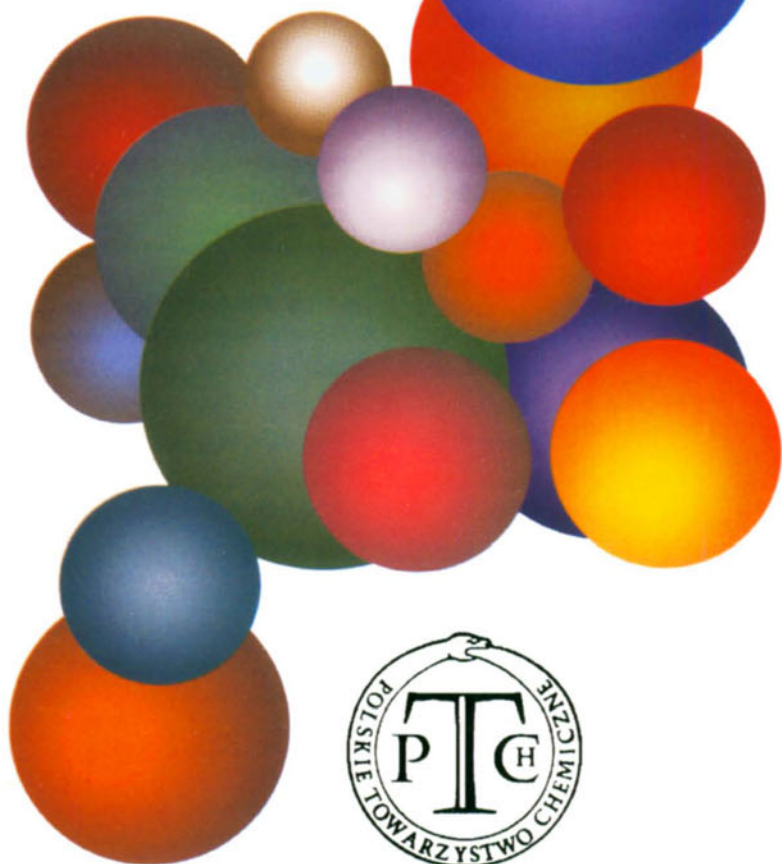


WIADOMOŚCI *chemiczne*



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 JEZIEWSKI, ADOLF KISZA,
LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROSŁAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel.: 071 375 73 89 lub 071 375 73 11, tel./fax: 071 322 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 2006

ISSN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w grudniu 2006

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa
tel.: 022 517 78 12, fax: 022 517 78 11, e-mail k2@druk-k2.pl

**BADANIA POLIMORFIZMU ZWIĄZKÓW
BIOORGANICZNYCH METODAMI
SPEKTROSKOPII NMR W FAZIE STAŁEJ**

**SOLID-STATE NMR SPECTROSCOPY AS A TOOL
FOR SEARCHING OF POLYMORPHISM
OF BIOORGANIC COMPOUNDS**

Sławomir Kaźmierski, Marek J. Potrzebowski*

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
ul. Sienkiewicza 112 90-363 Łódź
e-mail: marekpot@cbmm.lodz.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Podstawy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej (SS NMR)
2. Zastosowania spektroskopii NMR w fazie stałej do badań polimorfizmu
 - 2.1. Badania polimorfizmu *N*-benzoilofenyloalaniny (N-Bz-Phe)
 - 2.2. Badania konformacyjne polimorfów kwercetyny
 - 2.3. Zastosowanie 2D ³¹P SS NMR w badaniach hydratów soli sodowej trifosforanu adenozyiny (Na₂ATP)

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Sławomir Kaźmierski jest absolwentem Politechniki Łódzkiej. W roku 1990 ukończył studia na Wydziale Chemicznym (specjalizacja: analiza śladowa) i podjął pracę w Pracowni NMR Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. W latach 1996–2001 pod kierunkiem prof. Marka Potrzebowskiego wykonywał pracę doktorską pt.: „Struktura i dynamika analogów cukrowych na podstawie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego”. Po uzyskaniu stopnia doktora odbył roczny staż pracując w grupie prof. Daniela Cennet’a w Laboratorium Metodologii NMR przy Uniwersyte-

cie H. Poincaré w Nancy (Laboratoire de Metodologie RMN, Université H. Poincaré, Nancy, France).



