] (Scheme 2) efforts to develop efficient syntheses of this compound have been developed to find more economical procedure. Commercial synthesis of jasmone is based on the alkylation reaction of 3-methyl-2-cyclopentene-1-one using *cis*-pentenyl chloride in the presence of PTC catalyst (Scheme 9) [9, 29, 30]. Because of the difficulty with its manufacturing, the price is still relatively high.

The present short review describes methods of *cis*-jasmone preparation. Very interesting and economical group of methods seems to be the group that involves furan derivatives such as furfural, 2-methylfuran, furfuryl alcohol. The major disadvantage of this route are rather vigorous hydrolytic conditions that are necessary for opening the furan ring, which sometimes leads to undesired changes in the molecule (Schemes 2–12). Other cyclic compounds, cyclopentadiene for example, can also be used to conduct synthesis of *cis*-jasmone (Schemes 14–17). The most common and successful method to obtain correctly 2,3-disubstituted cyclopentenone is based on the preliminary preparation of unsymmetrically substituted 1,4-diketones. These useful intermediates are subsequently cyclized under basic conditions to jasmone (Schemes 18–36). Synthetic ways connecting furan derivatives and cyclization of 1,4-diketones were firstly indicated in 1942 by Hunsdiecker [17], who carried out a complete synthesis of jasmone from 5-methylfuralaldehyde (Scheme 2). Syntheses of jasmone have been reported by many authors but most of those routes are either too lengthy or involve expensive chemicals. This molecule is still a popular synthetic goal and the wealth of different new methods has been published.

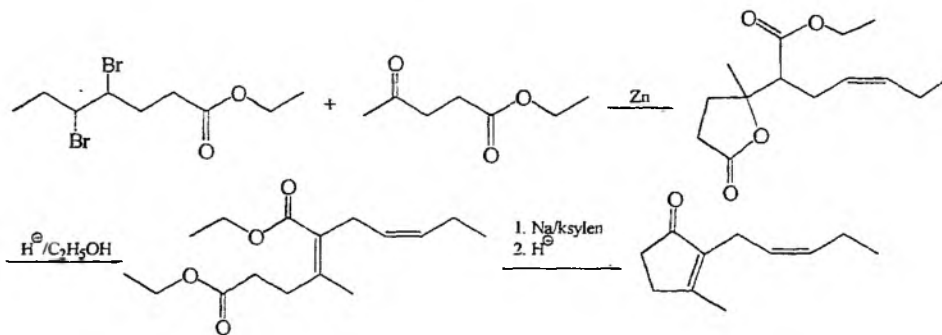
Keywords: jasmine, *cis*-jasmone, fragrance substance, furan derivatives, 1,4-diketones

Słowa kluczowe: jaśmin, *cis*-jasmon, substancja zapachowa, pochodne furanu, 1,4-diketony

WSTĘP

Jasmonoidy stanowią relatywnie wąską, ale bardzo ważną grupę związków znajdujących liczne zastosowania w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym. Ketonowe składniki tej grupy powstają w roślinach, w wyniku biosyntezy, z nienasyconych kwasów tłuszczowych, prawdopodobnie na podobnej drodze jak prostaglandyny w organizmach wyższych. Ważnym reprezentantem tej grupy jest 3-metylo-2-(2-*cis*-penten-1-ylo)-2-cyklopenten-1-on, popularnie zwany *cis*-jasmonem. Obok *cis*-jasmonu, w grupie tej duże znaczenie ma kwas jasmonowy, a szczególnie jego estry. Przeglądu dotyczącego metod otrzymywania tychże związków w 1974 roku dokonał T.-L. Ho [1]. Jasmonoidy, poza faktem, że posiadają charakterystyczny, piękny zapach, pełnią w roślinach kluczową rolę jako fitohormony. Warunkują one kontakt z otoczeniem, wytwarzają barierę ochronną przed insektami, odpowiadają za wiele procesów zachodzących w organizmach roślinnych (m.in. za produkcję enzymów roślinnych i stymulację procesów biosyntetycznych), działają jako przekaźniki sygnałów w odpowiedzi komórkowej, są regulatorami ważnych funkcji biologicznych, między innymi procesów wzrostu [2, 3].

Chociaż struktura *cis*-jasmonu jest stosunkowo nieskomplikowana, to jego synteza nie zawsze jest prosta. Treff i Werner [4, 5] w roku 1933 po raz pierwszy zsyntezowali *cis*-jasmon wychodząc z estru kwasu 4,5-dibromoheptanowego i estru kwasu lewulinowego. Otrzymany przejściowo lakton, nienasycony w łańcuchu bocznym, przeprowadzili w odpowiedni diester, by następnie poddać go cyklizacji Dieckmanna (Schemat 1). Crombie i Harper [6], po blisko 20 latach, zoptymalizowali tę syntezę, istotnie podwyższając jej wydajność.



Schemat 1

Od tego czasu rozpoczęły się intensywne poszukiwania nowych sposobów otrzymywania *cis*-jasmonu. W literaturze pojawiły się opisy wielu nowych metod jego syntezy.

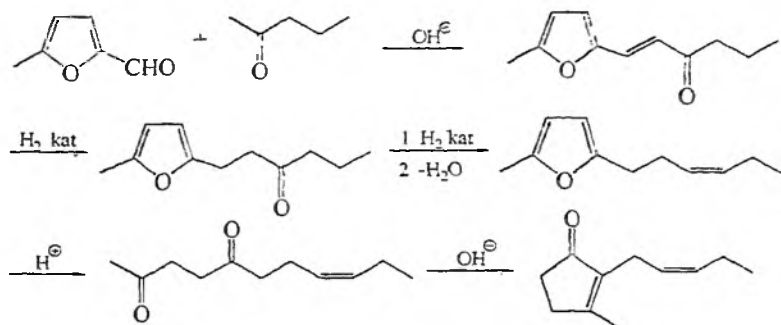
1. OTRZYMYWANIE *cis*-JASMONU ZE ŹRÓDEŁ NATURALNYCH

cis-Jasmon został odkryty w 1899 roku [7] jako składnik olejku otrzymanego z kwiatów krzewu *Jasminum grandiflorum* z rodziny oliwkowatych (*Oleaceae*). Roślina ta występuje w tropikalnych rejonach Azji, Afryki i Australii a uprawiana jest również w Europie. Zawartość *cis*-jasmonu w olejku uzyskanym z jaśminu wynosi maksymalnie 3%. Nieco później stwierdzono obecność tego związku m.in. w olejkach z kwiatów żonkila i pomarańczy oraz z liści różnych gatunków mięty, herbaty i skórki cytrynowej [8, 9]. Obecność *cis*-jasmonu stwierdzono również w substancjach feromonowych pewnych gatunków motyli [3]. Naturalny jasmon posiada długotrwałą, intensywną woń. Jego zapach określany jest jako kwiatowy, bardzo ciepły, narkotyczny, zmysłowy i ostry. W przeszłości jego zastosowanie było ograniczone z powodu trudnej dostępności i wysokiego kosztu pozyskania. Olejek jaśminowy otrzymuje się w wyniku długotrwałej i pracochłonnej ekstrakcji świeżo zerwanych kwiatów. Najbardziej popularną metodą ekstrakcji, stosowaną dla jaśminu, jest metoda *enfleurage* polegająca na wykorzystaniu tłuszczów stałych do absorpcji lotnych, zapachowych składników zawartych w ręcznie zbieranych kwiatach. Tłuszcze nasycone substancjami zapachowymi poddawane są ekstrakcji alkoholem. Z otrzymanego ekstraktu, po odparowaniu rozpuszczalnika, otrzymuje się tzw. absolut jaśminowy. Stosowana może być również ekstrakcja za pomocą rozpuszczalników organicznych [9, 10, 11]. 1 Kilogram olejku otrzymuje się z około 5 milionów sztuk świeżo zerwanych kwiatów jaśminu, co sprawia, że jego cena jest szczególnie wysoka [12]. Olejek jaśminowy jest cennym składnikiem stosowanym w wielu kompozycjach zapachowych [13, 14].

2. METODY SYNTEZY *cis*-JASMONU

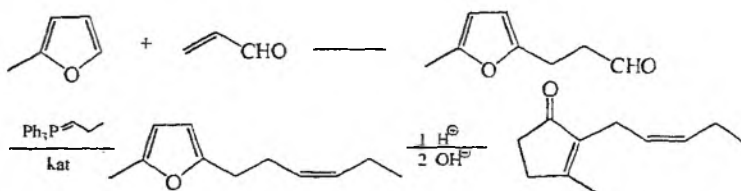
2.1. METODY WYKORZYSTUJĄCE POCHODNE FURANU

Spośród wielu sposobów otrzymywania *cis*-jasmonu jedną z najbardziej popularnych metod stanowi grupa syntez wykorzystujących następujące pochodne furanu: alkohol furfurylowy, furfural i 2-metylofuran [15, 16]. Metoda ta, po raz pierwszy została zastosowana przez Hunsdieckera [17], który otrzymał *cis*-jasmon w wyniku cyklizacji *cis*-8-undecen-2,5-dionu, powstającego z 5-metylofurfuralu i 2-pentanonu (Schemat 2). Przejściowy γ -dwuketon tworzy się w wyniku otwarcia pierścienia furanowego w środowisku kwasowym a następnie ulega cyklizacji w warunkach zasadowych, co prowadzi do powstania układu cyklopentenonu. Obecnie metoda ta ma znaczenie tylko historyczne, ponieważ wydajność końcowego produktu wynosi zaledwie 30%.



Schemat 2

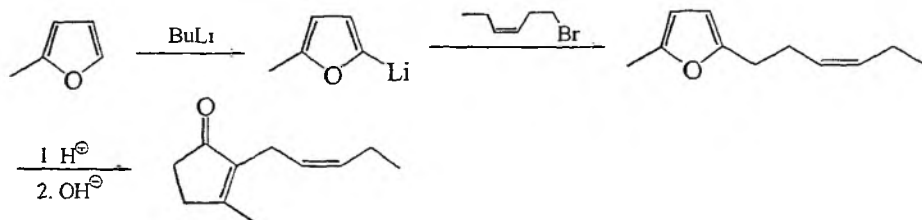
Zefirov i wsp. [18], w wyniku reakcji 2-metylofuranu z akroleiną otrzymali aldehyd 3-(5-metylofurylo)propionowy. Ulega on przekształceniu w reakcji Wittiga z ylidem propyildenotrifenylofosforowym w 5-metylo-2-(3-heksenylo)furan, który poddany kwasowej hydrolizie do 1,4-diketonu a następnie zasadowej cyklizacji, tworzy *cis*-jasmon, w sposób analogiczny jak w reakcji Hunsdieckera (Schemat 3).



Schemat 3

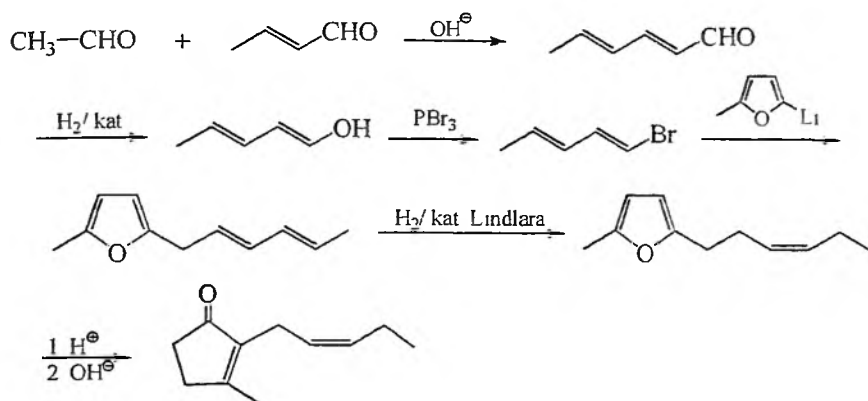
Wadą tej metody jest, że otrzymuje się mieszaninę izomerów *cis* i *trans*. Ich wzajemna proporcja uzależniona jest od warunków prowadzenia reakcji Wittiga. Powstawanie *cis*-olefin uwarunkowane jest brakiem nieorganicznych jonów w środowisku reakcji, które powstają na etapie tworzenia ylidu fosforowego. Prace Crombiego [19], zmierzające w tym kierunku, pozwoliły znacznie zredukować zawartość izomeru *trans*, który charakteryzuje się gorszymi właściwościami zapachowymi i zwykle jest niepożądany w kompozycjach zapachowych.

Büchi i Wüest [20], w wyniku reakcji alkilowania metylofuranu bromkiem *cis*-heksenylo otrzymali 5-metylo-2-(*cis*-3-heksenylo)-furan, który przekształcili, w znany sposób, w *cis*-jasmon (Schemat 4).



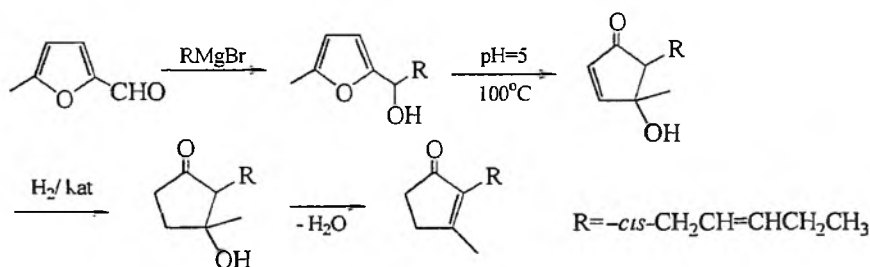
Schemat 4

Furuchata [21] zaproponował natomiast otrzymanie kluczowego heksenylofuranu w sposób przedstawiony na Schemacie 5.



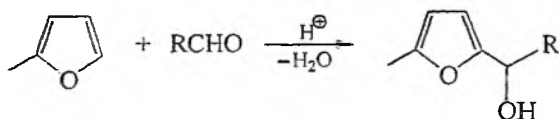
Schemat 5

Jednym z ważniejszych substratów do syntezy jasmonu jest 5-metylofurfural, który w reakcji Grignarda z odpowiednim halogenkiem alkylmagnezowym tworzy drugorzędowy, α -podstawiony alkohol furylowy. Ten z kolei, pod wpływem łagodnych kwasów i temperatury ulega przegrupowaniu do układu podstawionego cyklopentenonu [22, 23] (Schemat 6).



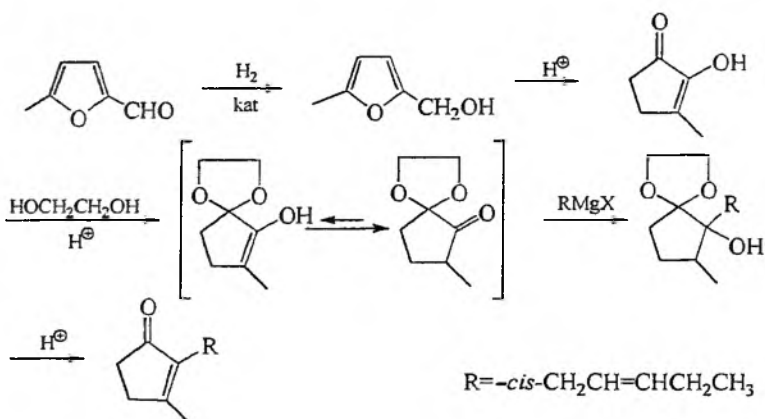
Schemat 6

Przegrupowanie takie może być prowadzone w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego PTC w lekko kwaśnym środowisku, co pozwala wyeliminować niewygodną katalityczną hydrogenację [24]. Z procesu można całkowicie wykluczyć także reakcję Grignarda stosując kondensację metylofuranu z nadmiarem odpowiedniego alifatycznego aldehydu, co prowadzi do otrzymania wcześniej wymienianego furylokarbinolu [25] (Schemat 7).



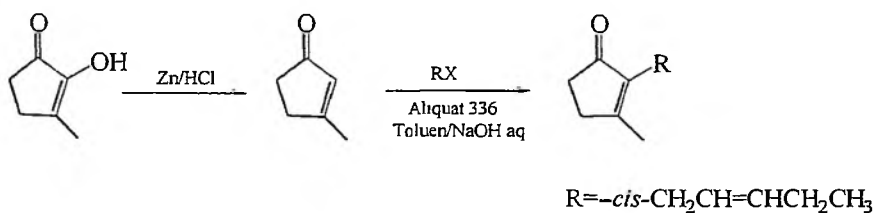
Schemat 7

Inna metoda opiera się na redukcji 5-metylofurfuralu do odpowiedniego alkoholu a następnie przegrupowaniu i alkilowaniu otrzymanego metylocyklopentenu [26, 27, 28] (Schemat 8).



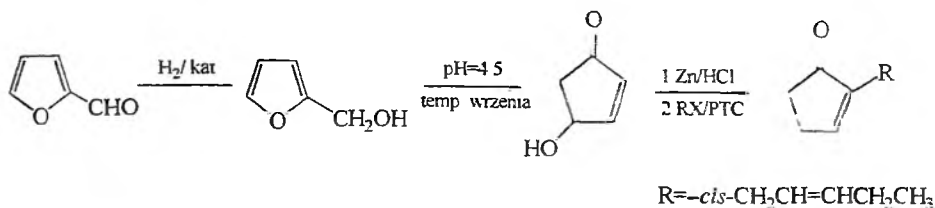
Schemat 8

Alkylowanie takie, można także prowadzić w warunkach PTC [29, 30] (Schemat 9).



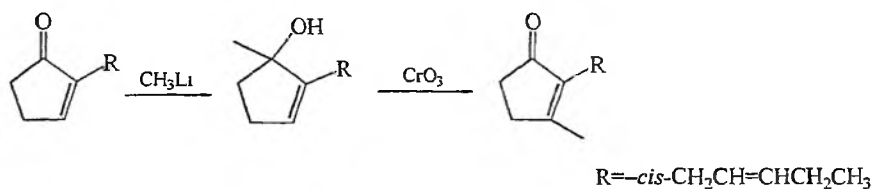
Schemat 9

Alkilocyklopentenon można także otrzymywać redukując furfural do alkoholu furfurylowego i postępując dalej w analogiczny sposób [31] (Schemat 10).



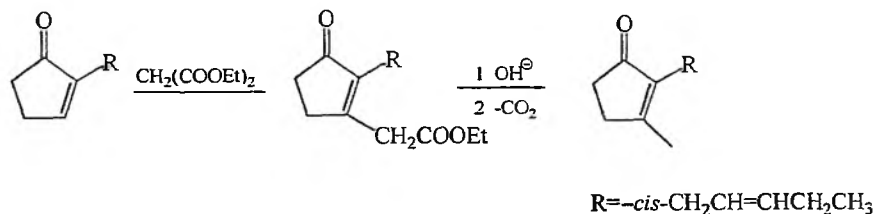
Schemat 10

Otrzymany 2-alkilo-cyko-2-pentenon w wyniku alkilowania przy użyciu metylolitu i kolejnego utlenienia otrzymanego alkoholu za pomocą trójtlenku chromu prowadzi do jasmonu [32] (Schemat 11).



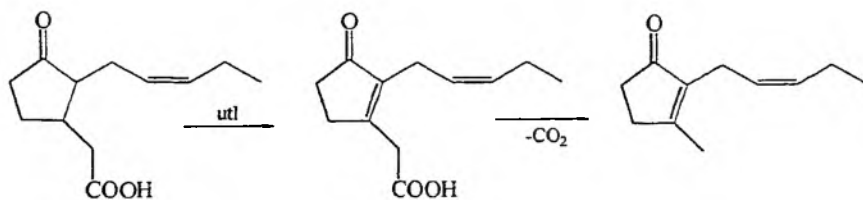
Schemat 11

2-Alkilo-cyko-2-pentenon można także przekształcić w ester kwasu jasmonowego, który w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji tworzy jasmon [33, 34] (Schemat 12).



Schemat 12

W warunkach naturalnych *cis*-jasmon powstaje z kwasu jasmonowego na drodze biosyntezy, polegającej na utleniającej degradacji, połączonej z dekarboksylacją [3] (Schemat 13).



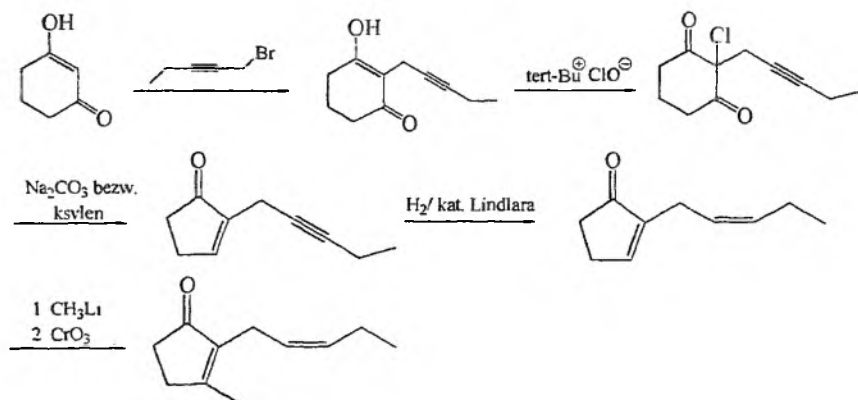
Schemat 13

2.2. METODY WYKORZYSTUJĄCE INNE UKŁADY CYKLICZNE

Reakcja litowania furanu a następnie alkilowanie i hydroliza jest jedną z ciekawszych metod otrzymywania jasmonów, jednakże wadą tej metody są raczej drastyczne warunki hydrolizy, niezbędne do otwarcia pierścienia furanowego, które często powodują zmiany w łańcuchu bocznym.

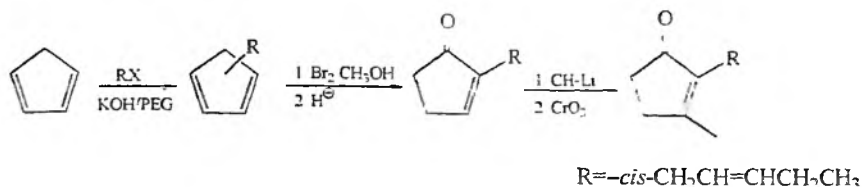
W syntezie alkilocyklopentanonów oprócz furanu i jego pochodnych wykorzystywane są także inne układy cykliczne.