Prof. dr hab. Marek J. Potrzebowski jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora nauk chemicznych nadany przez Radę Naukową Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi otrzymał w roku 1986. W roku 1996 uzyskał tytuł doktora habilitowanego a w roku 2004 profesora nauk chemicznych. Od roku 1992 jest kierownikiem Środowiskowego Laboratorium Analizy Związków Organicznych i Polimerów a od roku 2001 również kierownikiem Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych w CBMiM PAN. Jest autorem ok. 90 publikacji nauko-

wych.

Jego zainteresowania naukowe związane są z rozwojem metodologii badań strukturalnych z wykorzystaniem spektroskopii NMR, badaniem problemu polimorfizmu i pseudopolimorfizmu, analizą dynamiki molekularnej i mechanizmu przemian fazowych w fazie stałej, badaniami układów chiralnych za pomocą metod spektroskopowych.

ABSTRACT

Polymorphism is one of the most important and amazing phenomenon in structural chemistry. The knowledge of this phenomenon is crucial both in experimental sciences (e.g.: chemistry, physics and crystallography) and in industry – especially in pharmaceutical industry. It is well known, that polymorphic forms of therapeutic compounds differ in their bioavailability – e.g. the rate of dissolution and equilibrium solubility. In extreme cases, one polymorph may be a medicine whilst the second may be very dangerous or even poisonous. In this light, the possibility to distinguish the desirable form of compound from the useless form, seems to be very important.

In our article, some problems concerning the investigation of polymorphism phenomenon by applications of solid-state NMR are presented. The possibilities of current NMR techniques in searching of polymorphism as well as the practical aspects and applications are presented and discussed.

Keywords: Solid State NMR, polymorphism, *N*-benzoylphenylalanine, quercetin, ATP hydrates

Słowa kluczowe: NMR w fazie stałej, polimorfizm, *N*-benzoilofenyloalanina, kwercetyna, hydraty ATP

WPROWADZENIE

Polimorfizm jest bardzo szerokim pojęciem, dobrze znanym w genetyce, informatyce czy rentgenografii. W odniesieniu do badań strukturalnych materii skondensowanej, polimorfizm oznacza wielopostaciowość, zjawisko występowania związku chemicznego, o dokładnie takim samym składzie chemicznym, w wielu różnych strukturach krystalicznych [1]. W sensie termodynamicznym różne formy krystaliczne związku to różne fazy tego związku i dlatego przejście od jednej struktury do drugiej będzie przemianą fazową. Dany związek chemiczny może występować w dwóch (lub kilku) odmianach polimorficznych w tej samej temperaturze.

Polimorfizm połączeń organicznych i bioorganicznych, stanowiących często aktywne substancje leku jest szczególnie istotnym problemem, znajdującym się w centrum zainteresowań przemysłu farmaceutycznego. Każdy producent wprowadzający nowy środek terapeutyczny, zgodnie z zaleceniami *Food and Drug Administration* (FDA) zobowiązany jest do zbadania i opisanie istniejących form polimorficznych. Zagadnienie to nabrało szczególnego znaczenia, gdy w latach 90. XX w. stwierdzono, że formy polimorficzne tego samego związku chemicznego mogą się różnić pod względem aktywności biologicznej.

Historia polimorfizmu w przemyśle farmaceutycznym i aspektów finansowych związanych z tym zagadnieniem pełna jest niezwyklej opowieści i zaskakujących rozwiązań. Jednym ze stosunkowo świeżych przykładów, obrazujących skalę zagadnienia, jest historia firmy *Abbott Laboratories*, która w roku 1996 wprowadziła na rynek amerykański lek o nazwie Ritonavir, wykorzystywany w terapii AIDS [2]. Po osiemnastu miesiącach od uruchomienia produkcji, w procesie technologicznym pojawił się nowy polimorf, bardziej trwały termodynamicznie, a jego właściwości fizykochemiczne zasadniczo różniły się od pierwotnie syntetyzowanego produktu. Polimorf II znacznie łatwiej i szybciej krystalizował a jego rozpuszczalność była dwukrotnie mniejsza od polimorfu I. Fakt ten w istotny sposób wpłynął na możliwość przygotowania końcowej formy leku i zablokował możliwość stosowania Ritonaviru jako środka terapeutycznego. Co więcej, linia produkcyjna raz skażona polimorfem II, już nigdy nie mogła być wykorzystana w produkcji polimorfu I. *Abbott Laboratories* powołało sztab kryzysowy, który miał zająć się problemem polimorfizmu i opracowaniem warunków produkcji polimorfu I. Próba ta zakończyła się pełnym niepowodzeniem. Swoje straty *Abbott Laboratories* oceniło na 250 mln USD.

Kolejnym interesującym przykładem, który pokazuje skalę finansową zjawiska polimorfizmu jest historia leku o nazwie Zantac, stosowanego w terapii anty-wrzodowej. Lek ten wprowadzony na rynek przez firmę *Glaxo* w latach 90. przynosił producentowi około 10 mln USD dziennie zysku i był najlepiej sprzedającym się produktem firmy. W połowie lat 90. patent chroniący produkt *Glaxo* wygasł i wiele firm farmaceutycznych było zdecydowanych wprowadzić na rynek generyczny odpowiednik Zantacu, aby przejąć część wpływów. *Glaxo* po latach doświadczeń z produkcją Zantacu wiedziało, że w handlowym produkcie aktywną formą jest jeden z polimorfów, który został opatentowany znacznie później niż pierwszy. W ten spo-

sób *Glaxo*, poprzez liczne procesy sądowe wyeliminowało konkurencję z rynku i zagwarantowało sobie wyłączność na kolejnych 7 lat. Inne interesujące przykłady polimorfizmu połączeń chemicznych wykazujących własności biologiczne omówione zostały w monografii Bernsteina [3], artykule przeglądowym Cairy [4] oraz opracowaniach innych autorów [5].

Z powodów oczywistych w ostatnich latach wiele uwagi poświęcono metodom badawczym pozwalającym rozpoznać i scharakteryzować strukturę molekularną polimorfów. Do badań polimorfizmu wykorzystuje się szereg metod instrumentalnych:

- metody termiczne (TGA, DSC, pomiar temperatury topnienia),
- pomiary rentgenograficzne (X-Ray),
- spektroskopię w podczerwieni (IR),
- spektroskopię magnetycznego rezonansu jądowego w ciele stałym (SS NMR),
- skaningową mikroskopię elektronową (SEM),
- mikroskopię sił atomowych (AFM),
- skaningową mikroskopię tunelową (STM).

Jeśli weźmiemy pod uwagę liczbę opublikowanych prac dotyczących badań polimorfizmu, najczęściej wykorzystywaną metodą jest rentgenografia strukturalna. Pomimo ogromnej popularności, metoda ta jednak nie jest pozbawiona ograniczeń, a jednym z nich jest konieczność dysponowania substancją w postaci krystalicznej. Krysztal taki musi przy tym charakteryzować się odpowiednimi parametrami. Jeśli zatem otrzymanie odpowiedniego krysztalu jest bardzo trudne lub niemożliwe (wiele związków występuje w postaci amorficznej) wykorzystanie rentgenografii strukturalnej staje się problematyczne. W takich przypadkach bardzo dogodnym narzędziem umożliwiającym wgląd w strukturę jest spektroskopia NMR w fazie stałej (SS NMR). Ogromny rozwój i postęp, jaki dokonał się w przeciągu ostatniej dekady w dziedzinie pomiarów NMR w ciele stałym spowodował, że metoda ta coraz częściej wykorzystywana jest do badania zjawiska polimorfizmu. Na przestrzeni ostatnich 5 lat nastąpiło podwojenie liczby publikacji, w których SS NMR był podstawowym narzędziem badawczym [6].