Büchi i Egger [35] rozpoczynają proces otrzymywania monopodstawionego cyklopentenonu od kondensacji cykloheksan-1,3-dionu z 1-bromo-2-pentynem. Produkt powyższej reakcji poddawany jest chlorowaniu za pomocą chloranu (I) *tert*-butyłu a następnie termicznej dekarbonylacji i odszczepieniu chlorowodoru w obecności węglaanu sodu, co prowadzi do monopodstawionego cyklopentenonu. Ten ostatni, w wyniku przedstawionego na Schemacie 11 alkilowania i utleniania, tworzy *cis*-jasmon (Schemat 14).



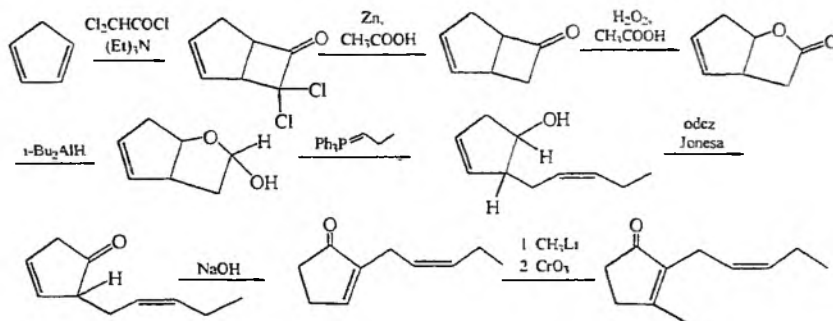
Schemat 14

Kolejnym układem cyklicznym wykorzystywanym do syntezy jasmonu są pochodne cyklopentadienu. Ich zastosowanie w krótkiej, trzyetapowej reakcji zaproponował zespół chiński [32], według którego podstawiony cyklopentadien otrzymywany jest w wyniku alkilowania jego soli potasowej w warunkach PTC. Produkt jest mieszaniną 1- i 2-podstawionych izomerów. Kolejne utlenienie bromem w roztworze metanolewym a następnie hydroliza prowadzą do otrzymania alkilocyklopentenonu. Metylowanie metylolitem oraz dalsze utlenienie powstałego alkoholu za pomocą trójtlenku chromu, to reakcja wcześniej już wykorzystywana przez wielu autorów (Schemat 15).



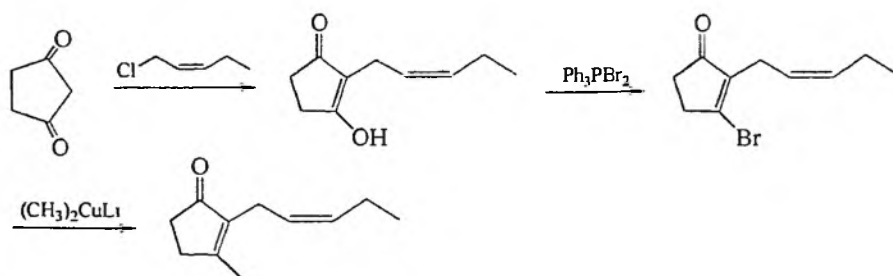
Schemat 15

Wcześniej, bo już w latach 70., syntezę opartą na cyklopentadienie opisał Grieco [36]. Był to siedmioetapowy proces zachodzący poprzez bicykliczny keton oraz bicykliczny lakton poddawany redukcji za pomocą wodoru diizobutyloglinu do odpowiedniego hemiacetalu. Wiązanie podwójne obecne w *cis*-jasmonie, wprowadzono w reakcji Wittiga tego hemiacetalu z ylidem propylideno(trifenylo)fosforowym. Następnie, po utlenieniu i izomeryzacji w środowisku zasadowym, przeprowadzono alkirowanie metylolem a powstały alkohol utleniono za pomocą CrO_3 , otrzymując *cis*-jasmon (Schemat 16).



Schemat 16

Piers i wsp. [37] w celu otrzymania *cis*-jasmonu, alkirowali 1,3-cyklopentadion za pomocą 1-chloro-*cis*-2-pentenu a otrzymany produkt poddali działaniu dwubromku trifenylofosforyny uzyskując α -podstawiony β -bromoenon, który w wyniku reakcji ze związkiem lito-miedziowym tworzył *cis*-jasmon (Schemat 17).

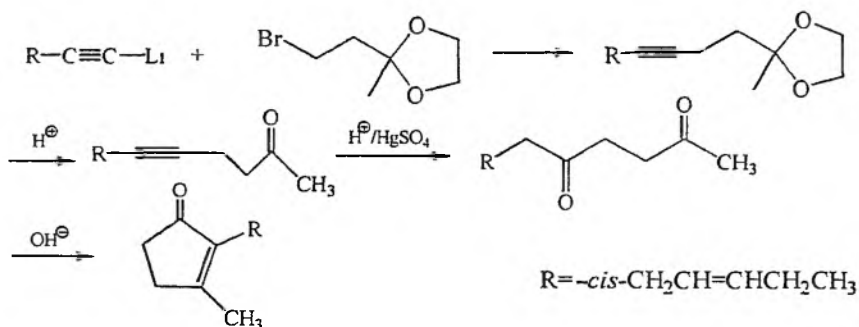


Schemat 17

Również Lis i wsp. [38] wykorzystali do syntezy *cis*-jasmonu 1,3-cyklopentadion. Opisana przez nich metoda wykorzystuje regio- i stereoselektywne alkilowanie eteru izobutylowego enolowej formy 1,3-cyklopentadionu, a następnie redukcję i izomeryzację powstałego dwupodstawionego enonu do formy uprzywilejowanej termodynamicznie, z której otrzymali *cis*-jasmon na drodze *cis*-hydrogenacji.

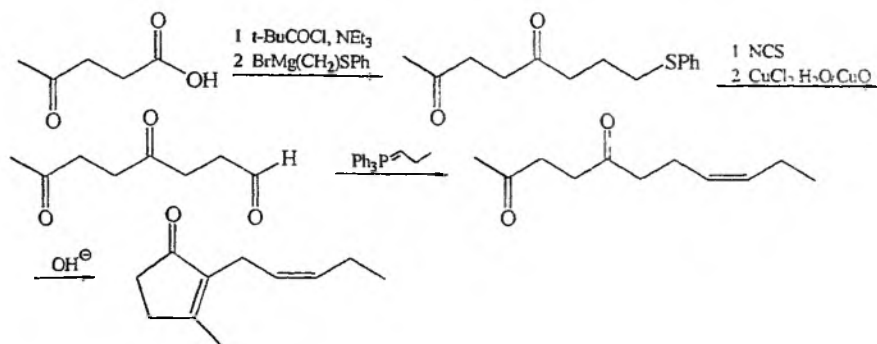
2.3. METODY WYKORZYSTUJĄCE 1,4-DIKETONY

Szeroko opisanym sposobem syntezy *cis*-jasmonu jest cyklizacja podstawionych 1,4-dwuketonów w środowisku zasadowym. W licznych doniesieniach literaturowych przedstawiane są wyniki badań nad nowymi, bardziej ekonomicznymi metodami otrzymywania takich dwuketonów, jako prekursorów *cis*-jasmonu. Jako pierwszy, metodę taką zastosował Hunsdiecker [17] używając jako substratu 2-metylofuranu (Schemat 2). Stork i Borch [39, 5] jako pierwsi zaproponowali bezpośrednią syntezę podstawionego cyklopentenonu z nienasyconym łańcuchem, który powstaje w wyniku cyklizacji odpowiednio rozbudowanego 1,4-dwuketonu. Opracowana przez nich, efektywna synteza 1,4-dwuketonów opiera się na reakcji alkinolitu i bromoketalu (Schemat 18).



Schemat 18

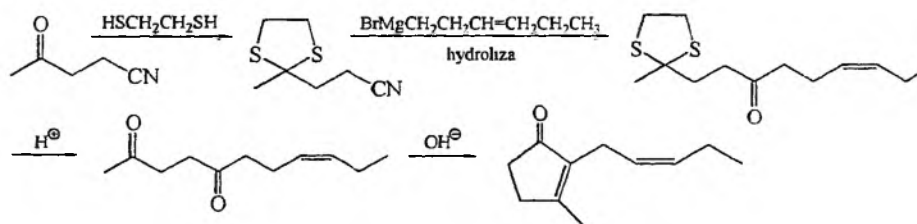
Jasmon może być także otrzymany z acyklicznego kwasu lewulinowego, który poprzez przejściowe stadium dwuketosulfidu, dalej przekształcany jest w dwuketoaldehyd na drodze utleniania *N*-chlorosukcynimidem, a następnie poddawany chemoselektywnej reakcji Wittiga w celu otrzymania nienasyconego diketonu. Związek taki w klasycznych warunkach reakcji Hunsdieckera (cyklizacja 1,4-dwuketonu w środowisku zasadowym) tworzy *cis*-jasmon [40] (Schemat 19).



Schemat 19

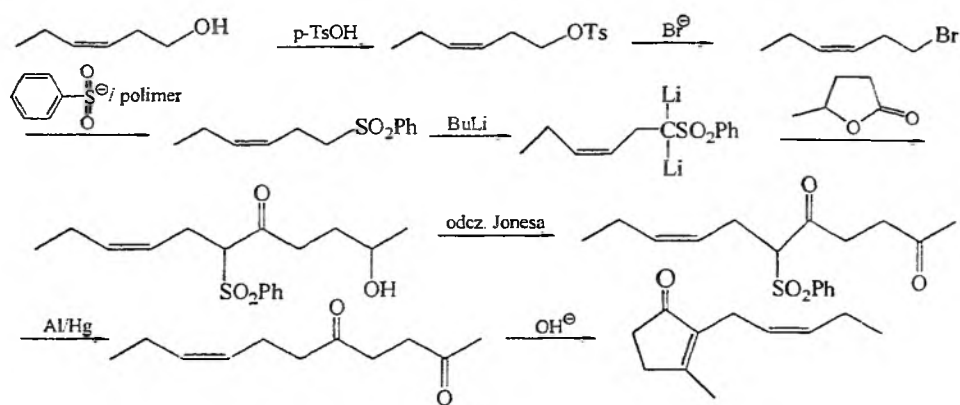
Również Bulat i Liu [41] przekształcili kwas lewulinowy, poprzez jego ketaloester i ketaloalkohol w ketaloaldehyd, tworzący w reakcji Grignarada odpowiedni drugorzędowy alkohol, który po utlenieniu i deketalizacji prowadzi do dwukarbonylowego prekursora *cis*-jasmonu.

Synteza prowadzona z wykorzystaniem nitrilu kwasu lewulinowego jako pierwotnego substratu [42] również pozwala otrzymać jasmon w następującym cyklu reakcji (Schemat 20).



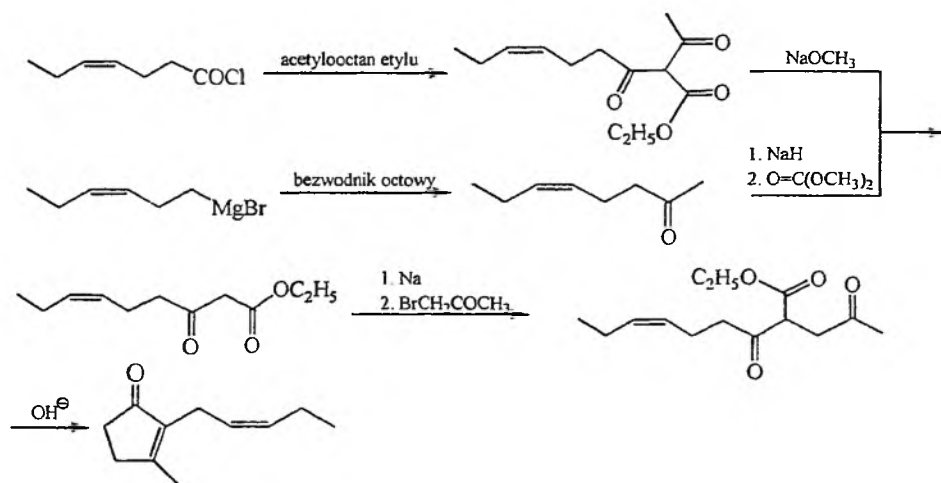
Schemat 20

cis-Jasmon otrzymywano także z *cis*-3-heksen-1-olu, alkoholu powszechnie występującego w roślinach zielonych i znanego pod nazwą alkoholu liściowego. Bromek powstający z tego nienasyconego alkoholu, pod wpływem anionu benzenosulfonowego zawieszony na nośniku polimerowym, przekształcono w *cis*-3-heksen-1-ylo-fenylosulfon. Dwulitopochodna otrzymanego fenylosulfonu, w wyniku reakcji z γ -walerolaktonem, kolejnym utlenieniem odczynnikiem Jonesa i desulfonacji przy użyciu amalgamatu glinu, tworzy 1,4-dwuketon, będący prekursorem jasmonu (Schemat 21) [43].



Schemat 21

Reakcja chlorku kwasu *cis*-4-heptenowego z acetylooctanem etylu prowadzi do dwuketoestru, który w warunkach zasadowych ulega rozpadowi do odpowiedniego, nienasyconego β -ketoestru. Związek ten alternatywnie może być preparowany z odczynnika Grignarda i bezwodnika octowego oraz węglań dimetylu. Tak otrzymany ketoester kondensowany jest z bromoacetonem a powstający nowy dwuketoester ulega hydrolizie, dekarboksylacji i zasadowej cyklizacji do *cis*-jasmonu [44, 5] (Schemat 22).

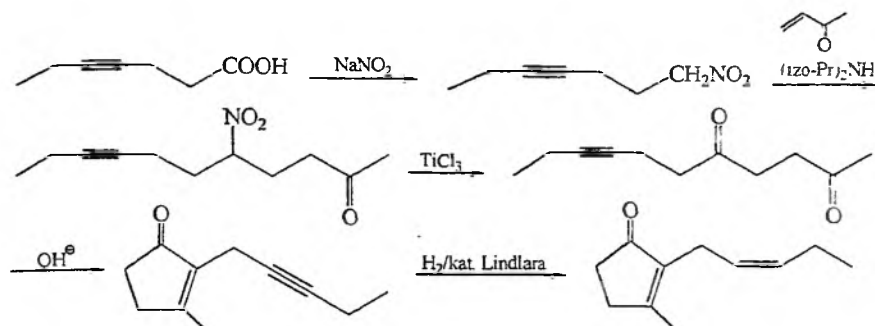


Schemat 22

Sato i wsp. [45] wykorzystali kwas 4-*cis*-heptenowy nie tylko do syntezy *cis*-jasmonu, lecz również do otrzymywania innych jasmonoidów.

Mc Murry [46] do syntezy odpowiednich γ -dwuketonów wykorzystał kwas 4-heptynowy, który poprzez pierwszo- i drugorzędowy związek nitrowy, przekształ-

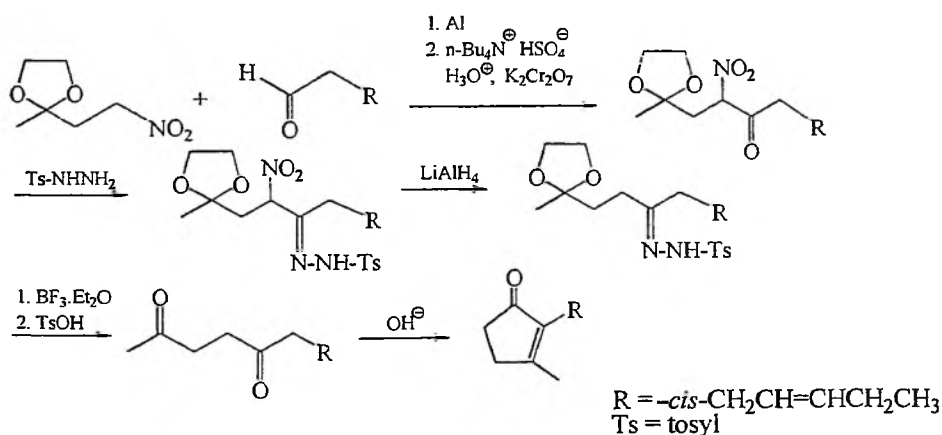
cił w 1,4-dwuketon, ulegający w sposób wcześniej opisany cyklizacji do *cis*-jasmonu, co przedstawiono na Schemacie 23.



Schemat 23

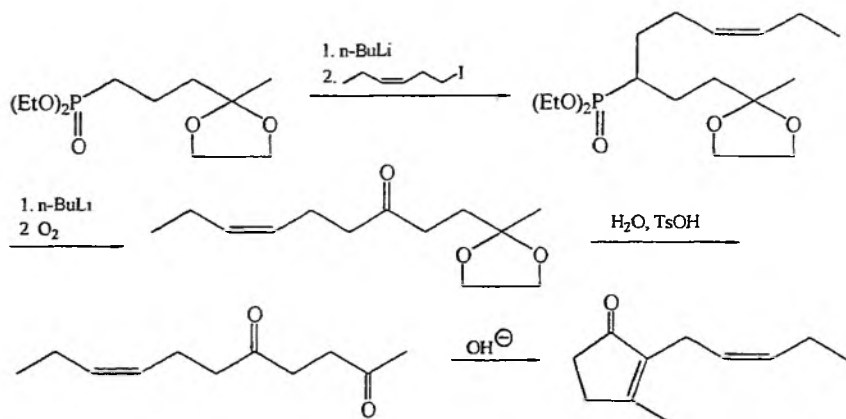
Dubs i Stüssi [47] również jako substrat do syntezy *cis*-jasmonu proponują związek nitrowy. Kondensacja *cis*-nona-1,6-dien-3-onu i nitroetanu prowadzi do odpowiednio podstawionego, *cis*-nienasyconego nitroketonu, który łatwo można przekształcić w jasmon poprzez 1,4-dwuketon.

Inną metodę, wykorzystującą związki nitrowe, przedstawiono na Schemacie 24. W wyniku kondensacji nitroaldolowej prowadzonej na powierzchni aluminium i kolejnego utlenienia dichromianem potasu w warunkach PTC otrzymano produkt, w którym grupę karbonylową zabezpieczono za pomocą tosylohydrazyny. Następnie działaniem glinowodoru litu, usunięto grupę nitrową oraz przeprowadzono deprotekcję obu grup karbonylowych. Otrzymano w ten sposób odpowiedni 1,4-dwuketon wykorzystywany na znanej drodze do syntezy *cis*-jasmonu [48].



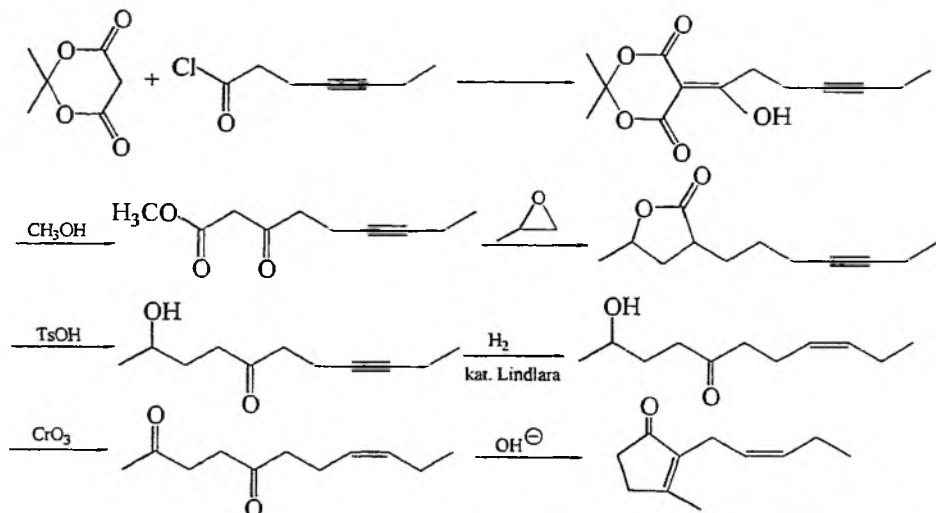
Schemat 24

Mikołajczyk i Midura [49] proponują czteroetapową syntezę *cis*-jasmonu wychodząc z ketalu etylenowego 4-okso-pentanofosfonianu dietylu, który alkilowano przy użyciu jodku *cis*-3-heksenyłu. Z otrzymanego produktu generowano karboanion ulegający utlenieniu tlenem. Dalsza hydroliza ketalu prowadzi do otrzymania 1,4-dwuketonu, który cyklizuje w znany sposób do *cis*-jasmonu (Schemat 25).



Schemat 25

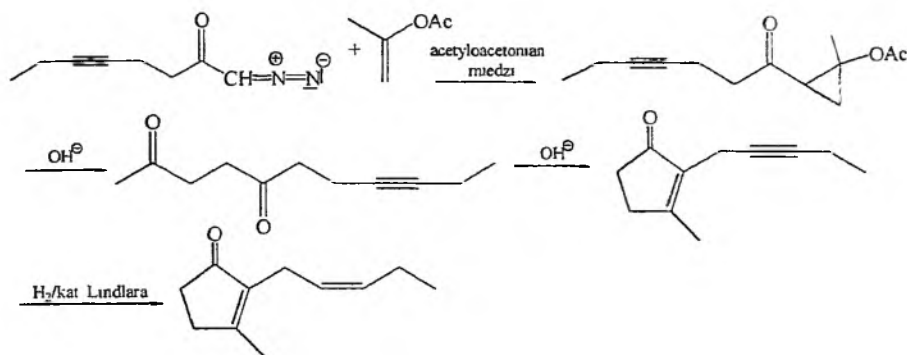
Inny polski zespół [50] przedstawił nową metodę otrzymywania *cis*-jasmonu z łatwo dostępnego chlorku kwasu 4-heptynowego oraz z kwasu Meldruma, uzyskiwanego z kwasu malonowego.



Schemat 26

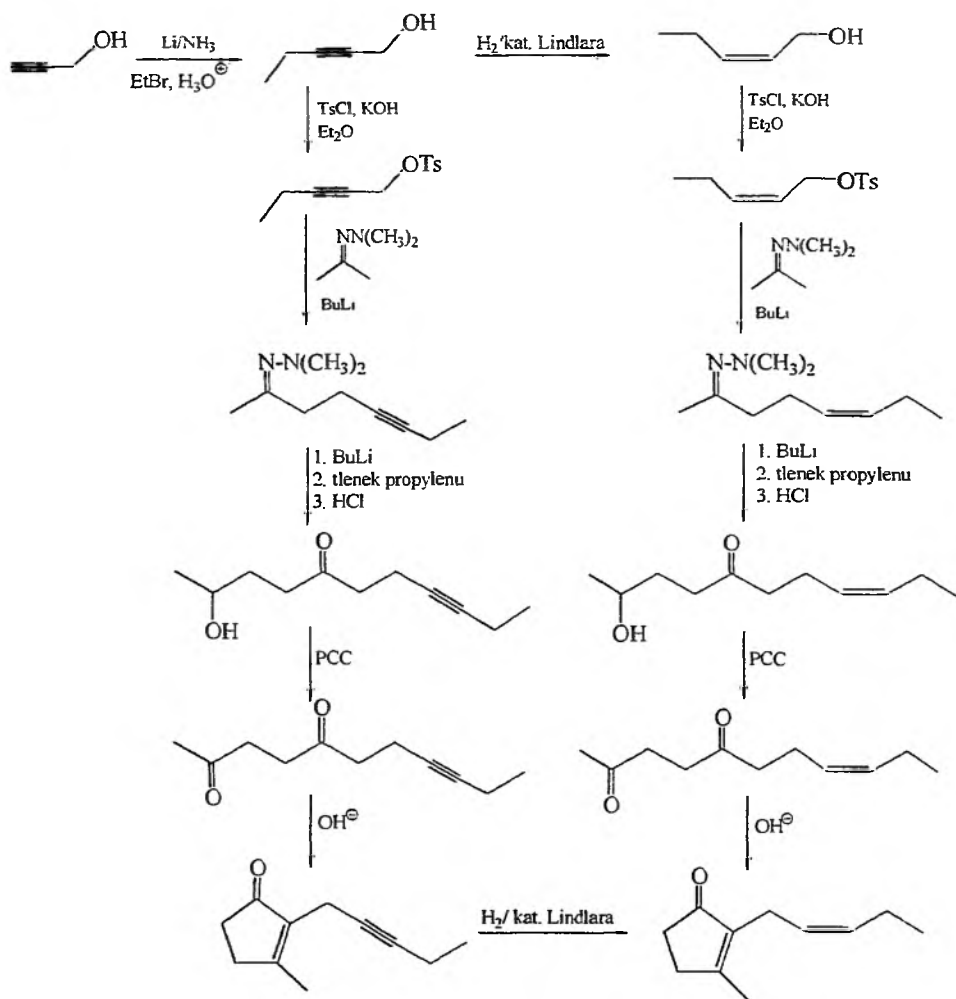
Kondensacja tych dwóch związków prowadzi poprzez enol do β -ketoestru, który w reakcji alkilowania tlenkiem propylenu, w wyniku wewnętrznej transestryfikacji tworzy ketolakton. Kwasowa hydroliza i towarzysząca jej dekarboksylacja prowadzi do ketoalkoholu. Ten ostatni poddany *cis*-hydrogenacji w obecności katalizatora Lindlara a następnie utlenieniu, tworzy 1,4-dwuketon, który w zasadowych warunkach ulega cyklizacji do *cis*-jasmonu (Schemat 26).

Mc Murry i Glass [51] zaproponowali syntezę 1,4-dwuketonów wykorzystującą odpowiedni dwuazoketon i octan izopropenylu w postępowaniu według Schematu 27.



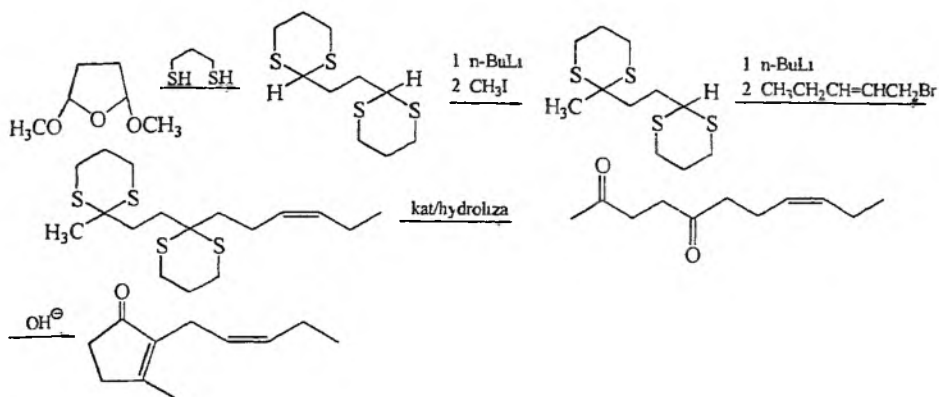
Schemat 27

Zespół koreański opracował stosunkowo prostą metodę syntezy *cis*-jasmonu, wykorzystującą łatwo dostępne surowce tj. alkohol propargilowy oraz aceton [52]. *N,N*-dimetylohydrazon acetonu najpierw poddano alkilowaniu otrzymanymi wcześniej tosyłanami pentynylu lub pentenylu, a następnie litowaniu butylolitem i reakcji z tlenkiem propylenu. Otrzymany 1,4-hydroksyketon utleniono chlorochromianem pirydyny (PCC) do 1,4-diketonu, który ulega zasadowej cyklizacji do dwupodstawionego cyklopentenonu. W przypadku użycia w pierwszym etapie tosyłanu pentynylu, w końcowym etapie konieczne jest częściowe uwodornienie uzyskanego produktu przy użyciu katalizatora Lindlara (Pd na CaCO_3 deaktywowany chinoliną) (Schemat 28).



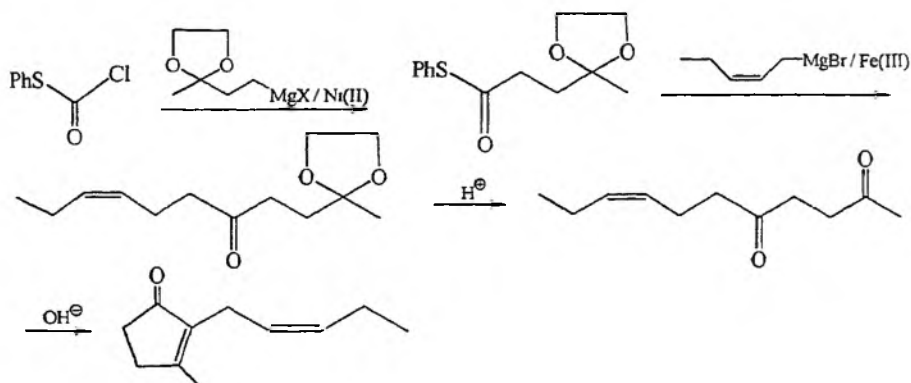
Schemat 28

Ellison i Woessner [53, 5] zsyntetyzowali *cis*-jasmon wykorzystując ditiiany, otrzymane z 2,5-dimetoksytetrahydrofuranu i 1,3-propanoditiolu na drodze szeregu reakcji alkilowania i hydrolizy przedstawionych na Schemacie 29. Otrzymane bisditiiany poddano dwukrotnie litowaniu butylolitem a następnie monoalkilowaniu jodkiem metylu i kolejno 1-bromo-3-*cis*-heksenem. Otrzymany produkt zhydrolizowano do 1,4-diketonu w obecności chlorku rtęci i węgla kadmu. Keton ten stanowił substrat w reakcji zasadowej cyklizacji do *cis*-jasmonu.



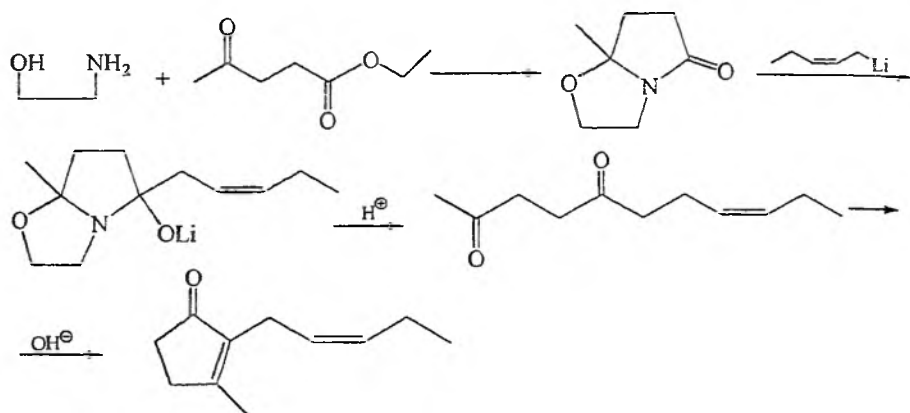
Schemat 29

Innego typu, trzyetapową syntezę 1,4-dwuketonu, będącego prekursorem *cis*-jasmonu, zaproponowali Włosi [54]. Wykorzystali oni w tym celu reakcję chlorotiomrówczanu *S*-fenylu z odczynnikami Grignarda wywodzącym się z odpowiedniego ketalu, w obecności soli niklu jako katalizatora. W celu wprowadzenia nienasyconego fragmentu łańcucha przeprowadzono reakcję z bromkiem *cis*-3-heksenylo-magnezowym, katalizowaną jonami żelaza (III). W wyniku deprotekcji grupy ketonowej w środowisku kwasowym otrzymano odpowiedni dwuketon, który ulega zasadowej cyklizacji do układu dwupodstawionego cyclopentenonu (Schemat 30).



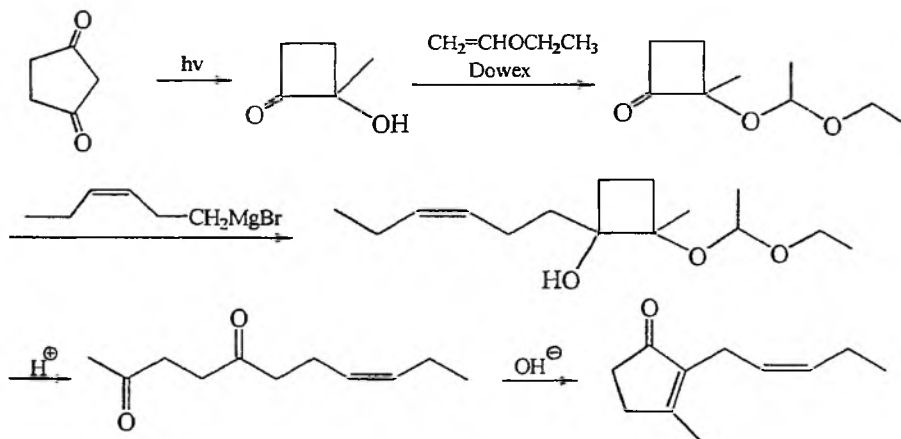
Schemat 30

Bicykliczny laktam ze skondensowanym pierścieniem oksazolidynowym, otrzymany z odpowiedniego 4-oksoestru i 2-aminoalkoholu, w wyniku reakcji ze związkami litoorganicznymi tworzy przejściowy addukt, który pod wpływem rozcieńczonego kwasu fosforowego hydrolizuje do γ -diketonu, a następnie, w konsekwencji znanej reakcji, cyklizuje do układu cyclopentenonu [55] (Schemat 31).



Schemat 31

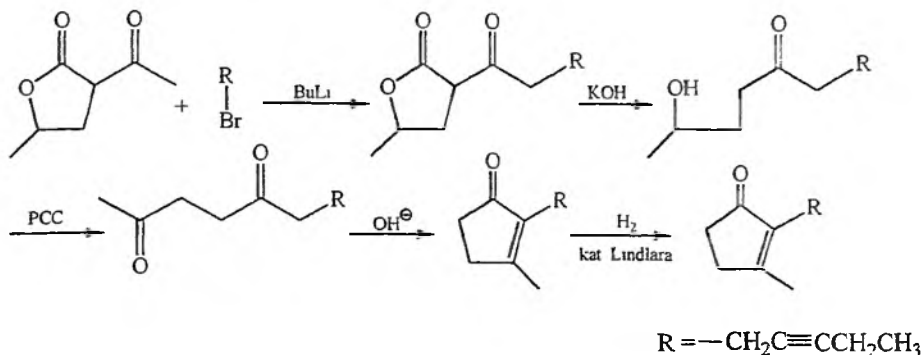
Do syntezy 1,4-dwuketonu wykorzystano także 1,3-cyklopentadion ulegający foto-chemicznemu przegrupowaniu do 2-hydroksy-2-metylocyklobutanonu [56]. Związek ten, po addycji do eteru etylowinylowego i przeprowadzeniu w mieszanym acetal, został poddany reakcji z odczynnikiem Grignarda, otrzymanym z bromku heksen-3-ylu, tworząc alkohol, który w kwaśnym środowisku przekształca się w 1,4-dwuketon będący prekursorem *cis*-jasmonu (Schemat 32).



Schemat 32

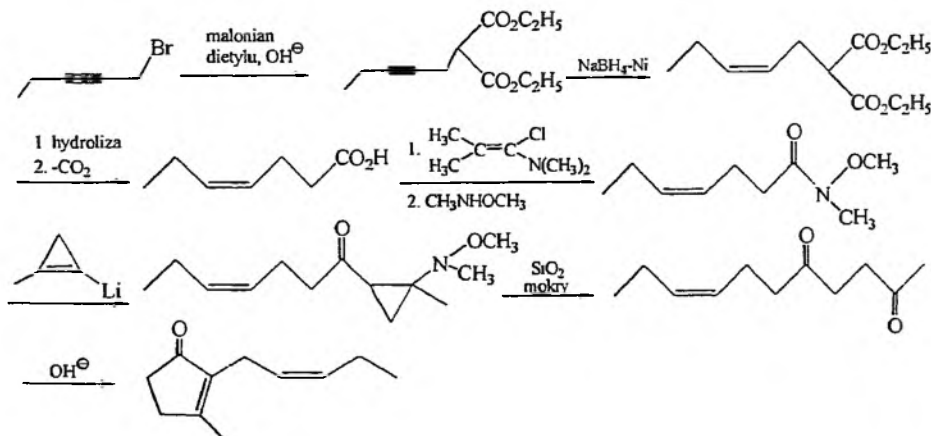
Reddy i Nayak [57] otrzymali *cis*-jasmon z acetylolaktonu, ale w całkowicie odmienny sposób. Zastosowali oni jako substrat 2-acetylo-4-metylobutyrolakton. Na pięcioetapową syntezę przedstawioną na Schemacie 33 składa się alkilowanie przedłużające łańcuch boczny, hydroliza laktonu i dekarboksylacja powstałego kwasu, utlenienie do 1,4-diketonu przy użyciu chlorochromianu pirydyny (PCC), a następnie cyklizacja w zasadowym środowisku. Wybiórcze uwodornienie wiązania potrój-

nego w łańcuchu bocznym cyklopentenonu zachodzi w typowy sposób, wobec katalizatora Lindlara.



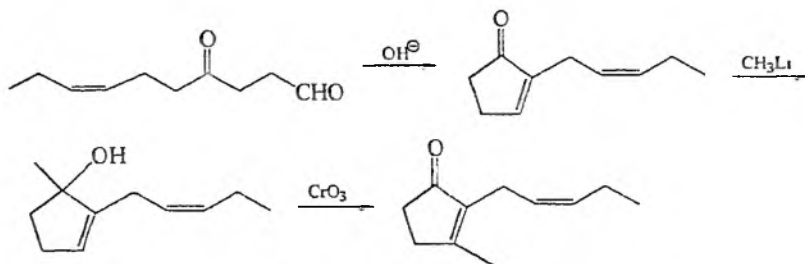
Schemat 33

1,4-Dwuketony można również z powodzeniem syntetyzować w wyniku addycji 2-metylocyklopropenylolitu do *N*-metoksy-*N*-metylokarboksamidów [58]. Amid, odpowiedni do syntezy jasmonu, otrzymuje się w cyklu reakcji zapoczątkowanym alkilowaniem malonianu dietylu przy użyciu 1-bromo-2-pentynu. Powstający dwu-ester uwodorniany jest za pomocą NaBH_4 w obecności niklu, co stanowi odpowiednik reakcji Lindlara i prowadzi do utworzenia izomeru *cis* związku z wiązaniem podwójnym w łańcuchu bocznym. Mało trwałe geminalne ugrupowanie dwu-estrowe poddawane jest hydrolizie i dekarboksylacji a tworzący się kwas 4-heptenowy, przechodzi pod wpływem 1-chloro-*N,N*,2-trimetylo-1-propenyloaminy w chlorek kwasowy. Ten z kolei, w reakcji z *N,O*-dimetylohydroksyloaminą, tworzy amid, mogący ulegać reakcji z metylocyklopropenylolitem. Powstający w ten sposób keton alkilowocyklopropylowy, na wilgotnym żelu krzemionkowym, przekształca się w 1,4-dwuketon, a ten już dalej w klasyczny sposób w *cis*-jasmon (Schemat 34).



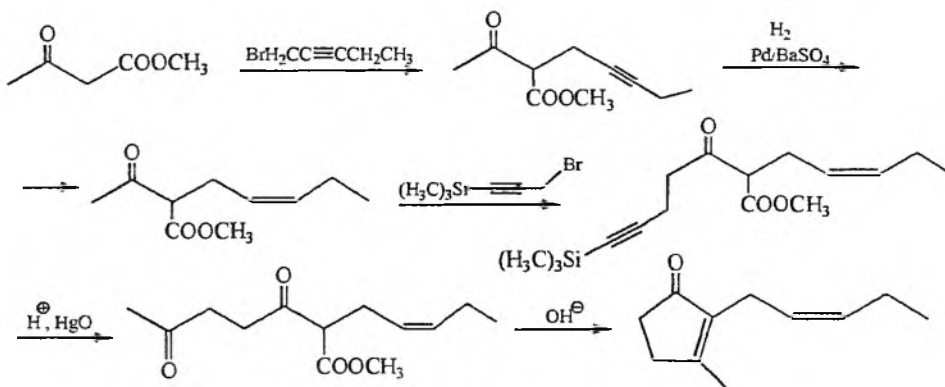
Schemat 34

Nozaki i wsp. [59] przedstawili możliwość wykorzystania γ -ketoaldehydów w zastępstwie γ -diketonów. W tym celu, produkt zasadowej cyklizacji ketoaldehydu poddaje się reakcji z metylolitem a powstały trzeciorzędowy, nienasycony alkohol utlenia trójtlenkiem chromu (Schemat 35).



Schemat 35

W wyniku alkilowania acetylooctanu metyłu za pomocą 1-bromo-2-pentynu otrzymano acetylenową pochodną β -ketoestru, która uwodorniana katalitycznie tworzy odpowiedni *cis*-alken. Ten, poddany kolejnemu alkilowaniu przy użyciu 3-bromo-1-trimetylosililo-1-propynu, dalej ulega hydratacji do 1,4-diketonu, a ten w znany sposób cyklizuje do *cis*-jasmonu [60] (Schemat 36).

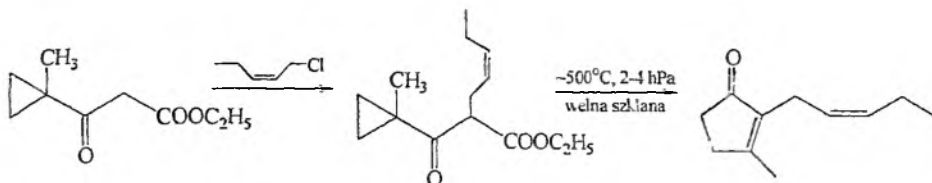


Schemat 36

2.4. INNE METODY

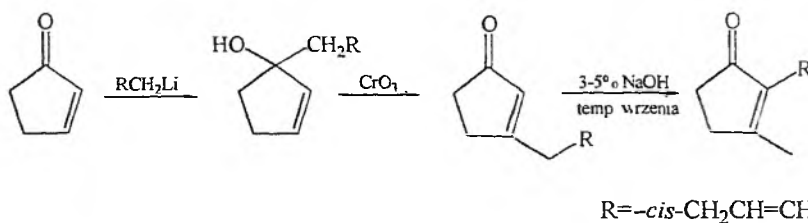
Oprócz opisanych już sposobów syntezy *cis*-jasmonu istnieje jeszcze wiele różnych metod, których nie sposób zaliczyć do żadnej z wymienionych grup. Są to metody nie zawsze charakteryzujące się wysoką wydajnością i dlatego niekiedy mają znaczenie tylko teoretyczne.

Berkowitz [61] opisuje alkilowanie estru kwasu 3-(1-metylocyklopropylo)-3-oksopropionowego 1-chloro-*cis*-2-pentenem a następnie termiczne przegrupowanie otrzymanego produktu do cyklopentenonu, w szczególności do *cis*-jasmonu (Schemat 37). Reakcja ta wymaga drastycznych warunków temperaturowych i istotnie obniżonego ciśnienia.



Schemat 37

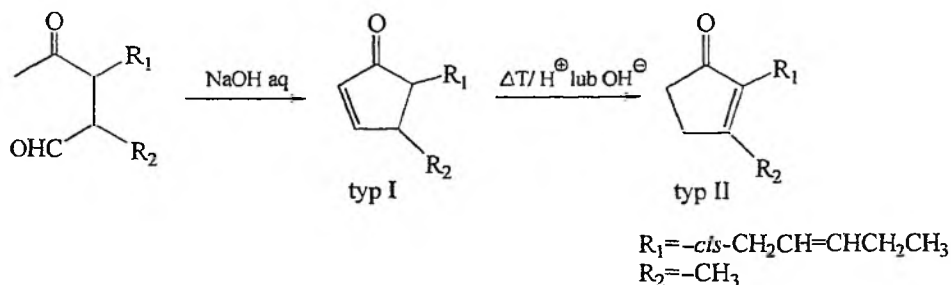
W syntezie według Mc Curry'ego [62] przeprowadzono addycję odpowiedniego alkilolitu do cyklopentenonu, otrzymany produkt utleniono a następnie izomeryzowano do związku bardziej stabilnego termodynamicznie tj. do *cis*-jasmonu (Schemat 38).