Wydaje się, że głównym powodem, dzięki któremu metody NMR stale zyskują na znaczeniu jest fakt, że w przeciwieństwie do metod rentgenograficznych, nie jest niezbędny monokrysztal badanej substancji. Warunkiem wystarczającym jest posiadanie substancji w stałym stanie skupienia. Nie bez znaczenia jest również wzrastająca dostępność spektrometrów NMR umożliwiających pomiary w fazie stałej oraz ciągły rozwój technik pomiarowych. Dzięki temu, jesteśmy w stanie obserwować efekty i oddziaływania, które jeszcze niedawno były poza zasięgiem tej techniki pomiarowej.

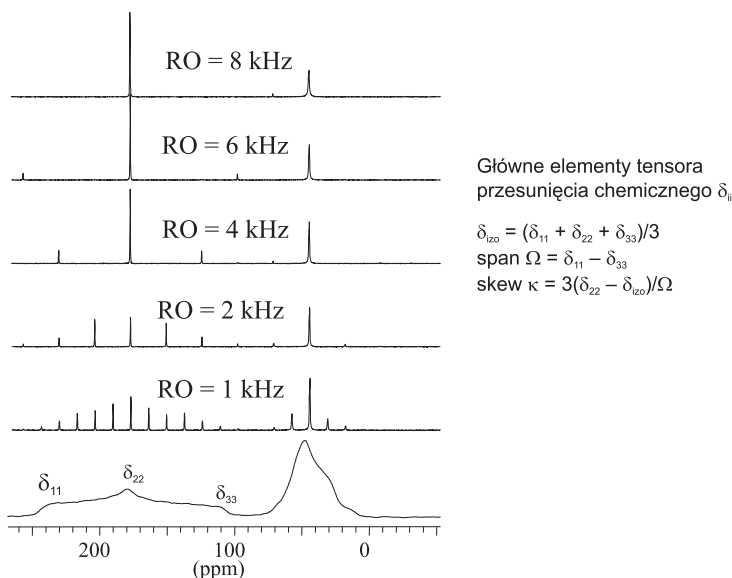
Pomimo stałego rozwoju wszystkich wcześniej wymienionych metod instrumentalnych, często mamy do czynienia z tak wysokim stopniem złożoności procesów przemian polimorficznych, że wyniki uzyskane jedną tylko metodą nie dają jednoznacznych rozwiązań. W takich przypadkach w badaniach wykorzystuje się kilka metod jednocześnie, np.: metody rentgenograficzne w połączeniu z pomiarami TGA i DSC oraz SS NMR. Warto w tym miejscu podkreślić wysoką komplementar-

ność rentgenografii strukturalnej i magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej. NMR jest dobrą metodą umożliwiającą śledzenie lokalnych zaburzeń uporządkowania materii w wyniku oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych czy lokalnych zmian dynamiki cząsteczki, natomiast znajomość struktury krystalicznej pozwala lepiej zinterpretować wyniki pomiarów NMR. Na uwagę zasługuje również fakt, że obecnie dostępne metody obliczeń teoretycznych oraz modelowania molekularnego pozwalają na coraz lepszą i bardziej precyzyjną interpretację wyników otrzymanych w trakcie badań struktur polimorficznych. W przedstawionym artykule omówione zostaną przykłady zastosowania spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach polimorfizmu połączeń bioorganicznych w oparciu o prace wykonane w łódzkim laboratorium CBMM PAN. Materiał ten był prezentowany podczas XLVIII Zjazdu PTChem i SITPChem, Poznań 2005. Omówienie poprzedzone jest krótkim wprowadzeniem do problematyki wysokorozdzielczej spektroskopii NMR w fazie stałej.

1. PODSTAWY SPEKTROSKOPII MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO W FAZIE STAŁEJ (SS NMR)

Statyczne widmo NMR w fazie stałej – tj. widmo uzyskane bez wirowania próbki w polu magnetycznym – ma ograniczoną wartość analityczną. Na przykład szerokość sygnałów obserwowanych na widmach ^{13}C jest rzędu dziesiątek ppm, a w przypadku grupy karbonylowej, może osiągać nawet 200 ppm. Jest to efekt występowania oddziaływań, do których należą anizotropia przesunięcia chemicznego oraz homo- i heterojądrowe sprzężenie dipolowe.