Schemat 38

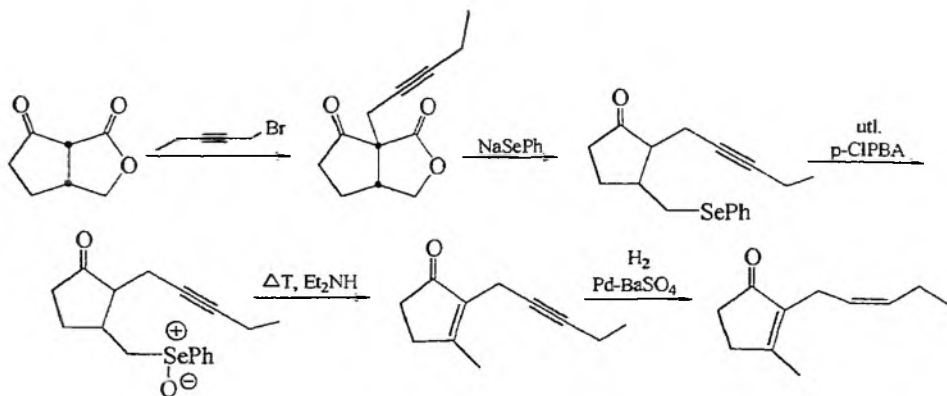
3-(*cis*-3-heksenylo)-2-cyklopentanon stanowi również produkt przejściowy do otrzymywania *cis*-jasmonu w metodzie proponowanej przez Saito i Yoshidę [63].

Kolejną metodą jest synteza cyklopentenonów typu I z odpowiednio podstawionego aldehydu lewulinowego, a następnie ich izomeryzacja, zachodząca pod wpływem ogrzewania z kwasami lub zasadami, do bardziej stabilnego produktu typu II [64, 65] (Schemat 39).



Schemat 39

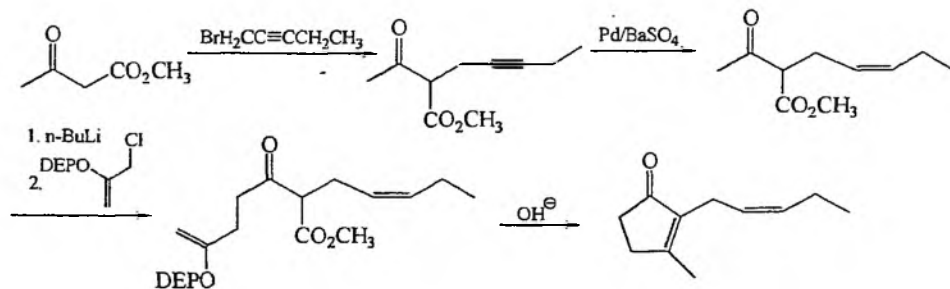
Goldsmith [66] przeprowadził konwersję cyklopentanoidu β -ketolaktonu w jasmon z udziałem związków selenoorganicznych. Ketolakton poddano w tym celu alkilowaniu w aktywowanej pozycji zworknikowej, za pomocą 1-bromo-3-pentynu. Na otrzymany produkt zadziało selenofenolanem sodu w celu otwarcia układu laktonowego w pozycji alkil-tlen z towarzyszącą temu dekarboksylacją. Otrzymany selenoorganiczny cykliczny keton utleniono do odpowiedniego selenotlenku, który wskutek termicznego rozkładu tworzy podstawiony cyklopentenon. Częściowe uwodornienie potrójnego wiązania za pomocą wodoru wobec palladu można przeprowadzić na początku jak również na końcu procesu (Schemat 40).



Schemat 40

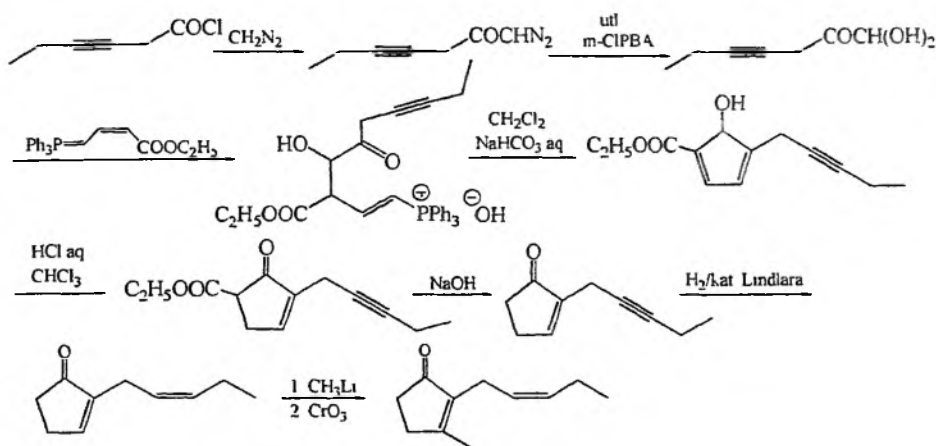
Welch i wsp. [67], do syntezy oksocyklopentenów wykorzystali, podobnie jak Sum i Weiler [60], metodę polegającą na alkilowaniu acetylooctanu metylu za pomocą 1-bromo-2-pentynu a następnie częściowej hydrogenacji wiązania potrójnego wobec metalicznego palladu na BaSO_4 , częściowo deaktywowanego chinoliną (substytut katalizatora Lindlara).

Zastosowanie 3-chloro-2-[(dietoksyfosforylo)okso]-1-propenu, otrzymanego z 1,3-dichloroacetonu i $(\text{EtO})_3\text{P}$ jako kolejnego czynnika alkilującego, po wcześniejszym litowaniu, prowadzi do otrzymania związku łatwo ulegającego zasadowej cyklizacji do jasmonu (Schemat 41).



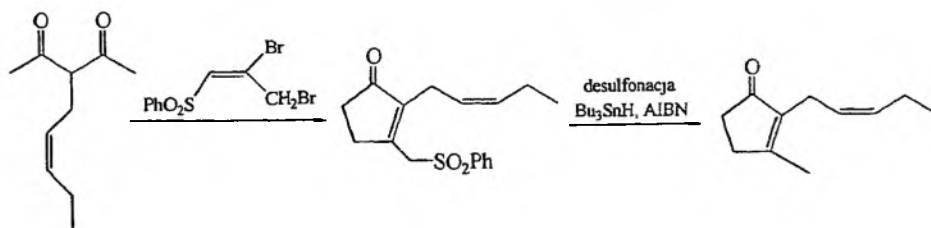
Schemat 41

Japońska grupa badaczy [68, 69], do syntezy jasmonu zastosowała [3-2] annulację, w której substrat stanowił monohydrat 3-heksynyloglikosalu, otrzymany w wyniku utlenienia dwuazoketonu, powstającego z chlorku kwasu 3-heksynowego. Reakcja pomiędzy ylidem 3-etoksykarbonylo-2-propylideno(trifenyllo)fosforowym i wspomnianym monohydratem prowadzi do otrzymania odpowiednio podstawionego układu cyklopentadienowego, który w kwaśnym środowisku izomeryzuje do cyklopentenonu. W ketonie tym, w środowisku zasadowym, grupa estrowa ulega hydrolizie i dekarboksylacji. Kolejne zastosowanie opisanych wcześniej metod alkilowania metylolitem oraz częściowego uwodornienia wiązania potrójnego prowadzi do *cis*-jasmonu (Schemat 42).



Schemat 42

cis-Jasmon zsyntezowano również wychodząc z odpowiednich 1,3-dwuketonów (pochodnych acetyloacetonu), które w reakcji z 2,3-dibromo-1-(fenylosulfonylo)-1-propenem (DBP) cyklizują do dwupodstawionego cyklopentenonu [70], który poddany redukcyjnej desulfonacji wodorkiem tri-*n*-butylcyny w obecności katalitycznych ilości 2,2'-azodiiizobutyronitrylu (AIBN) według Schematu 43.



Schemat 43

PODSUMOWANIE

Dokonany przegląd metod syntezy *cis*-jasmonu ukazuje zakres możliwości otrzymywania α,β -dwupodstawionych cyklopentenonów. Przeważają wśród nich syntezy z wykorzystaniem 1,4-dwuketonów, ze względu na liczne możliwości otrzymywania związków 1,4-dwukarbonylowych. Interesujące, a przede wszystkim ekonomiczne, wydają się być metody z zastosowaniem pochodnych furanu. W literaturze opisano także inne metody syntezy 2,3-dialkilocyklopentenonów, między innymi wykorzystujące elektrolityczną dekarboksylację cyklicznych α,β -nienasyconych kwasów karboksylowych [71]. Trost i Pinkerton do syntezy cyklopentenonów z powodzeniem zastosowali metodę *Tree-Component Coupling* [72], a Ahlbrecht i Pfaff addycję Michaela [73]. Salaün i Almirantis [74] zaproponowali wykorzystanie podstawionego winylocyklopropanolu a Takahashi i wsp. [75] 2-metyleno-3-alkoksycyklopentanonu. Wykorzystano także reakcje bazujące na 2-(fenyloselenylo)cyklopentenonie [76] i stabilizowanych siarką karboanionach [77]. Większość przedstawionych metod ma znaczenie wyłącznie teoretyczne, jednak ich ilość i różnorodność wskazują na złożoność problemu otrzymywania *cis*-jasmonu. Opatentowana metoda syntezy tego związku na większą skalę opiera się na alkilowaniu 3-metylo-2-cyklopenten-1-onu za pomocą chlorku *cis*-pentenyliu, w zasadowym środowisku, w obecności katalizatora przeniesienia fazowego (PTC) (Schemat 9) [9, 29, 30]. Jednakże wysoka cena otrzymanego w ten sposób czystego *cis*-jasmonu sprawia, że produkcja tego związku wciąż stanowi otwarty problem syntetyczny. Wysokie zapotrzebowanie na cykliczny keton pachnący jaśminem skierowało badania naukowe także w kierunku syntezy analogów *cis*-jasmonu. Zsyntezowano związki będące analogami jasmonu zarówno pod względem strukturalnym jak i zapachowym. Podjęto również prace nad syntezą heterocyklicznych analogów tego cyklicznego, dwupodstawionego ketonu [78].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T.-L. Ho, *Synth. Commun.*, 1974, 4, 265
- [2] J.G. Turner, C. Ellis, A. Devoto, *Plant Cell* 2002, 153.
- [3] T. Koch, K. Bandemer, W. Boland, *Helv. Chim. Acta*, 1997, 80, 838.
- [4] W. Treff, H. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1933, 66, 1521, 3579.
- [5] E.A. Ellison, *Synthesis*, 1973, 397.
- [6] L. Crombie, S.H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1952, 869.
- [7] A. Hesse, F. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1899, 32, 565, 765, 2611; 1900, 33, 1585; 1901, 34, 291, 2916; 1904, 37, 1457.
- [8] P.Z. Bedoukian, *Perfumery and Flavoring Synthetics*; Allured Publishing Corporation 1986, 247–253.
- [9] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials; Preparation, Properties and Uses*, 3rd ed, Wiley-VCH, Germany 1997, 85–86, 200.
- [10] D.H. Pybus, C.S. Sell, *The Chemistry of Fragrances* RSC 1999, 32–39.
- [11] E. Demole, E. Lederer, D. Mercier, *Helv. Chim. Acta*, 1962, 45, 675.

- [12] K.J. Rossiter, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 3201.
- [13] G. Ohloff, *Scent and Fragrances; The Fascination of Odors and Their Chemical Perspectives*. Springer-Verlag 1994, 152-154.
- [14] P. Kraft, J.A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 2980
- [15] J. Nowak, *Molecules*, 2000, 5, 1201.
- [16] K. Shishido, Y. Kawashima, C. Ishida, *Perfumery Essent. Oil Record*, 1966, 57, 364. *wg C.A.*, 1966, 65, 8773a.
- [17] H. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1942, 75, 447, 460.
- [18] N.S. Zefirov, P.W. Kost'eynkin, Yu. K. Yuriev, *Zh. Obshch. Chim.*, 1964, 1069
- [19] L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden, *J. Chem. Soc.*, 1969, 1024.
- [20] G. Büchi, H. Wüest, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 977.
- [21] A. Furuchata, K. Onishi, A. Fujita, K. Kogami, *Agric. Biol. Chem.*, 1982, 46, 1757.
- [22] A. Screti, G. Piancatelli, M. D'Auria, G. David, *Tetrahedron*, 1979, 35, 135.
- [23] M. Minai, *DE Patent No. 3,122,995*, 25 Mar, 1982, *wg C.A.*, 1982, 96, 217335c, 97, 38768x.
- [24] M. Minai, *JP Patent No. 99,546*, 21 Jun, 1982, *wg C.A.*, 1982, 97, 197885z.
- [25] M. Minai, S. Moriyama, T. Katsura, O. Suita, *DE Patent No. 3,338,853*, 21 Oct. 1984
- [26] T. Shono, Y. Matsumura, Tatsuya, Yoshihiro, *DE Patent No. 2,715,080*, 13 Oct. 1977, *wg C.A.*, 1978, 88, 62041q.
- [27] T. Shono, Y. Matsumura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 20, 712.
- [28] J.L.E. Erickson, F.E. Collins Jr., *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 1050.
- [29] W.J. Wieggers, J.B. Hall, *US Patent No. 4,045,489*, 30 Aug, 1981, *wg C.A.* 1977, 87, 5396q
- [30] W.J. Wieggers, J.B. Hall, *US Patent No. 4,265,836*, 5 May, 1981, *wg C.A.* 1981, 95, 61459q.
- [31] M. Minai, *JP Patent No. 62,236*, 15 Apr, 1982, *wg C.A.*, 1983, 98, 106860u
- [32] L. Zhu-Jin Liu, R. Guo-Bin, *Synth. Commun.*, 1986, 16, 871.
- [33] B.M. Trost, J. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4730
- [34] T. Kitahara, K. Hamaguchi, Y. Warita, Y. Takagaki, K. Mori, *Agric. Biol. Chem.*, 1986, 50, 1867.
- [35] G. Büchi, B. Egger, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 2021.
- [36] P.A. Grieco, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 2363.
- [37] E. Piers, K.F. Cheng, I. Nagakura, *Can. J. Chem.*, 1982, 60, 1256.
- [38] L.G. Lis, T.A. Zhedlakova, A.A. Pap, F.A. Lakhvich, *J. Org. Chem. USSR*, 1990, 26, 1452.
- [39] G. Stork, R. Borch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 935, 936.
- [40] P. Bakuzis, M.L.F. Bakuzis, *J. Org. Chem.*, 1977, 14, 2362.
- [41] J.A. Bulat, H.J. Liu, *Can. J. Chem.*, 1976, 54, 3869.
- [42] H.C. Ho, T.L. Ho, C.M. Wong, *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 2718.
- [43] M.C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. U. Ronchi, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 4002.
- [44] S.H. Harper, R.J.D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1512.
- [45] T. Sato, T. Kawara, K. Sakata, T. Fujisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 505.
- [46] J.E. Mc Murry, J. Melton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5309.
- [47] P. Dubs, R. Stüssi, *Helv. Chim. Acta*, 1978, 61, 990.
- [48] G. Rosini, R. Ballini, P. Sorrenti, *Tetrahedron*, 1983, 24, 4127.
- [49] M. Mikołajczyk, W. Miodura, *Z. Naturforsch.* 1986, 41b, 263.
- [50] O. Achmatowicz, T. Cynkowski, P. Bukowski, *Pol. J. Chem.*, 1983, 57, 1047.
- [51] E. Mc Murry, T.E. Glass, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 27, 2575.
- [52] W.Y. Lee, Y.S. Lee, S.Y.Y. Jang, S.Y. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1991, 12, 26.
- [53] R.A. Ellison, W.D. Woessner, *Chem. Commun.*, 1972, 529.
- [54] V. Fiandanese, G. Marchese, F. Naso, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3587.
- [55] C. Wedler, H. Schick, *Synthesis*, 1992, 543.
- [56] S.M. Weinreb, R.J. Cvetovich, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 13, 1233.

- [57] R.T. Reddy, U.R. Nayak, *Synth. Commun.*, 1986, **16**, 713.
- [58] R. Bergman, B. Nilsson, B. Wickberg, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 2783.
- [59] K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4446.
- [60] P.E. Sum, L. Weiler, *Can. J. Chem.*, 1978, **56**, 2301.
- [61] W.F. Berkowitz, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 341.
- [62] P.M. Mc Curry Jr, R.K. Singh, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 2317.
- [63] T. Yoshida, S. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 3931.
- [64] D.P. Strike, H. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 1970, **50**, 4393.
- [65] G. Stork, G. L. Nelson, F. Rouessac, O. Gringore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3091.
- [66] D.J. Goldsmith, J. K. Thottathil, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **26**, 2447.
- [67] S.C. Welch, J.M. Assercq, J.P. Loh, S.A. Glase, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 1440.
- [68] M.S. Islam, T. Kawano, M. Hatanaka, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5735.
- [69] M. Hatanaka, Y. Himeda, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 4521.
- [70] S.S. Murphree, Ch.L. Muller, A. Padwa, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 6145.
- [71] S. Torii, H. Tanaka, T. Inokuchi, K. Tomozane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 3947.
- [72] B.M. Trost, A.B. Pinkerton, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7714.
- [73] H. Ahlbrecht, K. Pfaff, *Synthesis*, 1980, 413.
- [74] J. Salaün, Y. Almirantis, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 2421.
- [75] T. Takahashi, K. Hori, J. Tsuji, *Chem. Lett.*, 1981, 1189.
- [76] D. Liotta, C.S. Barnum, M. Saindane, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 4301.
- [77] J. Mathew, B. Alink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 684.
- [78] A. Kurek, L. Zaprutko, *Application of the microwave irradiation to synthesis of five-membered heterocyclic analogues of natural compounds*, IV Multidyscyplinarna Konferencja Nauki o Leku, Materiały Zjazdowe, P-79, Gdańsk 2004.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 listopada 2004

**PROCESY OCZYSZCZANIA NANORUREK
WĘGLOWYCH**
CARBON NANOTUBES PURIFICATION PROCESSES

Michał Bystrzejewski, Andrzej Huczko*

*Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów,
Wydział Chemii,
Uniwersytet Warszawski,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
ahuczko@chem.uw.edu.pl*

Abstract

Wstęp

1. Oczyszczanie nanorurek wielościennych.
2. Oczyszczanie nanorurek jednościennych.

Piśmiennictwo cytowane

Andrzej Huczko ukończył w 1972 r. studia chemiczne na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Doktorat – 1977 r., dr hab. – 1996. Od 1994 r. jest kierownikiem Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów (d. Pracownia Chemii Plazmy) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jego zainteresowania badawcze obejmują fizykochemię i technologię plazmy, nanotechnologię.

Michał Bystrzejewski ukończył w 2004 r. Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Obecnie jest doktorantem w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów. Zajmuje się syntezą i badaniem struktury nanomateriałów oraz fizykochemią plazmy.

ABSTRACT

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) and the recognition of their exceptional physical properties have generated a great deal of interest. The possible applications arise from the remarkable properties of CNTs such as the highest Young's modulus, highest thermal conductivity, ballistic electron transport, and high aspect ratio structure. To date, development of nanotube-based products has been delayed by a lack of availability of quantities of pure material and lack of control of their growth.

There are many methods for CNTs production: carbon arc, chemical vapour deposition of hydrocarbons, laser ablation or electrolysis in molten salts. Each of these methods leads to the raw product, which contains also by-products: amorphous and turbostratic carbon, carbon nanofibers and encapsulates, catalyst nanoparticles, along with the carbon nanotubes. As mentioned above, high-purity CNTs are required in order to retain excellent intrinsic properties and to proceed with further realistic applications. This review presents not only various routes for CNTs purification, but the aspects of the influence of purification processes on nanotubes properties are also discussed.

Keywords: Carbon nanotubes, purification, electron microscopy, Raman spectroscopy

Słowa kluczowe: Nanorurki węglowe, oczyszczanie, mikroskopia elektronowa, spektroskopia ramanowska

WSTĘP

Od kilku lat obserwuje się gwałtowny rozwój nanotechnologii, nie tylko jako interdyscyplinarnej dziedziny nauki, lecz także nowego kierunku technologii przemysłowych. Na rynku dostępne są już produkty, zawierające nanocząstki, przykładowo przezroczyste kremy przeciwsłoneczne, filtrujące promieniowanie UV przy pomocy nanometrowego tlenku cynku. Wielkie nadzieje pokładane są w nanorurkach węglowych (NRW). W literaturze można odnaleźć tysiące publikacji poświęconych tym unikatowym pod względem właściwości fizykochemicznych i elektronowych nanostrukturom. Coraz częściej dyskutowane są kwestie realistycznych zastosowań nanorurek [1]. Ekspertki uważają, że obecnie zarysowują się cztery główne ich obszary zastosowań: emisja polowa, mikroelektronika, nanokompozyty i elektrochemia. W niedalekiej przyszłości należy się spodziewać komercyjnych produktów zbudowanych z nanorurek węglowych. Na pierwszy plan wysuwają się płaskie wyświetlacze FDP (ang. *Flat Display Panels*). Już kilka ośrodków badawczych oraz firma Samsung zaprezentowały prototypy takich urządzeń. W obszarze nanoelektroniki kilka grup badawczych potrafi dziś budować prototypowe tranzystory polowe, których zasadniczą część stanowią nanorurki węglowe. Z kolei zastosowanie NRW jako dodatku do kompozytowych materiałów polimerowych pozwala zmieniać ich właściwości elektryczne. Materiał taki staje się przewodnikiem, gdy zawartość WNRW wynosi jedynie 0,01% wag. Podobne materiały kompozytowe prawdopodobnie będą wykorzystane w awiacji. W tym wypadku będą one działać antyelektrostatycznie. Nanorurki, z uwagi na wysoką powierzchnię właściwą i niski opór elektryczny stanowią doskonały materiał dla elektrochemii. Mogą więc zostać wykorzystane do konstrukcji elektrod, superkondensatorów oraz do budowy ogniw paliwowych.

Istnieje wiele różnych sposobów syntezy nanorurek węglowych [2], m.in. metoda elektrofunkowa, termiczny rozkład węglowodorów, ablacja laserowa grafitu, synteza płomieniowa, elektroliza stopionych soli. Żadna z wymienionych metod nie prowadzi jednak do otrzymania jednorodnego produktu. Niniejszy przegląd poświęcono więc właśnie oczyszczaniu nanorurek, jako bardzo obiecujących materiałów, które mogą zrewolucjonizować inżynierię materiałową i elektronikę.

Produkty syntezy oprócz nanorurek mogą zawierać różne zanieczyszczenia, m.in. fulereny, węgiel amorficzny i turbostratyczny, grafit, cząstki katalizatora oraz nanocząstki katalizatora otoczone warstwami grafenowymi, czyli nanokapsułki węglowe. Tym ostatnim nanostrukturom poświęcona jest osobna praca przeglądowa [3]. Ze względu na różnice strukturalne między jednościenneymi nanorurkami węglowymi (JNRW, ang. *Single-Walled Carbon Nanotubes*) i nanorurkami wielościenneymi (WNRW, ang. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) niniejszą pracę podzielono na dwa osobne podrozdziały.

1. OCZYSZCZANIE NANORUREK WIELOŚCIENNYCH

Nanorurki wielościenne zostały niejako przypadkowo odkryte przez Iijimę w 1991 roku [4]. Warto tu wspomnieć, że nieco wcześniej opracowano metodę makroskopowej syntezy fulerenów [5]. Iijima szukając optymalnych warunków do wysokowydajnej syntezy fulerenów metodą elektroflukową, przeanalizował uboczny produkt – depozyt katodowy. Dokładne badania mikroskopowe wykazały obecność wielościennych nanorurek węglowych w depozycie katodowym.

Do badania struktury i właściwości nanorurek wykorzystywane są różnorodne metody. Morfologię tych nanostruktur prawie zawsze określa się przy użyciu skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej. Rzadziej używa się mikroskopii sił atomowych (AFM) i mikroskopii tunelowej (STM). Badania struktury nanorurek wykonuje się głównie przy pomocy spektroskopii Ramana, rentgenografii proszkowej (XRD), rzadziej przy pomocy dyfrakcji elektronów.

Andrews [6] ze wsp. przedstawili jednoetapową metodę oczyszczania nanorurek wielościennych, otrzymanych w wyniku pirolizy mieszaniny ksylenów i ferrocenu. Produkt poddawany był wygrzewaniu (45 minut, atmosfera N_2) w trzech temperaturach: 160°, 225° i 3000°C. Zebrane próbki po obróbce termicznej poddawano różnym badaniom, m.in. badano wpływ temperatury na morfologię (SEM, HRTEM), strukturę krystalograficzną (XRD) oraz zawartość żelaza (ICP-MS). Najlepsze rezultaty uzyskano podczas wygrzewania próbki w najwyższej temperaturze. Zawartość żelaza spadła wówczas do 0,01% wag. Analiza widma XRD wykazała, że wskutek wygrzewania zmalała odległość między płaszczyznami grafenowymi, z 3,423 do 3,398 Å. Na obrazach dyfrakcji elektronowej widoczne były refleksy od płaszczyzn (004), (006) i nawet (008), co świadczy o wysokim stopniu uporządkowania warstw grafenowych w WNRW.

W pracy [7] przedstawiono bardzo prostą metodę oczyszczania WNRW, syntezowanych w łuku węglowym. Nanorurki wytworzono bez udziału katalizatora, więc etap usuwający cząstki metali był zbędny. Z wykorzystaniem termogravimetrii ustalono, że materiał ten szybko się spala w temperaturze powyżej 760°C. Celem oczyszczenia nanorurek zastosowano dwa rodzaje wygrzewania w temperaturze 700°C w powietrzu: (i) bez przepływu oraz (ii) próbka w czasie nagrzewania była obmywana strumieniem powietrza i jednocześnie obracana (zabieg ten zwiększa powierzchnię kontaktu próbki ze strumieniem gazu). W warunkach stacjonarnych po 40 minutach wygrzewania masa próbki została zredukowana do 35%, a zawartość nanorurek nie przekraczała 50%. Natomiast, gdy zastosowano nadmuch powietrza na obracającą się próbkę, już po 10 minutach preparat zawierał ok. 80% WNRW, a masa została zredukowana do 40%. Wydłużenie czasu wygrzewania z jednej strony zwiększa względną ilość nanorurek w stosunku do innych indywiduów węglowych, ale jednocześnie powoduje współspalanie WNRW. W celu zbadania stabilności termicznej różnych nanostruktur węglowych autorzy przeprowadzili numeryczne symulacje z wykorzystaniem rachunku DFT (ang. *Density Functional Theory*, teoria funkcjonału

gęstości). Jako modelowe obiekty do obliczeń wybrano węgiel amorficzny (struktura złożona ze 144 atomów), grafit oraz nanorurkę zbudowaną z 10 warstw grafenowych. Obliczenia pokazały, że szybkość spalania węgla amorficznego jest znacznie wyższa niż WNRW i grafitu. Dalsze symulacje wykazały, że praktycznie nie ma różnicy pomiędzy szybkością spalania nanorurek wielościennych i grafitu. Pozostając w tematyce oczyszczania WNRW za pomocą wygrzewania, Shiraishi i inni [8] donieśli o skutecznym usunięciu węgla amorficznego w trakcie wygrzewania produktu w temperaturze 450°C w atmosferze czystego tlenu. Stwierdzają oni dodatkowo, że ta metoda powoduje minimalną degradację struktury nanorurek wielościennych. Podstawowym mankamentem opisanego procesu jest brak możliwości usunięcia cząstek grafitu.

Interesujące wyniki przedstawiono w pracy [9]. Nanorurki otrzymano w wyniku pirolizy par benzenu i ferrocenu. Zastosowana procedura składała się z (i) zdyspergowania WNRW, (ii) 3-godzinnego działania gorącego (90°C) wodnego roztworu bromu, tzw. wody bromowej ($\text{Br}_{2\text{aq}}$), (iii) 45 minutowego wygrzewania w temperaturze 520°C w powietrzu oraz (iv) roztworzenia cząstek żelaza w zimnym stężonym kwasie solnym. Proces oczyszczania monitorowano przy użyciu mikroskopii TEM, termogravimetrii oraz spektroskopii XPS. Finalny produkt stanowił 30–50% masy początkowej (w zależności od czasu działania wody bromowej) oraz zawierał ok. 94% WNRW. Autorzy wykonali również test odniesienia bez użycia $\text{Br}_{2\text{aq}}$. Końcowy produkt zawierał jedynie 60% nanorurek węglowych. Zauważmy, że woda bromowa była tu selektywnym utleniaczem w stosunku do węgla amorficznego i nanokapsulek węglowych. Struktury te zawierają więcej defektów powierzchniowych niż nanorurki i to właśnie dzięki tej różnicy $\text{Br}_{2\text{aq}}$ jest selektywnym utleniaczem.

Nieniszczący proces oczyszczania nanorurek wielościennych przedstawiła grupa badawcza Chena [10]. WNRW syntezowano poprzez termiczny rozkład acetyleny w obecności Ni. Surowy produkt ogrzewano wstępnie w 3M HNO_3 (60°C). Następnie materiał ogrzewano we wrzącym 5M HCl . Przepłukaną i wysuszoną próbkę przez 1 godzinę kalcynowano w powietrzu w temperaturze 510°C. Końcowy produkt zawierał 96% nanorurek, co potwierdziły badania termogravimetryczne i analiza statystyczna zdjęć HRTEM. Autorzy nic nie wspomnieli jednak o wydajności procesu.

Huang i inni [11] donieśli o otrzymaniu wielościennych nanorurek węglowych o czystości 99,9%. Wyjściowy materiał otrzymano w wyniku pirolizy propylenu w obecności katalizatora Fe-Mo. Procedura oczyszczania składała się tylko z jednego etapu: próbkę poddawano wygrzewaniu pod próżnią (<10 Pa) w temperaturach 1500–2150°C. Uzyskany produkt zawierał 99,9% WNRW. Wysoką zawartość nanorurek potwierdziły badania mikroskopowe HRTEM, termogravimetria (brak pozostałości po spalaniu w powietrzu) oraz spektroskopia ramanowska. Warstwy grafenowe nanorurek wykazywały wysoki stopień uporządkowania. Wygrzewanie pod tak niskim ciśnieniem, zwłaszcza w wysokich temperaturach powoduje odparowanie cząstek katalizatora i innych zanieczyszczeń.

Oczyszczone wielościennie nanorurki węglowe udało się otrzymać grupie węgierskich naukowców [12]. WNRW syntezowano w wyniku termicznego rozkładu acetyleny w obecności katalizatora kobaltowego osadzonego na zeolicie. Surowy materiał poddano działaniu kwasu fluorowodorowego w celu usunięcia katalizatora. Z kolei węgiel amorficzny utleniono za pomocą roztworu KMnO_4 w $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Zastosowanie takiego odczynnika utleniającego powinno spowodować pojawienie się grup karboksylowych na powierzchni nanorurek, jednakże autorom nie udało się wykryć obecności tych grup funkcyjnych. Przeprowadzone analizy (HRTEM, XRD) oraz wzrost powierzchni właściwej oczyszczanej próbki jednoznacznie potwierdziły skuteczność zastosowanej procedury oczyszczania nanorurek.

W pracy [13] zbadano możliwości użycia chromatografii sitowej (ang. *Size Exclusion Chromatography*, SEC) do oczyszczenia WNRW. Próbkę surowego produktu zdyspergowano w 1% roztworze surfaktantu (SDS). Przygotowaną zawiesinę przepuszczono wstępnie przez pierwszą kolumnę, której pory fazy stacjonarnej posiadały średnicę ok. 140 nm. Procedura ta pozwalała wyeliminować fulereny i mniejsze nanocząstki. Zebraną frakcję naniesioną na następną kolumnę, o średnicy porów 300 nm. W trakcie rozdzielania chromatograficznego uzyskano 8 różnych frakcji. Analiza mikroskopowa wykazała, że frakcje 2–6 zawierały rozseparowane WNRW. Większe agregaty grafitowe obecne były we frakcji 1, natomiast ostatnia 8 frakcja zawierała jedynie nanocząstki węglowe. Analiza statystyczna zdjęć mikroskopowych dodatkowo wykazała, że w trakcie rozdzielania nastąpiła również segregacja nanorurek pod względem ich długości. Przykładowo frakcja 3 zawierała głównie WNRW o długości 25–30 μm , a frakcja 5 o długości 35–40 μm .

Warto wspomnieć jeszcze o pracy dotyczącej oczyszczania materiału zawierającego dwuściennie nanorurki węglowe (ang. *Double-Walled Carbon Nanotubes*, DWCNTs) [14]. Takie nanostruktury można m.in. otrzymać w wyniku kontrolowanej pirolizy metanu prowadzonej w obecności niklu osadzonego na nanoporowatym MgO . Autorzy zastosowali konwencjonalny sposób oczyszczania. Katalizator usunięto za pomocą stężonego kwasu solnego. Węgiel amorficzny utleniono w trakcie wygrzewania próbek w powietrzu w przedziale temperatur 400–750°C. Analiza (SEM, HRTEM, EDS) końcowego produktu wykazała wysoką skuteczność tej procedury.

Bardzo wiele uwagi w literaturze poświęca się otrzymywaniu uporządkowanych warstw nanorurek. Takie podłoża już dziś służą jako podstawowe elementy prototypowych wyświetlaczy. W pracy [15] zajmowano się oczyszczaniem warstw WNRW osadzonych na podłożu kwarcowym. Pierwszy etap obejmował usunięcie węgla amorficznego w wyniku ogrzewania próbek w powietrzu (200–400°C). Następnym krokiem było usunięcie cząstek katalizatora (Fe) przy użyciu 12% roztworu kwasu solnego. Warto zaznaczyć, że właściwości emisyjne warstw nanorurek znacznie się pogarszają, gdy na końcach NRW obecne są nanocząstki metali. Mikroskopia elektronowa i spektroskopia ramanowska nie wykazały znaczących zmian morfologicznych i strukturalnych oczyszczonych WNRW.

W 2004 roku ukazała się praca [16] o skutecznym oczyszczaniu liniowo zorientowanych wielościennych nanorurek węglowych osadzonych na podłożu kwarcowym. W celu usunięcia węgla amorficznego i zdefektowanych nanorurek autorzy naświetlali próbkę za pomocą lasera emitującego podczerwień (1064 nm). Próbkę znajdowała się w atmosferze dwutlenku węgla. Analiza mikroskopowa (SEM) i rentgenowska (XRD) wykazała znaczne zwiększenie czystości i jednorodności finalnego produktu. Na uwagę zwraca prostota użytej metody i stosunkowo niski koszt oczyszczenia jednostkowej masy nanorurek.

2. OCZYSZCZANIE NANORUREK JEDNOŚCIENNYCH

Pierwsze doniesienia literaturowe o oczyszczaniu nanorurek jednościennych pochodzą z 1996 r [17]. Nanorurki otrzymano metodą elektroflukową, przy użyciu katalizatora niklowo-żelazowego. Pierwszy etap procesu oczyszczania miał na celu rozbić cząstki produktu (była to sadza zebrana po eksperymencie) na submikronowe cząstki. Aby to osiągnąć sadzę poddano działaniu wrzącej wody przez 12 godzin. Po odseparowaniu i wysuszeniu osadu węglowego, przeprowadzono ekstrakcję fulerenów w aparacie Soxhleta. Węgiel amorficzny spalono poprzez wygrzewanie próbki w powietrzu przez 20 minut w temperaturze 470°C. Z kolei cząstki katalizatora uległy rozтворzeniu w 6M kwasie solnym. Po tej procedurze oczyszczania masa pierwotnej próbki zmniejszyła się o 80%. Autorzy oszacowali (za pomocą mikroskopii transmisyjnej i spektroskopii Ramana) zawartość nanorurek w produkcie końcowym na 95%. W pracy [18] japońscy naukowcy zastosowali podobną procedurę oczyszczania. Warto wspomnieć, że określili oni (metoda ICP-MS) zawartość metali w końcowym produkcie, która wynosiła 2,3% wag. Ni oraz 2,5% wag. Fe. Metale te pochodziły z rdzeni nanokapsulek węglowych, które zawarte były, obok JNRW, w produkcie.

Odmianą metodę oczyszczania zastosowali Zhang i inni [19]. Nanorurki jednościenne otrzymano w wyniku ablacji laserowej grafitu impregnowanego Ni i Co. W pierwszym etapie oczyszczania produkt poddano działaniu powietrza (przepływ około 70 ml/h) w temperaturze 350°C. Ta procedura posłużyła usunięciu węgla amorficznego. W celu usunięcia cząstek katalizatora próbkę zdyspergowano w stężonym kwasie solnym i umieszczono w ultrawirówce na 24 godziny. Następnie zebrany osad przemyto wodą dejonizowaną, zdyspergowano w roztworze surfaktantu i przesączono próżniowo przez system membran, o średnicy porów 1 i 0,2 μm . Mała średnica porów membrany powodowała separację długich (lecz cienkich) jednościennych nanorurek węglowych od pozostałych nanocząstek. Zgromadzony na powierzchni membrany osad zawierał wiązki JNRW, co zostało potwierdzono przy pomocy mikroskopii HRTEM i spektroskopii ramanowskiej. W pracy tej po raz pierwszy poruszono zagadnienie destrukcji nanorurek pod wpływem działania silnych kwasów. Kontrolną próbkę nanorurek węglowych poddano analogicznej procedurze oczysz-

czania, jednakże zamiast kwasu solnego użyto mieszaniny stężonych kwasów HNO_3 i H_2SO_4 . Końcowy produkt również zawierał wiązki JNRW, ale dokładna analiza zdjęć mikroskopowych wykazała ich częściową amorfizację.

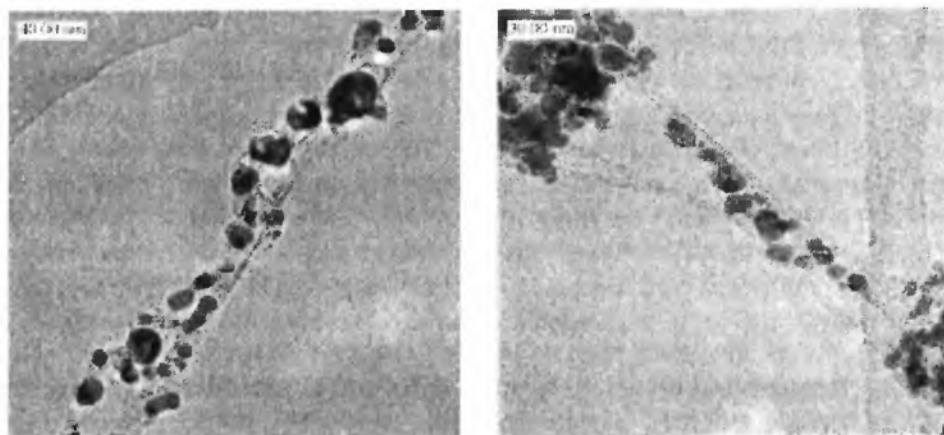
W publikacji [20] przedstawiono metodę otrzymywania wiązek nanorurek o podobnej skrętności. Procedurze oczyszczania poddano komercyjny materiał zawierający ok. 40% jednościennych nanorurek węglowych. Fulereny usuwano przy pomocy ekstrakcji w aparacie Soxhleta, zaś cząstki katalizatora przy użyciu wrzącego stężonego kwasu azotowego. Po przemyciu próbki wodą dejonizowaną, zdyspergowano ją w roztworze surfaktantu (SDS). Utworzoną zawiesinę odsączono próżniowo na membranie teflonowej o średnicy porów 200 nm. Otrzymano cienki „płatki” węglowy (tzw. *buckypaper*), którego masa stanowiła 10% masy pierwotnej próbki. Morfologię końcowego produktu badano stosując mikroskop wykorzystujący efekt tunelowy (ang. *scanning tunneling microscopy*, STM). Zawartość nanorurek oszacowano na ok. 80%. Dokładna analiza zdjęć mikroskopowych wykazała, że w obrębie jednej wiązki JNRW wszystkie nanorurki charakteryzowały się tą samą skrętnością.

Nieniszcząca metoda oczyszczania JNRW zaproponowała grupa Li [21]. Nanorurki otrzymano w wyniku termicznego rozkładu węglowodorów w obecności ferrocenu. Tygodniowe(!) wymywanie próbki benzenem pozwoliło na całkowitą eliminację fulerenów. Cząstki żelaza (pochodzącego z rozkładu nośnika katalizatora – ferrocenu) usunięto w trakcie 1-godzinnej akcji ultradźwięków na próbkę w stężonym kwasie solnym. Po przemyciu, próbkę wymrożono w ciekłym azocie, a następnie wysuszono. Z 200 mg początkowej masy otrzymano 75 mg preparatu zawierającego 95% JNRW. Uzyskano ponad 20-krotny spadek zawartości żelaza (monitoring metodą EDS, ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*). Dodatkowo stwierdzono (przy użyciu mikroskopu TEM i spektroskopii Ramana), że zastosowana metoda nie działa niszcząco na nanorurki węglowe. W pracy [22] zaproponowano metodę prowadzącą do całkowitego usunięcia cząstek katalizatora. Wypróbowano szereg substancji usuwających metale: kwas solny (38%), kwas siarkowy (VI) (96%), kwas azotowy (V) (65%), kwas fluorowodorowy (48%). Używano również surfaktantu Triton-X, jako środka stabilizującego zawiesiny nanorurek w wodzie. Proces oczyszczania monitorowano przy użyciu analizy EDS. W przypadku użycia mieszaniny kwasów HF i HNO_3 (1:1) z dodatkiem surfaktantu, w oczyszczonej próbce nie wykryto śladów metali.

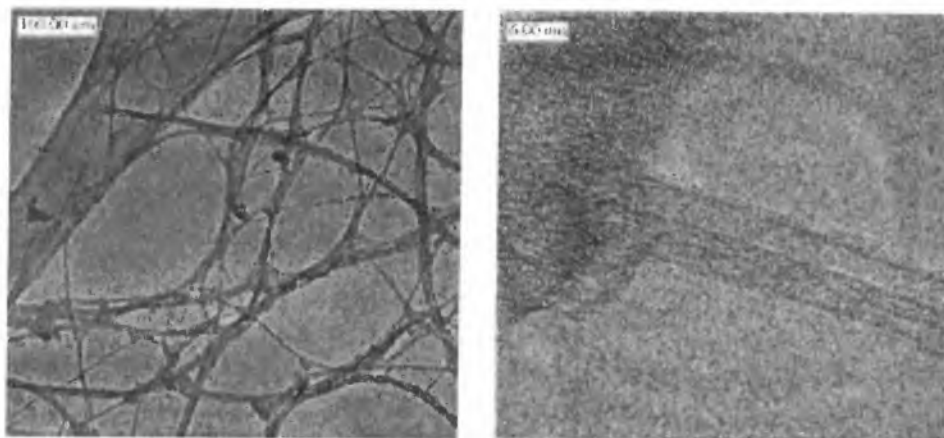
Bardzo ciekawe wyniki z aplikacyjnego punktu widzenia przedstawiono w publikacji [23]. Sadzę zawierającą nanorurki węglowe wyprodukowano poprzez elektrolukowe odparowywanie grafitu z katalizatorami Ni i Y. Warto podkreślić, że w tym przypadku wyładowanie elektryczne prowadzono przy użyciu prądu przemiennego. Cząstki katalizatora usunięto w trakcie 10-godzinnej gotowania próbki w stężonym kwasie azotowym. Zawiesinę odwirowano i zdekantowano znad osadu roztwór, który zawierał zdyspergowane nanorurki. Przy użyciu obrotowej wyparki próżniowej odparowano wodę. Ze ścianek kolby z łatwością odchodziły „płaty węglowe” o długości sięgającej kilku centymetrów. Kolejnym etapem oczyszczania, było usu-

nięcie fulerenów, poprzez zastosowanie ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Końcowa obróbka materiału polegała na wygrzewaniu materiału w atmosferze azotu w temperaturze 250°C. Masa oczyszczonego produktu stanowiła 20% masy próbki pierwotnej. Analiza mikroskopowa (SEM, HRTEM) wykazała obecność długich wiązek nanorurek jednościennej. Zawartość metali w próbce końcowej oszacowano za pomocą termogravimetrii na 2%. Autorzy zaproponowali bardzo proste wytłumaczenie faktu wzrostu tak długich nici nanorurek. Otóż w trakcie odparowywania wody przepływ cieczy oraz oddziaływania van der Waalsa indukują oddziaływanie pomiędzy krótkimi wiązkami JNRW, co w końcowym etapie prowadzi do otrzymania splecionych centymetrowych nici zbudowanych z nanorurek jednościennej.

W Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego podjęto próby oczyszczenia jednościennej nanorurek węglowych powstałych podczas elektrołukowej sublimacji grafitowej anody zawierającej żelazo. Zdjęcia mikroskopowe surowego produktu przedstawia Rys. 1. Oprócz wiązek nanorurek widoczne są ziarna katalizatora, nanokapsułki i „cebulki” węglowe. Procedura oczyszczania polegała na ogrzewaniu materiału we wrzącym 2M HNO₃ przez 6 godzin. Następnie próbkę przemywano wielokrotnie wodą destylowaną i etanolem. Rys. 2 przedstawia zdjęcia mikroskopowe oczyszczonego produktu. Zastosowana procedura pozwoliła usunąć niemal całą ilość katalizatora. Zastosowanie kwasu azotowego, który charakteryzuje się znaczną mocą utleniającą spowodowało częściową amorfizację nanorurek, co jest widoczne na Rys. 2.

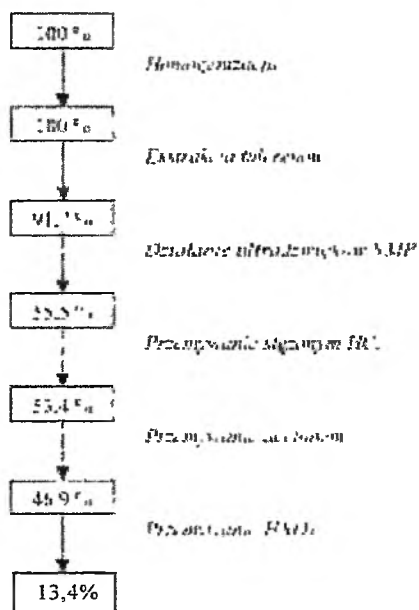


Rysunek 1 Zdjęcia HRTEM surowego produktu



Rysunek 2 Zdjęcia HRTEM oczyszczonego produktu

Efektywny sposób oczyszczania JNRW, bez użycia surfaktantów, zaproponował Umek ze wsp. [24]. Procedurze oczyszczania (Rys. 3) poddano sadzę produkowaną przez firmę MER (USA). Pierwszy jej etap polegał na homogenizacji próbki poprzez pięciogodzinne gotowanie w wodzie destylowanej. Następnie fulereny usunięto poprzez ekstrakcję trichloroetylenem (wymycie niższych fulerenów) i pirydyną (wymycie wyższych fulerenów). Podczas kolejnego etapu wysuszoną sadzę poddano działaniu ultradźwięków w NMP (*N*-metylo-2-pyrrolidon). Zawiesinę przefiltrowano, a pozostały osad trzykrotnie przemyto stężonym kwasem solnym, a następnie wielokrotnie przemywano acetonem. Odwirowany i przefiltrowany osad węglowy potraktowano 4M, a następnie 6,5M roztworem kwasu azotowego. Ostatnim etapem było przemycie próbki metanolem i suszenie w atmosferze powietrza. Masa finalnej próbki stanowiła 13,4% masy pierwotnej. Otrzymany materiał zawierał 75% JNRW, co potwierdzono analizą statystyczną zdjęć mikroskopowych i widmami ramanowskimi. Jaką rolę spełniały poszczególne reagenty w przedstawionej procedurze oczyszczania? Kwas solny posłużył do usunięcia cząstek katalizatora, kwas azotowy do utlenienia węgla amorficznego. Autorzy pracy szczególną rolę przypisali NMP. Rozpuszczalnik ten przyczynił się do usunięcia grafitu i nanokapsulek węglowych, ze względu na łatwość zdyspergowania tych faz w rozpuszczalniku i późniejszej separacji od nanorurek w trakcie procesu filtrowania.



Rysunek 3 Schemat blokowy wieloetapowego procesu oczyszczania JNRW [24]

W pracy [25] przeanalizowano możliwości usunięcia grafitu i węgla amorficznego z sadzy zawierającej nanorurki. JNRW syntezowano przy użyciu metody elektrolukowej prądu stałego, poddając odparowaniu grafitową anodę domieszkowaną Ni i Y. Do oczyszczania wybrano „obrączkę” katodową (osad gromadzący się na powierzchni depozytu katodowego), ze względu na najwyższą zawartość nanorurek. Fulereny zostały usunięte przy pomocy ekstrakcji toluenowej, cząstki katalizatora roztworzono w stężonym HCl. Węgiel amorficzny i grafit usuwano w trakcie wygrzewania próbki w powietrzu. Wykorzystując metodę izotermicznej termogravimetrii ustalono, że wygrzewanie próbki w stałej temperaturze 335°C prowadzi do otrzymania produktu o maksymalnej zawartości JNRW. Dodatkowo wykazano, że nanorurki jednościenne wykazują wyższą stabilność termiczną w powietrzu niż węgiel amorficzny, jednakże w wyższych temperaturach ich trwałość jest niższa od trwałości grafitu. Oznacza to, że nie jest możliwe usunięcie grafitu, bez znacznej straty ilości JNRW.

Efektywną i ekonomiczną metodę oczyszczania JNRW zaproponowała Strong ze współpracownikami [26]. Komercyjny preparat zawierający nanorurki jednościenne, otrzymane metodą katalityczną HiPco, poddano trój etapowemu procesowi oczyszczania. Dwunastogodzinne wygrzewanie w atmosferze powietrza w temperaturze 250°C usunęło węgiel amorficzny oraz utleniło fulereny i otoczki węglowe nanokapsułek węglowych. Następnie próbkę poddano 70-godzinnemu działaniu stężonego HCl w aparacie Soxhleta. Ostatnim etapem było przemycanie materiału wodą dejonizowaną na membranie o średnicy porów 10–25 μm . Efektywność oczyszczania moni-

torowano obserwacjami mikroskopowymi, spektroskopią ramanowską oraz termogravimetrią. Finalny produkt zawierał ok. 90% JNRW i jedynie 0,2% wag. katalizatora. Autorzy pracy wykonali również próby oczyszczania z użyciem tylko procesu wygrzewania, bądź ekstrakcji kwasem, jednakże uzyskane wyniki były znacznie gorsze niż w przypadku opisanej wyżej pełnej procedury.

Grupa badawcza Li [27] z powodzeniem poddała oczyszczaniu JNRW otrzymane metodą elektrołukową w obecności katalizatora YNi_2 . Surowy materiał wygrzewano przez 1 godzinę w strumieniu powietrza ($320^\circ C$), a następnie poddano działaniu 2,6M HNO_3 . Autorzy zamiast tradycyjnego sposobu ogrzewania wybrali energię mikrofalową. Po trawieniu kwasem próbka poddana została wygrzewaniu w powietrzu ($450^\circ C$) celem usunięcia wody, kwasu i resztek węgla amorficznego. Końcowy produkt zawierał 97% niezdefektowanych JNRW.

Chińscy naukowcy [28] donieśli o bardzo prostej modyfikacji typowego układu elektrołukowego, służącego do syntezy JNRW. Zastosowali oni sześć rotujących anod (zamiast jednej, jak w przypadku klasycznym). Dodatkowo zamontowali wymienniki ciepła, które ogrzewały wewnętrzną stronę cylindrycznego reaktora. Badanie strukturalne produktów (SEM, HRTEM, Raman) wykazały, że zmiana temperatury ścian ma istotny wpływ na stopień czystości surowego produktu. Przykładowo dla temperatury $600^\circ C$ surowy produkt zawierał przeszło 70% JNRW.

Ukazały się również doniesienia [2] o metodzie pozwalającej bardziej selektywnie usuwać zanieczyszczenia grafitowe z produktów zawierających JNRW. Otóż dodatek nanometrowych cząstek złota do oczyszczanej próbki obniża temperaturę spalania zanieczyszczeń węglowych i tym samym wybitnie przyczynia się do wzbogacenia finalnego produktu w JNRW.

Nowatorską metodę oczyszczania JNRW zaproponowano w pracy [29]. Pierwszy etap polegał na usunięciu cząstek katalizatora za pomocą stężonego kwasu azotowego. Następnie, po wypłukaniu kwasu, próbkę poddano działaniu ultradźwięków w celu jej rozdrobnienia do rozmiarów submikrometrowych. Ostatnim etapem był rozdział próbki przy użyciu chromatografii. Jako fazę stacjonarną zastosowano spęczniany wodą metakrylan metylu. JNRW w odróżnieniu od zanieczyszczeń węglowych (węgiel amorficzny i nanoziarna grafitowe) są zbyt długie i nie są adsorbowane przez fazę stacjonarną kolumny. Wielokrotny rozdział chromatograficzny pozwala uzyskać bardzo czyste JNRW.

Otwartym problemem w procesie oczyszczania staje się również kontrola średnicy JNRW, która determinuje m.in. jej właściwości elektronowe. Zagadnienie oczyszczania preparatów nanorurkowych z jednoczesnym monitoringiem średnicy JNRW poruszono w pracach [30, 31]. Yudasaka [30] ze wsp. przedstawił metodę selektywnego oczyszczania nanorurek, ze względu na ich średnicę. Próbkę komercyjnych nanorurek (HiPco) oczyszczono wstępnie usuwając węgiel amorficzny, otoczki nanokapsulek (wygrzewanie przez 30 minut w atmosferze O_2 w temperaturze $300^\circ C$) i cząstki katalizatora (2 godziny działania gorącego kwasu solnego). Podczas kolejnego etapu nanorurki poddano działaniu dwóch czynników jednocześnie: 25% roztworu nadtlenu wodoru i wiązki światła laserowego (o długości fali 488 i 515 nm).

W czasie naświetlania rejestrowano widma ramanowskie. W przypadku, gdy czas naświetlania był dłuższy niż 5 minut, większość nanorurek uległa utlenieniu. Gdy laser działał krócej niż 5 minut, zauważono bardzo interesujące prawidłowości: w przypadku lasera 488 nm najłatwiej usuwane były nanorurki o średnicy 1,20 nm (wykazujące przewodnictwo metaliczne). Natomiast gdy używano lasera 515 nm, zwiększoną tendencję to utleniania wykazywały JNRW o średnicy 1,33 nm, zachowujące się jak półprzewodniki. Średnicę nanorurek określano dokładnie na podstawie analizy widm ramanowskich. Z kolei grupa badawcza Pichlera [31] podjęła się zagadnienia selektywnego utleniania nanorurek systemowanych metodą ablacji laserowej grafitu impregnowanego Ni i Co. Średnice JNRW określano za pomocą analizy widm absorpcyjnych nanorurek (średnica JNRW jest odwrotnie proporcjonalna do położenia maksimum pasma absorpcyjnego). Widma rejestrowano w obszarze od bliskiej podczerwieni do ultrafioletu. Średnica nanorurek (wartość średnia) w surowym produkcie wynosiła $1,21 \pm 0,14$ nm. Materiał (zawierający ok. 70% JNRW) poddano wygrzewaniu próżniowemu w temperaturze 600°C celem usunięcia fulerenów. W następnym etapie próbkę materiału poddano działaniu dwóch różnych czynników utleniających:

- 43-godzinne ogrzewanie w 2M HNO_3 , następnie 1-godzinne wygrzewanie próżniowe (700°C), celem odpędzenia cząsteczek rozpuszczalnika i kwasu;
- 70-godzinne wygrzewanie próbki w atmosferze O_2 pod ciśnieniem 10^{-6} mbar, następnie 1-godzinne wygrzewanie próżniowe celem odpędzenia molekuł tlenu;

W przypadku utleniania kwasem azotowym stężenie metali w próbce zostało zredukowane z 30 do 0,1%. Średnia wartość średnicy JNRW wynosiła $1,38 \pm 0,07$ nm. W przypadku atmosfery tlenowej wartość średnia średnicy nanorurek wynosiła $1,26 \pm 0,10$ nm. Obliczone wartości średnic JNRW (przy pomocy analizy profili linii widmowych) wykazywały wysoką zgodność ze średnicami oszacowanymi na podstawie zdjęć HRTEM.

Ciekawe wyniki przedstawiono w pracy [32]. Materiał do badań otrzymano za pomocą ablacji laserowej grafitu w obecności katalizatora (Co i Ni). W pierwszej fazie procesu oczyszczania materiał wygrzewano próżniowo w temperaturze 600°C w celu usunięcia fulerenów. Węgiel amorficzny usunięto poprzez trawienie 15% roztworem H_2O_2 . Cząstki katalizatora uległy roztworzeniu w 2M HNO_3 . Kolejnym krokiem było odseparowanie nanorurek od roztworu kwasu przy pomocy filtracji przeciwpłądowej. Resztki kwasów i rozpuszczalnika odpędzono w trakcie próżniowego wygrzewania w temperaturze 800°C . Surowy materiał zawierał początkowo 30% wag. katalizatorów. Autorzy pracy zauważyli (wykorzystując absorpcyjną spektroskopię atomową), że już po 7 minutach działania kwasu azotowego zawartość metali w oczyszczonej próbce spada do 0,5% wag. Po 43 godzinach ogrzewania próbki w kwasie zawartość metali nie przekraczała 0,05%.

Nowatorską metodę oczyszczania i skracania długości wiązek nanorurek jednościennych zaprezentowano w publikacjach [33, 34]. JNRW otrzymano metodą ablacji laserowej grafitu w obecności katalizatorów Ni i Co. Próbkę surowego materiału

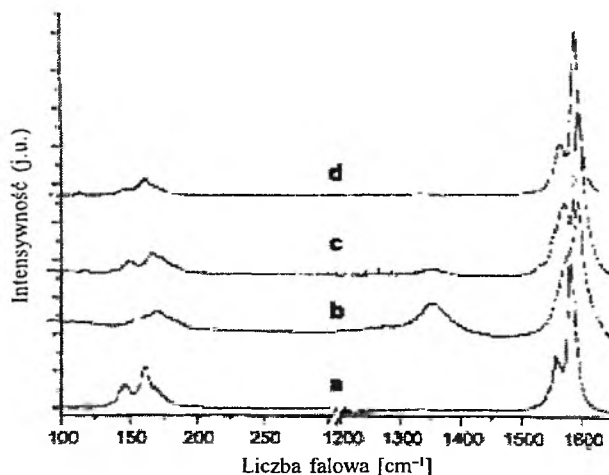
umieszczono w 2% chlorobenzenowym roztworze polimetylometakrylanu (PMMA). Mieszaninę poddawano działaniu ultradźwięków przez 5 godzin, następnie odwirowywano przez 1 godzinę i zdekatnowano. Roztwór z nad osadu przefiltrowano na membranach o średnicy porów od 20 do $0,25 \mu\text{m}$. Zebrany osad poddano działaniu kwasu azotowego celem usunięcia cząstek katalizatora. Węgiel amorficzny utleniono w temperaturze 400°C w atmosferze O_2 . Analiza mikroskopowa finalnego produktu wykazała obecność krótkich (rzędu kilku μm) wiązek nanorurek jednościennej. Dodatkowo nie stwierdzono obecności innych struktur w próbce. Autorzy prac zasygnalizowali, że niewielki (2% wag.) dodatek polimeru PMMA istotnie wpływa na efektywność procesu oczyszczania, zdecydowanie poprawia homogenizację produktu oraz sprzyja skracaniu długości wiązek JNRW. Testy porównawcze wykonane bez obecności PMMA pozwalały na oczyszczenie materiału, jednakże nie w takim stopniu, jak test wykonany z dodatkiem polimeru.

Dokładne badania struktury polimeru PMPV (*m*-fenylenowinyleno-co-2,5-dioktoksy-*p*-fenylenowinylen) wykazały, że tworzy on helikalne nici o średnicy 1,4–2,0 nm [2]. Ze względu na podobieństwo wymiarowe JNRW i tego polimeru wykazano możliwość bardzo prostego i efektywnego oczyszczania nanorurek. Łańcuchy PMPV otaczają selektywnie jednościenne nanorurki węglowe i jednocześnie izolują je od pozostałych zanieczyszczeń.

Na koniec części poświęconej JNRW warto przytoczyć oryginalną metodę opisaną w pracy [2]. Od dawna znane było zjawisko interkalowania grafitu różnymi substancjami. Okazało się, że tę właściwość można z powodzeniem wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń grafitowych. Przykładowo 200-godzinne wygrzewanie próbki w mieszaninie stopionych soli CuCl_2 -KCl powoduje interkalację chlorku miedziowego do cząstek grafitowych. Należy tutaj zaznaczyć, że JNRW takowemu „dopowaniu” nie ulegają. Następnie próbkę poddaje się redukcji wodorowej i utlenieniu w powietrzu (550°C). Spalaniu ulegają wyłącznie interkalowane cząstki grafitowe. Finalny produkt składa się praktycznie z czystych nanorurek jednościennej. Niestety, metoda ta obciążona jest wysokim kosztem, ze względu na długi czas oczyszczania materiału.

Wszystkie opisane powyżej badania dotyczyły oczyszczania jednościennej nanorurek węglowych, lecz nie zostało poruszone zagadnienie wpływu oczyszczania na jakość oczyszczonego produktu. Wpływ działania kwasu azotowego (bardzo często używanego do usuwania cząstek katalizatora) zaprezentowano w pracy [35]. Procedura polegała na oczyszczaniu JNRW otrzymanych w łuku, przy udziale katalizatora Ni-Y. Materiał ogrzewano z 3M HNO_3 przez 45 godzin. Po przepłukaniu wodą dejonizowaną preparat ogrzewano (300°C) w powietrzu przez 1 godzinę, a następnie wygrzewano (950°C) w Ar przez 10 godzin. Proces oczyszczania monitorowano na każdym etapie mikroskopią HRTEM, spektroskopią ramanowską (Rys. 4) i w podczerwieni oraz spektroskopią XPS. Kwas azotowy powoduje znaczną redukcję (ok. 90%) zawartości cząstek katalizatora. Jednocześnie sprzyja rozdzielaniu wiązek nanorurek na wiązki o mniejszej średnicy, oraz powoduje amorfizację „zewnątrz-

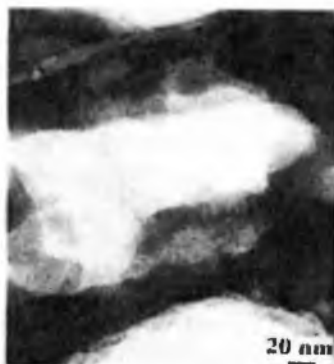
nych” nanorurek wiązki. Długotrwałe działanie HNO_3 na materiał nanorurkowy powoduje również interkalację cząsteczek kwasu w wiązki JNRW oraz wprowadza grupy funkcyjne (głównie karboksylowe i karbonylowe) na powierzchnię nanorurek. Dokładna analiza uzyskanych wyników wykazuje, że powstały węgiel amorficzny można utlenić dzięki ogrzewaniu w powietrzu, a interkalowane molekuly HNO_3 i grupy funkcyjne na powierzchni zostaną usunięte w trakcie długotrwałego wygrzewania w Ar.



Rysunek 4. Widma Ramana: a – surowe JNRW, b – JNRW po działaniu kwasu azotowego, c – JNRW po wygrzewaniu w powietrzu, d – JNRW po wygrzewaniu w atmosferze Ar [35]

Monthieux ze wsp. [36], badając wpływ oczyszczania na jakość JNRW, zastosował typową procedurę oczyszczania. Na początku usuwał cząstki katalizatora (przy pomocy kwasów utleniających HNO_3 i H_2SO_4 , bądź ich mieszanin), następnie wygrzewał próżniowo (10^{-6} mbar) preparat w temperaturze 1200°C . W niektórych przypadkach próbki poddawano działaniu ultradźwięków w dimetyloformamidzie (DMF). Proces oczyszczania monitorowano za pomocą mikroskopii HRTEM oraz rentgenografii (XRD). Najmniejsze zmiany (minimalna amorfizacja powierzchni wiązek JNRW) zaobserwowano w przypadku użyciu zimnego stężonego HNO_3 i późniejszego wygrzewania próżniowego. W przypadku kontrolnego testu z użyciem wyłącznie HNO_3 produkt zawierał „nietknięte” nanorurki, lecz analiza rentgenostrukturalna wykazała obecność fulerytu (uporządkowana sieć molekuł C_{60}). Dopiero zastosowanie wygrzewania próżniowego pozwoliło wyeliminować fulereny. W przypadku użycia gorącego (70°C) HNO_3 , bądź mieszaniny gorących kwasów HNO_3 i H_2SO_4 wiązki nanorurek wykazują znaczną amorfizację, a pozostałe JNRW ulegają destrukcji pod wpływem wiązki elektronów w czasie obserwacji mikroskopowych. Największą degradację wiązek jednościenne spowodowało użycie mieszaniny gorących (90°C) HNO_3 i H_2SO_4 . Oczyszczony materiał nie zawierał wiązek JNRW, lecz

amorficzne nanowłókna węglowe (Rys. 5). Przebadano również wpływ DMF na strukturę nanorurek. Jako materiału wejściowego użyto nanorurek oczyszczonych za pomocą zimnego HNO_3 , ze względu na minimalne zaburzenia strukturalne. Przez 15 godzin próbka była traktowana ultradźwiękami w dimetyloformamidzie. Wiązki JNRW wykazały znacznie posuniętą amorfizację (Rys. 6), pozostałe nanorurki były bardzo wrażliwe na działanie wiązki elektronów



Rysunek 5. JNRW po trawieniu mieszaniną HNO_3 i H_2SO_4 [36]



Rysunek 6. JNRW po traktowaniu ultradźwiękami w DMF [36]

Istotnym aspektem używania kwasów azotowego i solnego jest ich wpływ na właściwości elektronowe oczyszczonych JNRW. Zagadnienie to poruszono w pracy [37]. Autorzy zbadali za pomocą mikroskopii STM jednościenne nanorurki oczyszczane przy pomocy HCl lub HNO_3 . W przypadku użycia kwasu solnego w obrębie jednej wiązki obecne były półprzewodzące JNRW o przewodnictwie typu p. Trawienie kwasem azotowym powoduje pojawienie się nanorurek o przewodnictwie zarówno typu p i n.

Bardzo ciekawe wyniki z aplikacyjnego punktu widzenia przedstawiła grupa Krupkego [38]. Okazało się, że możliwy jest rozdział nanorurek półprzewodzących od metalicznych za pomocą dielektroforezy. Wysokie natężenia pola elektrycznego (rzędu 10^6 V/m) indukują różne polaryzacje elektryczne w nanorurkach metalicznych i przewodzących. Różnica tych wartości została wykorzystana do efektywnego rozdziału JNRW. Jak dotąd autorom udało otrzymać się nanogramowe ilości nanorurek bądź to metalicznych, bądź półprzewodzących. Jednakże nawet tak niewielkie ilości mogą zostać wykorzystane, przykładowo do budowy wielu nanourządzeń elektronicznych.

Podsumowując, zdecydowana większość opisanych metod oczyszczania NRW cechuje się wieloetapowością, pracochłonnością i często niską wydajnością. Przykładowo w pracy [1] stwierdzono, że koszt oczyszczenia jednostkowej masy nanorurek znacznie przewyższa nakłady finansowe poniesione na proces ich syntezy. Wszystkie te przesłanki w chwili obecnej rzutują na ciągle wysoką cenę rynkową nanorurek. Jednakże z uwagi na ogromne zainteresowanie środowiska naukowego i przemysłu tematyką nanowęgli (JNRW, WNRW i inne nanostruktury węglowe [3]) można przewidzieć, że te nanomateriały w niedalekiej przyszłości zostaną wykorzystane, zaś zagadnienie efektywnego oczyszczania i separacji NRW zostanie do końca rozwiązane.

Praca niniejsza została dofinansowana przez KBN w ramach projektu badawczego 4 T08D 021 23 realizowanego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Autorzy dziękują prof. J. Kozubowskiemu i mgr M. Woźniakowi za zdjęcia mikroskopowe (HRTEM).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Robertson, *Materialstoday*, 2004, 7(10), 46.
- [2] A. Huczko, *Nanorurki Węgłowe. Czarne diamenty XXI wieku*, BEL Studio, Warszawa 2004.
- [3] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, P. Baranowski, J. Kozubowski, M. Woźniak, M. Leonowicz, W. Kaszuwara, *Wiad. Chem.*, 2004, 58, 163.
- [4] S. Iijima, *Nature*, 1991, 354, 56.
- [5] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, 1990, 347, 354.
- [6] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey, *Carbon*, 2001, 39, 1681.
- [7] Y.S. Park, Y.C. Choi, K.S. Kim, D.-C. Chung, D.J. Bae, K.H. An, S.C. Lim, X.Y. Zhu, Y.H. Lee, *Carbon*, 2001, 39, 655.
- [8] M. Shiraishi, M. Ata, *Carbon*, 2001, 39, 1913.
- [9] P.X. Hou, Q.H. Yang, H.M. Cheng, *Carbon*, 2002, 40, 81.
- [10] X.H. Chen, C.S. Chen, Q. Chen, F.Q. Cheng, G. Zhang, Z.Z. Chen, *Materials Letters*, 2002, 57, 734.
- [11] W. Huang, Y. Wang, G. Luo, F. Wei, *Carbon*, 2003, 41, 2585.
- [12] Gy. Onyestyak, J. Valyon, K. Hernadi, I. Kiricsi, L.V.C. Rees, *Carbon*, 2003, 41, 1241.
- [13] H. Kuzmany, *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings 442*, Melville, New York, 1998, s. 39.

- [14] W.Z. Li, J.G. Wen, M. Sennet, Z.F. Ren, Chem. Phys. Lett., 2003, **368**, 299.
- [15] C.V. Nguyen, L. Delzeit, M. Matthews, B. Chen, M. Moryappan, J. Nanosci. Nanotech., 2003, **3**, 121.
- [16] X. Bai, D. Li, D.D. Du, H. Zhang, L. Chen, J. Liang, Carbon, 2004, **42**, 2125.
- [17] K. Tohji, G.T. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, Nature, 1996, **383**, 679.
- [18] K. Tohji, M. Sugano, A. Kasuya, Y. Nishina, Y. Saito, H. Takahashi, Appl. Surf. Sci., 1999, **144-145**, 657.
- [19] Y. Zhang, Z. Shi, Z. Gu, S. Iijima, Carbon, 2000, **38**, 2055.
- [20] P. Umek, A. Hassaniien, M. Tokumoto, D. Mihailovic, Carbon, 2000, **38**, 1723.
- [21] F. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, P.H. Tan, G. Su, Carbon, 2000, **38**, 2041.
- [22] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, Carbon, 2002, **40**, 985.
- [23] H. Huang, H. Kajiura, A. Yamada, M. Ata, Chem. Phys. Lett., 2002, **356**, 567.
- [24] P. Umek, D. Vrbancic, M. Remskar, T. Mertelj, P. Ventrurini, S. Pejovnik, D. Mihailovic, Carbon, 2002, **40**, 2581.
- [25] S. Gajewski, H.-E. Maneck, U. Knoll, D. Neubert, I. Dorfel, R. Mach, B. Strauss, J.F. Friedrich, Diamond and Related Materials, 2003, **12**, 816.
- [26] K.L. Strong, D.P. Anderson, K. Lafdi, J.N. Kuhn, Carbon, 2003, **41**, 1477.
- [27] H. Li, L. Feng, L. Guan, Z. Shi, Z. Gu, Solid State Communications, 2004, **132**, 219.
- [28] T. Zhao, Y. Liu, Carbon, 2004, **42**, 2735.
- [29] H. Kuzmany, *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures AIP Conference Proceedings 544*, Melville, New York, 2000, s. 246.
- [30] M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, Chem. Phys. Lett., 2003, **374**, 132.
- [31] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W. Pompe, R.J. Kalenczuk, J. Fink, Chem. Phys. Lett., 2002, **363**, 567.
- [32] R.J. Kalenczuk, E. Borowiak-Paleń, Przemysł Chemiczny, 2003, **82(3)**, 149.
- [33] M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio, S. Iijima, Chem. Phys. Lett., 2001, **349**, 25.
- [34] A. Koshio, M. Yudasaka, S. Iijima, Chem. Phys. Lett., 2001, **341**, 461.
- [35] M.T. Martinez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J.L.G. Fierro, W. K. Maser, Carbon, 2003, **41**, 2247.
- [36] M. Monthieux, B. W. Smith, B. Burtiaux, A. Claye, J.E. Fischer, D.E. Luzzi, Carbon, 2001, **39**, 1251.
- [37] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, F. Heinrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M.M. Kappes, Carbon, 2002, **40**, 417.
- [38] R. Krupke, F. Heinrich, H. Lohneisen, M.M. Kappes, Science, 2003, **301**, 344.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 listopada 2004

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE
LVII. PROFESOR MASTALERZ JAKO EGZORCYSTA

Ignacy Z. Siemion

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

„Wszędzie wokoło pełno jest różnego rodzaju mitów i pseudonauki”

Rirchard P. Feynman (*Przyjemność poznania*)



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 22 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 7 książek, 270 prac oryginalnych i ponad 100 artykułów przeglądowych

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

Nieustrudzony w swoim chemicznym piarstwie profesor Przemysław Mastalerz sprezentował nam nowe swoje dzieło napisaną w języku angielskim książkę pt *The true story of DDT, PCB, and dioxin* [1]. Książka liczy sobie 226 stron tekstu, zawiera 30 tabel i 14 rysunków. Spis cytowanego piśmiennictwa liczy sobie 552 pozycje, sięgające roku 2004 włącznie. Dobrą orientację w treściach książki zapewnia Czytelnikowi obszerny indeks rzeczowy.

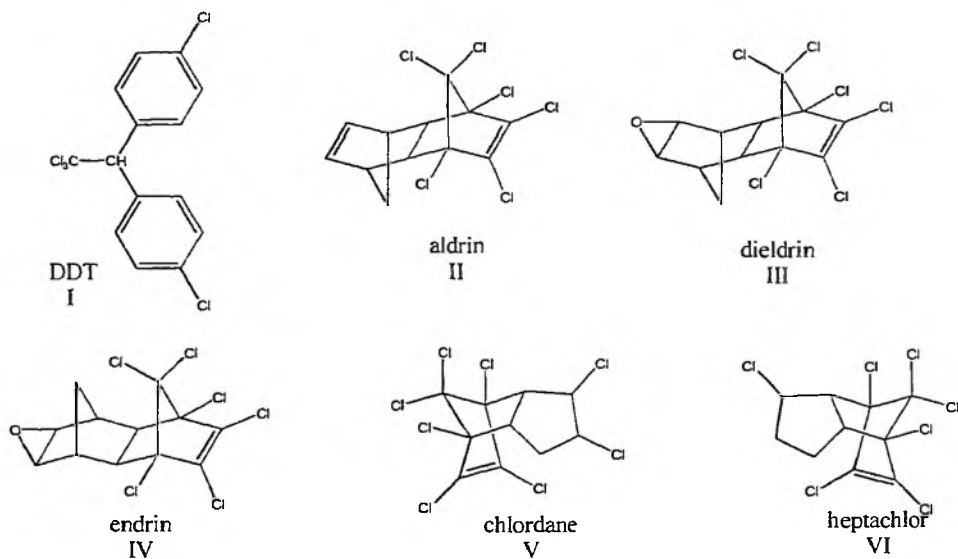


Rysunek 1 Okładka książki profesora Mastalerza

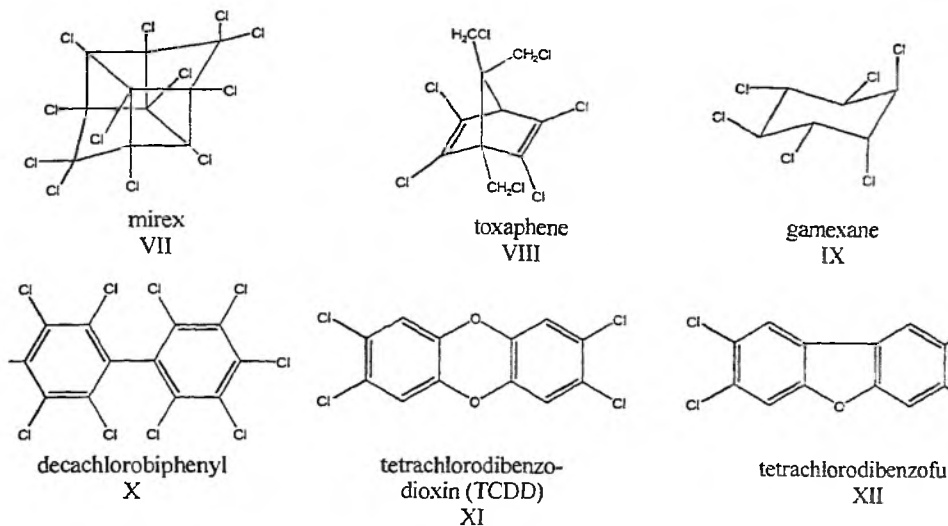
Pisząc to dziełko prof. Mastalerz dokonał ogromnej pracy. Wcześniej już ogłosił po polsku w naszych „Wiadomościach Chemicznych” serię trzech obszernych artykułów, podejmujących wskazany w tytule książki temat. Były to kolejno:

1. Krótki kurs historii POP. Część pierwsza: DDT. *Wiadomości Chemiczne* **57**, 671–775 (2003).
2. Krótki kurs historii POP. Część druga: PCB. *Wiadomości Chemiczne* **58**, 81–130 (2004); ten artykuł powstał przy udziale pani Alicji Kluczyk.
3. Krótki kurs historii POP. Część trzecia: dioksyny. *Wiadomości Chemiczne* **58**, 293–337 (2004).

Figurujący w tytułach skrót POP, chociaż dla Czytelników starszego pokolenia musi się w oczywisty sposób kojarzyć z minioną rzeczywistością polityczną, wywodzi się z umiędzynarodowionego terminu *Persistent Organic Pollutants*, jakim oznaczono środki ochrony upraw, związki owadobójcze i herbicydy. Wśród nich specjalną uwagę ruchy ochrony środowiska darzą „parszywą dwunastkę”, 12 związków chloroorganicznych, przedstawionych na wziętym z książki prof. Mastalerza Rys. 1. Najbardziej zaś reprezentacyjnymi wśród nich są właśnie tytułowi bohaterzy prac Mastalerza: DDT, PCB i dioksyny. W maju 2001 roku przedstawiciele 127 krajów podpisali w Sztokholmie konwencję, zalecającą ograniczenie produkcji należących do tej dwunastki związków. Stały się też one obiektem zawziętych napaści różnorodnych ruchów ochrony środowiska, różnych, używając terminologii Mastalerza, ekowojowników. Tępienie głoszonych przez nich kłamstw i odślanianie głębin ich ignorancji jest nie od dziś światłym celem prof. Mastalerza. Tyle że akcje ekowojowników zaliczyć trzeba do działań politycznych a nie naukowych. Tam zaś gdzie chodzi o politykę, kończy się władanie argumentów merytorycznych. Tam przecież chodzi o wywoływanie emocji społecznych, i w ogóle przestają się tam liczyć rzeczowe argumenty. Dlatego trudom prof. Mastalerza, choć żał tak mówić, nie można wróżyć większej skuteczności. Tym bardziej więc są one godne podziwu.



Rysunek 2. Rodzina POP



Rysunek 2. Ciąg dalszy

Książka, o której mówimy, jest jakby podsumowaniem wymienionej wyżej serii artykułów. Ale to podsumowanie stanowi dzieło samoistne, przemyślane i ograniczone do kwestii najistotniejszych. Trzy poprzednio wydane artykuły traktowały treści na sposób, można by rzec, liniowy. Były to trzy oddzielne monografie trzech tytułowych związków organicznych. W swojej książce natomiast prof. Mastalerz traktuje ten sam temat na sposób porównawczy, umieszczając trzy tytułowe związki obok siebie i omawiając kolejno ich występowanie w materiale biologicznym, biodegradację, toksyczność i ewentualną rolę w ludzkich chorobach i schorzeniach. Wymagało, to rzecz jasna, napisania zupełnie nowego tekstu i dokonania odpowiednich skrótów. Wystarczy powiedzieć, że liczbę tabel ograniczył Autor z 54 (łącznie w trzech artykułach) do 30, a listę pozycji cytowanej literatury z 1213 do 552. Tekst zyskał w ten sposób na zwartości i zwięzłości a Autor mógł się skoncentrować na najważniejszych kwestiach. Pisząc swą książkę prof. Mastalerz zgromadził i przeczytał (!) przeszło 2 tysiące publikacji mniej czy bardziej naukowych. Na Rys. 3 widzimy jak stoi obok ułożonego w stos zestawu zgromadzonej przezeń literatury przedmiotu.

Omawianą tu książkę napisał wielce doświadczony autor i wysoce aktywny badacz. Własne poszukiwania badawcze prof. Mastalerza skupiały się na chemii i biologii kwasów aminofosfonowych, fosforowych analogach aminokwasów białkowych. Był w swoim czasie absolutnym pionierem tej tematyki. Pamiętam dobrze, jak się to zaczęło. Pracowaliśmy podówczas na sąsiadujących ze sobą stołach laboratoryjnych w suterenowej pracowni Zakładu Chemii Fizjologicznej wrocławskiej Akademii Medycznej. Nasi koledzy nazywali pracownię „jaskinią”, a nas – „jaskiniowcami”. Narysowałem nawet kiedyś na ścianie pracowni całą naszą grupę jako

ubranych w skóry zwierząt jaskiniowców. Byli tam – na tym rysunku – obok autora – P Mastalerz, J. Lisowski, A. Szewczuk, K. Nowak. Późniejsze remonty pokryły fresk warstwą tynku, ale może kiedyś ktoś podczas kolejnego remontu odkryje to tajemnicze dzieło i będzie się zastanawiał, co też ono znaczy. Tam, w naszej „jaskini”, zrodziły się pierwsze prace prof. Mastalerza o kwasach aminofosfonowych. O wartości jego badawczego dorobku świadczy i to, że Jego wyniki były cytowane w piśmiennictwie światowym ponad 1500 razy. W gruncie rzeczy to właśnie prace nad związkami fosforoorganicznymi doprowadziły Go do problematyki, której poświęcił swoją ostatnią książkę.



Rysunek 3 Profesor Mastalerz i zgromadzona przez niego literatura przedmiotu

W książce prof. Mastalerza dominującym uczuciem jest uczucie gniewu. Gniewu skierowanego do takich ludzi, którzy osobiście nie rezygnując z wszelkich życiowych udogodnień, jakie przyniosło masowe zastosowanie osiągnięć chemii do produkcji żywności i innych dóbr materialnych, czy do ochrony zdrowia, równocześnie jak mogą postponują dobre imię chemii. Przeciwnikiem prof. Mastalerza jest więc potężniejsza armia zawodowych „obrońców” środowiska naturalnego. Prof. Mastalerz nazywa ich „ekowojownikami”. Armię tę wspomaga falanga poszukujących

sensacji dziennikarzy, którzy nie zwykli dbać o skrupulatne sprawdzenie prawdziwości prezentowanych przez nich wiadomości. Prof. Mastalerz zajmuje się więc demaskowaniem pobudek działań tego towarzystwa. Wskazuje na wielokrotne przeinaczenia i przekłamania, obficie występujące w publikacjach „ekowojowników”. Jego książka skierowana więc jest na odbudowę ducha zawodowo czynnych chemików, ducha, co tu nie mówić, udręczonego skoncentrowaną krytyką rozmaitych mediów i publikatorów. Dostarcza też ona rozumnych argumentów, pozwalających chemikowi przeciwstawić się takim atakom. I to właśnie jest książki Mastalerza największą zasługą.

Bo czyż można bez piekającej dezaprobaty czytać o przytoczonej przez Mastalerza argumentacji czerniena Klubu Rzymskiego, A. Kinga, usprawiedliwiającego zaniechanie użycia DDT troską o zahamowanie nadmiernego wzrostu populacji ludzkiej w biednych krajach: „*I am against DDT because eradication of malaria increases the overpopulation*”. Wypowiedź ta obnaża prawdziwe motywy działań obrońców „naturalnego środowiska”, motywy wyraźnie odwołujące się w gruncie rzeczy do szczególnej i „z natury uprzywilejowanej” roli rasy białej. Amoralność tej argumentacji odsłania nam nową twarz Autora książki, twarz moralisty właśnie. Tutaj szukać trzeba źródła gniewnego tonu Autora książki, tonu dominującego, moim zdaniem, w jej treściach.

Szczególne oburzenie prof. Mastalerza budzi nierzetelność argumentacji „ekowojowników”, naciąganie przez nich faktów, pomijanie głosów przeciwstawiających się ich wywodom. W swoim zacierzewieniu działać oni zwykli „prawem” i „lewem”, a z lektury książki wynosi się przekonanie, że to „lewe” częstokroć przeważa.

Nie ma potrzeby, bym tu, rozdział o rozdziale, streszczał książkę Mastalerza. Moim celem jest zachęcić Kolegów do sięgnięcia po tę książkę, dostępną m.in. w prowadzonym przez Autora Wydawnictwie Chemicznym. A są takie fragmenty książki, które, jak to wiem z własnej lektury, czyta się z niemalą przyjemnością. Jak choćby ten, w którym Autor opowiada o rzekomym niszczeniu przez DDT populacji ptaków. Prof. Mastalerz przekonująco wskazuje, że znacznie groźniejsza jest tutaj taka „zwykła” działalność człowieka, jak myślistwo, odławianie ptaków podczas ich wędrówek i bezmyślne trucie ptaków. A „diaboliczny” związek chemiczny, DDT, nie wywołuje, jak wykazało wieloletnie już doświadczenie, żadnej swoistej dla tego związku choroby.

Albo fragment o dioksynach, dokumentujący przesadne oceny ich toksyczności. Autor omawia tu dokładnie katastrofę przemysłową w Seveso (1976). W jej wyniku zanotowano 137 przypadków trądu chlorowego, który istotnie powoduje TCDD. Objawy tej choroby powszechnie niedawno obserwowaliśmy, patrząc na twarz prezydenta Ukrainy, Juszczenki. Od katastrofy w Seveso minęło już 28 lat. Obok 137 przypadków trądu chlorowego żadnych innych toksycznego działania dioksyn nie zaobserwowano.

Z dużą uwagą traktuje prof. Mastalerz sprawę rzekomych rakotwórczych własności DDT i TCDD. Mają one być związane ze słabą estrogenną aktywnością tych

związków. Wskazując, jak dane o rakotwórczych własnościach tych związków są wyolbrzymiane, Autor przytacza niedawne wyniki wykazujące, że TCDD może mieć sama z siebie pewną aktywność antynowotworową, gdyż blokuje promotery i w ten sposób może hamować wzrost komórek.

Sądy, formułowane przez prof. Mastalerza są wyraziste, kategoryczne. Ich kategoryczność może się nawet wydać zbyt mocna, jak na dzieło, bądź co bądź, naukowe. Ale znajduje ona uzasadnienie w zarozumiałej pewności siebie i nieprzenikalności na kontrargumenty licznych „ekowojowników”. Główną zaś myślą przewodnią dzieła jest „wbicie do głów” tezy o zależności efektów biologicznych od dawki działającej substancji. – Każda substancja – zdaje się napominać Autor – może okazać się toksyczna, albo też nietoksyczna. Zależy to od jej dawki. Jednym słowem, książka jest ostrą polemiką z przyjmowanym przez rozmaite „zielone” ruchy dogmatem o liniowej zależności efektów toksycznych związków chemicznych od ich dawek. W ten sposób książka Mastalerza – w jej aspekcie historycznym – nawiązuje do pradawnej myśli, sformułowanej przed 400 laty przez Paracelsusa.

To, co napisałem o tonie argumentacji prof. Mastalerza, nie znaczy, by miał on pomijać, czy przemilczać jakiegokolwiek argumenty dla prezentowanych wywodów niewygodne. Przeciwnie, stara się obiektywnie scharakteryzować wszystkie głosy „za” i „przeciw”. Mimo zaś gniewnego tonu, Jego wywody są spokojne. Tym spokojem omawiana książka różni się od innej książki Mastalerza. Mam na myśli tegoż Autora „Ekologiczne kłamstwa ekowojowników. Rzecz o szkodliwości kłamliwej propagandy ekologicznej” [2]. Tamtą książkę pisał Mastalerz dla „zwykłego” czytelnika, łatwo ulegającego gazetowym prawdom i powodowanym przez nie trwogom. Stąd brał się tekst gorący, wysycony polemiczną pasją. Prezentowana zaś dzisiaj książka skierowana jest raczej do zawodowo czynnych chemików. Ma ona ich uzbrajać w wiedzę potrzebną do przeciwstawiania się nadużyciom „ekowojowników”, ale i odbudowywać kondycje psychiczną chemików, szarpanych przez opinię społeczną za swoje i nie swoje grzechy.

Bo książka Mastalerza jest właściwie przyczynkiem do sprawy znacznie szerszej, niż przezeń podjęta. Sprawy, którą można by nazwać: „antychemizmem współczesnego społeczeństwa industrialnego”. Nie pamiętam już, jakiej lekturze zawdzięczam tę myśl, którą zaraz wyłuszczyć. Nie myślę jej przypisywać sobie, powtarzam jako u kogoś zapożyczoną. Otóż ten ktoś stwierdzał, że w powszechnych odczuciach i przekonaniach chemia zastąpiła dziś dawnego „złego ducha”, któremu można było przypisać własne niepowodzenia, czy nieszczęścia. Bo społeczeństwa nie mogą istnieć bez wiary w „siły nieczyste”, a stary diabeł zestarzał się i jakby rozplynął w niebycie. Przestał straszyć. A przecież ktoś musi odpowiadać za nasze stesy i depresje. Chemia jest natomiast dobrym kandydatem, by stać się „siłą nieczystą”. Powszechnie się jej nie rozumie, działa na sposób tajemniczy, magiczny. No i dziedziczy przecież tradycje białej i czarnej magii dawnych alchemików. Sprawa jest zatem poważna. Dzisiejszy chemik musi się zmierzyć z nowo tworzącym się mitem społecznym, mitem „złej chemii”. I jest to, jeśli zważyć na siłę społecznego mitu, niełatwe.

Diabolizacja chemii jest tylko fragmentem szerszego antynaukowego frontu, którego powstanie wynikało zapewne z szybkości zmian, jakim uległy społeczeństwa. Zmian dla większości niezrozumiałych, rodzących obawy i lęki. Lęki karmione ignorancją, która raczej w powszechności wzrosła, niż zmalała.

Oto jak współczesne poszukiwania „złego ducha” wyglądają w oczach antropologa kultury, di Nola: „Wygląda na to, że w ciągu ostatnich dwudziestu lat diabeł wy dostał się z zamknięcia, w jakim trzymała go teologia zajmująca się demonami i opuścił labirynt archaicznych roztrząsań doktrynalnych, aby niepokojąco zadomowić się w naszej codzienności. Tym sposobem doszło poniekąd do niespodziewanego wtargnięcia w mass media pierwiastka tajemnego i irracjonalnego, wyobrażeń całkowicie sprzecznych z mentalnością logiczną i naukową. Upodobanie do demoniczności oraz sugerowanie istnienia nieuchwytnych energii czyhających w zakłach podświadomości i w niezgłębionych otchłaniach natury tudzież organizmu społecznego – stały się czymś modnym, i moda ta narasta. Skłania to rozlicznych refleksji, w tych zaś, którzy wierzą jeszcze w rozum, wzbudza niepokój i niepewność.” [3]

Złe duchy, zasiedlające ludzkie umysły, wypędzano przy pomocy egzorcyzmów. Profesor Mastalerz, zamierzając wypędzić ze świadomości bliźnich opaczne, diaboliczne rozumienie chemii, jest więc bez wątpienia współczesnym egzorcyztą. Jego egzorcyzmami są naukowe argumenty skierowane przeciwko takiemu rozumieniu chemii. I dlatego, choć podzielam stanowisko, zajmowane przez prof. Mastalerza, nie podzielam Jego nadziei, że w ten sposób da się coś zmienić. Egzorcyzmy nie oddziaływały bowiem poprzez logiczną argumentację. Działy na ciemne strony podświadomości swoim magicznym obrzędkiem, i wiarą, że złe duchy ulegają zaklęciom. Według zaś niedawnych przecież jeszcze wierzeń, „złe siły” działały nie tylko na świadomość ludzką. Mogły zasiedlić wszystkie twory natury, żywe i nieżywe. Negatywne potencjały mogły przejawiać się w drzewach, wodach, rzekach i morzu, żywności czy napojach. Dlatego egzorcyzmowano wszystko, deszcze, burze, złą pogodę, wznoszone budowle, itp. Oto np. formuła egzorcyzmowania wody, jakiej niegdyś używano:

„Egzorcyzmuję cię, stworzenie wody, imieniem Ojca Wszechmogącego i imieniem Jezusa Chrystusa Jego Syna, ażeby wszelki duch nieczysty i opętanie przez Szatana było z ciebie precz usunięte, ażebyś stało się wodą oczyszczoną od złego, zdolną oddalić od zwierząt wszelką chorobę i zawiść ludzi złych tudzież wszelkie pojawienie się Nieprzyjaciela, i byś mogło tegoż Nieprzyjaciela unicestwić” [4].

Czasami mi się wydaje, że piętnowani przez Mastalerza ekowojownicy chcieli by swoje zabiegi ochroniarskie sprowadzić do poziomu takiego właśnie traktowania Przyrody.

Tak więc, egzorcyzmom profesora Mastalerza nie wróżę dużego bezpośredniego oddziaływania. Ale mogą one skutecznie oddziaływać na sposób pośredni. Poprzez działania szkolnych nauczycieli chemii, których książka prof. Mastalerza obdarza zasobem ważkich argumentów. Bo to oczywiste, że tylko poprzez nauki szkolne

możemy kształcić u młodzieży właściwe rozumienie nauki, jej roli w społeczeństwie i jej zadań. We współczesnym, jak mówią niektórzy, postindustrialnym świecie, gdzie ciągłe zmiany cywilizacyjne uległy ogromnemu przyspieszeniu, i gdzie zwycięża wąska specjalizacja ludzi wykształconych, nasze ogólne rozeznanie w otaczającej rzeczywistości będzie raczej malało, niż rość. Jedynym pewnie sposobem, by dorastające pokolenia uchronić od nieszczęść wywołanych ignorancją w konkretnych jakichś sprawach, będzie ich wdrożenie w latach jeszcze szkolnych do przestrzegania ustalonych procedur postępowania. Bo przecież to właśnie rozmijanie się z nimi jest z reguły przyczyną katastrof i nieszczęść, związanych choćby z koniecznością użycia takich czy innych środków chemicznych.

Jak jasno widać z prac Mastalerza, istotną rolę w upowszechnianiu opacznych o chemii pojęć pełni prasa i dziennikarze. O sprawach chemii piszą tam często ludzie w ogóle nie znający się na rzeczy. Może warto by pomyśleć, np. o podyplomowych studiach dziennikarskich dla chemików? tak, by o sprawach chemii pisali ludzie z nią jako tako obeznani. No, ale to raczej marzenie, niż bliska rzeczywistość.

Sławku, życzę Twojemu dziełu wszelkiego powodzenia. Fakt, że napisałeś je po angielsku może wybitnie rozszerzyć obszar jego oddziaływania a więc posłużyć pewnemu umiędzynarodowieniu książki. Tego także Ci szczerze życzę.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] P. Mastalerz, *The true story of DDT, CB, and dioxin*, Wyd. Chemiczne, Wrocław 2005.
- [2] P. Mastalerz, *Ekologiczne kłamstwa ekowojowników. Rzecz o szkodliwości kłamliwej propagandy ekologicznej*, Wyd. Chemiczne, Wrocław 2000.
- [3] A.M. di Nola, *Diabeł, O formach, historii i losach Szatana, a także o jego powszechnej a złowroziej obecności wśród wszystkich ludów, od czasów starożytnych aż po teraźniejszość*, Wyd. Universitas, Kraków 2001, s. 5.
- [4] Cytuję za di Nola, dz. cyt., s. 296.

DYSKUSJE

POMATURALNE UWAGI O CHEMII W POLSKICH SZKOŁACH ŚREDNICH

Mamy już za sobą najdłuższy w historii świata egzamin maturalny i możemy ocenić wymagania w zakresie chemii stawiane absolwentom szkół średnich w Polsce. Oprócz pytań, z jakimi borykali się uczniowie na maturze, źródłem informacji o wymaganiach są też różne przedmaturalne publikacje, zawierające treści próbnych egzaminów maturalnych [1–3] i szczegółowe zestawienia wymagań [3]. W informatorze [3] pod hasłem „zdający potrafi” znajdujemy na 17 stronach wykaz tego wszystkiego, co według pedagogów uczniowie powinni umieć. Na podstawie tych materiałów można ocenić nie tylko wymagania egzaminacyjne ale także program nauczania, którego konsekwencją są wymagania stawiane uczniom.

O chemii w szkołach pisałem już w „Orbitalu” w roku 2001 [4], gdzie wyraziłem opinię, że obowiązujący w Polsce program chemii organicznej mógłby być napisany na początku ubiegłego wieku. Obecnie muszę niestety podtrzymać tamtą opinię i mogę jeszcze dodać, że program chemii nieorganicznej też jest zacofany, bo mógłby powstać około roku 1940.

Zarzut tak wielkiego zacofania jest bardzo poważny i wymaga szczegółowego wyjaśnienia stosownymi przykładami. Niestety, przykładów jest aż za dużo.

Bardzo poważną częścią chemii nieorganicznej i organicznej jest chemia związków kompleksowych. Na lekcjach biologii uczniowie spotykają się z takimi związkami na przykładach chlorofilu i hemoglobiny, ale brak wzmianki o związkach kompleksowych w programach chemii. Tymczasem tak niewiele wysiłku i czasu wymagałoby wyjaśnienie, w jaki sposób związki te różnią się od innych związków chemicznych. Obecny program zbliża się do tego zagadnienia gdy wspomina o reakcji alkoholi wielohydroksylowych z wodorotlenkiem miedzi(II) i potrzebny byłby tylko jeden mały krok dalej, żeby ta marginalna w chemii analitycznej i organicznej reakcja nabrała dydaktycznego sensu i poszerzyła wiedzę uczniów. Inne niewyko-

rzystane zbliżenie do chemii związków kompleksowych ma miejsce przy omawianiu amfoteryczności cynku i glinu.

Bez chromatografii nie byłoby współczesnej chemii, ale próżno byłoby szukać tego słowa w szkolnych programach chemii. Tymczasem nawet najprostsze doświadczenia chromatograficzne na bibule mają ogromny walor dydaktyczny i są bardzo tanie. Zarzut braku lekcyjnego czasu na rozwijanie chromatogramów można łatwo oddalić, bo nic nie stoi na przeszkodzie, żeby lekcje chemii odbywały się w dwóch kolejnych dniach a chromatogramy rozwijałyby się w nocy.

Współczesnej chemii nie byłoby też bez spektroskopii. Tymczasem metody analityczne na egzaminie maturalnym ograniczają się do obserwacji barwy roztworów lub powstawania osadów. Koniecznie trzeba znaleźć czas lekcyjny na uświadomienie uczniom, że współczesny chemik tylko w wyjątkowych przypadkach korzysta z reakcji chemicznych w celach analitycznych, bo analityczne problemy najłatwiej rozwiązuje się metodami spektroskopowymi. Na lekcjach fizyki uczniowie zapoznają się z podczerwienią i ultrafioletem, więc chociażby dla wykazania jednego z powiązań między fizyką i chemią trzeba wspomnieć o zastosowaniu spektroskopii w badaniach budowy związków organicznych.

W chemii organicznej wyróżniamy reakcje jonowe i rodnikowe. Jest to bardzo ważne uogólnienie, ale nie ma o nim ani słowa w programie nauczania chemii. W maturze 2005 zbliżono się do tego problemu w zadaniu 29, dotyczącym bromowania toluenu. Brak podziału reakcji związków organicznych na jonowe i rodnikowe jest bardzo poważnym mankamentem programu. Skoro już zwraca się uwagę na zależność kierunku bromowania toluenu od warunków reakcji to należy pójść dalej i wyjaśnić, od czego to zależy.

Pouczone jest porównanie programu chemii z programami biologii i fizyki. Na lekcjach fizyki i biologii molekularnej uczniowie muszą wznosić się na wysokie poziomy naukowe abstrakcji a na chemii prezentuje im się program prymitywny i przestarzały. W porównaniu z fizyką, matematyką i biologią program chemii sprawia wrażenie, że został napisany dla uczniów, którzy głupieją natychmiast po wejściu do gabinetu, w którym odbywają się lekcje chemii.

Kto nie widzi pilnej konieczności unowocześnienia programu chemii w liceum niech sobie wyobrazi, jaka byłaby reakcja nauczycieli i władz szkolnych, gdyby obecnie zaproponowano programy fizyki i biologii o sto lat opóźnione w stosunku do obecnego stanu tych nauk. Dlaczego zatem nikt nie protestuje przeciwko złemu programowi chemii? Program chemii budzi zastrzeżenia nie tylko z powodu zacofania. Innym powodem jest niezgodność ze stanem wiedzy. Mogę przytoczyć trzy przykłady:

1. W próbnej maturze, opracowanej przez Okręgowe Komisje Egzaminacyjne w Łomży i w Warszawie, przedmiotem zadania nr 36 [1] jest reakcja czwartego rzędu. Jest to błąd, bo chemia nie zna reakcji czwartego rzędu. Jest to też przykład zbyt formalnego podejścia do kinetyki chemicznej.

2. W zbiorze arkuszy egzaminacyjnych Beaty Kupis na str. 91 i 145 jest omawiane zadanie w którym propanol jest utleniany tlenkiem miedzi CuO do propa-

nalu. Jest to błąd, bo CuO nie nadaje się do otrzymywania aldehydów z alkoholi. Mamy tu jeszcze jeden przykład formalnego podejścia do chemii, bez dbałości o poprawność.

3. W przedmaturalnych zbiorach zadań często można spotkać zadania, według których białko wykrywa się na podstawie żółtej barwy, pojawiającej się po dodaniu stężonego kwasu azotowego. Owszem, reakcja taka jest znana ale już od dawna nie jest używana do wykrywania białka.

Nie są to wcale błahe uwagi, bo na egzaminach maturalnych nie może być absolutnie żadnych błędów.

Mój ostatni zarzut dotyczy przeładowania programu niepotrzebnymi szczegółami. Od uczniów, którzy nigdy nie wykonywali żadnych doświadczeń, nie wolno wymagać, żeby pamiętali barwy związków chromu i manganu na różnych stopniach utlenienia albo żeby wiedzieli, jak się wykrywa fenol. Problem przeładowania szczegółami jest tak poważny, że powinien być podjęty przez ekspertów dydaktyki chemii ze wsparciem ze strony tych, którzy rozumieją, co w chemii jest ważne. Ze swej strony mogę dodać, że przykładem przeładowania jest umieszczenie w programie i egzekwowanie na egzaminie maturalnym stopni utlenienia atomów węgla w związkach organicznych (matura 2005, zad. 42). Pojęcia tego nie ma w licznych akademickich podręcznikach, bo nie jest potrzebne do rozumienia chemii organicznej, gdzie są dużo ważniejsze problemy niż umiejętność bilansowania równań reakcji.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Chemia. Arkusze Egzaminacyjne, Część pierwsza, Okręgowe Komisje Egzaminacyjne Gdańsku, Poznaniu, Jaworznie, Wrocławiu, Warszawie, Łomży, Krakowie i Łodzi, Wydawnictwo Szkolne Omega, 2005.
- [2] B. Kupis, Chemia, Arkusze Egzaminacyjne, Część druga, Wydawnictwo Szkolne Omega, Kraków 2004.
- [3] Okręgowa Komisja Egzaminacyjna w Jaworznie, Informator maturalny od 2005 roku z Chemii, Warszawa 2005.
- [4] P. Mastalerz, *Orbital* 6/2001, 263.
- [5] Egzamin maturalny z chemii, OKE Kraków i OKE Wrocław.

Przemysław Mastalerz

INFORMACJE



WIRTUALNY INSTYTUT MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

Katedra Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej uczestniczy w projekcie G7RT-CT-2002-05104 (2003–2005). Celem projektu było założenie Wirtualnego Instytutu Materiałów Odniesienia. Stowarzyszenie 'Virtual Institute for Reference Materials' VIRM asbl (instytucja niedochodowa) z siedzibą w Luksemburgu zostało oficjalnie założone i zarejestrowane w październiku 2004 r.

Główną misją Stowarzyszenia jest rozpowszechnianie informacji i specjalistycznej wiedzy oraz doradztwa w zakresie materiałów odniesienia i tematów pokrewnych.

VIRM oferuje szeroki zakres narzędzi, w tym: bazę danych, projekty, bibliotekę, konferencje, szkolenia, biuletyn, itp.

Jesteśmy przekonani, że VIRM jest dogodnym forum, gdzie można **OTRZYMYWAĆ** i **ROZPOWSZECHNIAĆ** informacje na temat materiałów odniesienia.

Już od marca 2004 r. udostępniona jest strona domowa Instytutu www.VIRM.net, gdzie można uzyskać informacje pomocne w codziennej pracy. Częściowy dostęp uzyskuje się po zarejestrowaniu jako 'USER' a pełny jako 'SUBSCRIBER'. Pełna prenumerata pozwala na korzystanie ze wszystkich usług VIRM: biuletynu, bazy danych, itp. Roczna opłata wynosi 150 Euro; w celu uzyskania informacji o bonifikatach należy wejść na stronę domową.

Ostatnio udostępnione zostały funkcje przeszukiwania, biuro zleceń, forum dyskusyjne i uaktualniona lista materiałów odniesienia. Będziemy wdzięczni za każdą uwagę oraz sugestie, które pomogą nam uatrakcyjnić stronę domową i uczynić ją bardziej użyteczną. Aktualna baza danych zawiera dane na temat materiałów odnie-

sienia w zakresie zastosowań klinicznych, farmaceutycznych, środowiskowych, mikrobiologicznych, rolniczych oraz w zakresie medycyny sądowej i higieny pracy

Strukturę witryny można modyfikować; im szerzej informacje zostaną rozpowszechnione, tym efektywniejsza będzie praca VIRM.

Krajowy Punkt Kontaktowy
Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Analitycznej
80-952 Gdańsk
Ul. Narutowicza 11/12

Prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik
(chemanal@pg.gda.pl)
Dr hab. inż. Bogdan Zygmunt, prof. PG
(zygmuntb@chem.pg.gda.pl)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

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

Na osobnej kartce prosimy o krótką (maks. 150 słów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie przez Autorów powyższej informacji będziemy traktować jako zgodę na jej publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Redakcja prosi o dołączenie wersji elektronicznej tekstu pracy wraz z informacją o użytym edytorze.

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.**

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

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

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

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

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2005 r. wynosi 120 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 60 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

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

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2005 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 30 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 10 zł).

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

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

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

| | |
|---|-----|
| Prof. dr hab. Józef J. Ziółkowski, Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych” – Doktor <i>honoris causa</i> Uniwersytetu Wrocławskiego | 401 |
| Cezary PIETRASZUK: Dobrze zdefiniowane rutenowe katalizatory metatezy olefin | 405 |
| Zbigniew Paweł ZAGORSKI: Chemia radiacyjna w eksploracji Marsa | 469 |
| Bronisław JAŃCZUK, Katarzyna SZYMCZYK, Wiesław WÓJCIK: Wpływ substancji powierzchniowo czynnych na zwilżalność niskoenergetycznych hydrofo- bowych ciał stałych | 489 |
| Anna PAWEŁCZYK, Lucjan ZAPRUTKO: Otrzymywanie <i>cis</i> -jasmonu | 509 |
| Michał BYSTRZEJEWSKI, Andrzej HUCZKO: Procesy oczyszczania nanorurek węgl- owych | 537 |
| Felieton naukowy | |
| Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LVII. Profesor Mastalerz jako egzorcyista | 557 |
| Dyskusje | |
| Prof. dr hab. Przemysław Mastalerz: Pomaturalne uwagi o chemii w polskich szkołach średnich | 567 |
| Informacje | 571 |

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

- Lidia BURZYŃSKA: Prof. Zdzisław Zembura (1921–2004)
Karol KACPRZAK: *Click chemistry* – czyżby rewolucja w syntezie organicznej?
Andrzej WISNIEWSKI, Andrzej NOWACKI: Efekt anomeryczny
Andrzej DĄBROWSKI, Przemysław PODKOŚCIELNY, Zbigniew HUBICKI, Mariusz
BARCZAK, Erich ROBENS: Adsorpcja fenoli na węglu aktywnym
Jan KALEMBKIEWICZ, Eleonora Sočo: Ekstrakcja sekwencyjna metali z próbek
środowiskowych
Maria KOPACZ, Anna KUŹNIAR: Zastosowanie kwercetyny, moryny i ich sulfono-
wych pochodnych w terapii i przemyśle spożywczym

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LVIII. O prawym i lewym