Opisane powyżej zjawisko poszerzenia linii rezonansowych praktycznie nie jest obserwowane w przypadku pomiarów w fazie ciekłej. W cieczy szybka reorientacja cząsteczki uśrednia jej położenie względem linii zewnętrznego pola magnetycznego. Aby w pomiarach w fazie stałej wyeliminować, lub zminimalizować, wpływ oddziaływań dipolowych i anizotropii przesunięcia chemicznego na szerokość sygnałów, należy również uśrednić orientację cząsteczek względem wektora pola magnetycznego. Uśrednienie uzyskuje się poprzez rotację próbki (umieszczonej w specjalnym pojemniku – rotorze) pod kątem $54,7^\circ$. Na otrzymanym w takich warunkach widmie obserwuje się znaczne zwężenie linii rezonansowych, a zatem widmo ma większą rozdzielczość. Kąt, przy którym zanikają oddziaływania dipolowe i eliminowany jest człon anizotropowy przesunięcia chemicznego nazywa się kątem magicznym, a technika pomiarowa, w której wykorzystuje się wirowanie próbki pod kątem magicznym została nazwana MAS (ang. *Magic Angle Spinning*) [7].



Rysunek 1. Wpływ prędkości rotacji próbki na obraz widma uzyskanego techniką CP MAS

Często widma zarejestrowane w warunkach MAS zawierają dodatkowe sygnały, symetryczne względem linii izotropowej. Te dodatkowe sygnały – nazywane satelitami obrotowymi lub obrotowymi pasmami bocznymi (ang. *spinning sidebands*) – położone są względem linii izotropowej w odległościach równych wielokrotnościom szybkości rotacji próbki wyrażonej w hercach. Liczba obserwowanych na widmie pasm bocznych – przy danej prędkości rotacji próbki – zależy od anizotropii obserwowanego jądra i maleje wraz ze wzrostem prędkości rotacji próbki. W granicznym przypadku, kiedy szybkość rotacji próbki jest większa niż wartość anizotropii przesunięcia chemicznego CSA, na widmie obserwuje się tylko linie izotropowe.

Bardzo często widma w fazie stałej akumulują się przy takiej prędkości rotacji próbki, żeby na widmie widoczne były satelity obrotowe. Analiza intensywności pasm bocznych – wykonana np.: metodą graficzną Hertzfeld i Bergera [8] – pozwala na wyznaczenie wartości głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego δ_{ii} . Znajomość wartości δ_{ii} umożliwia z kolei wyznaczenie parametrów *span* Ω i *skew* κ (Rys. 1). Parametr przesunięcia chemicznego – Ω – odzwierciedla deformację geometrii wokół obserwowanego jądra, a parametr κ jest miarą rozkładu gęstości elektronowej wokół rozpatrywanego atomu.

Inny problem w pomiarach NMR w fazie stałej stanowi czułość, szczególnie jąder izotopów o niskiej zawartości naturalnej i małej wartości współczynnika żyromagnetycznego γ oraz charakteryzujących się długimi czasami relaksacji. Do takich jąder zaliczają się dwa najczęściej wykorzystywane w pomiarach i najbardziej diagnostyczne jądra: ^{13}C i ^{15}N . Znaczną poprawę czułości pomiaru osiągnąć można

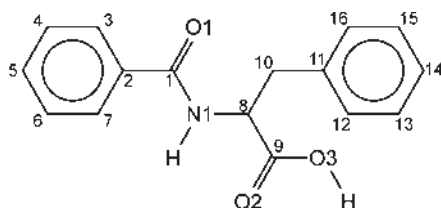
poprzez wykorzystanie transferu polaryzacji od wysokoczułych spinów (najczęściej ^1H) do spinów rozcieńczonych [9]. Zjawisko transferu polaryzacji nosi nazwę polaryzacji skrośnej a oznaczane jest skrótem CP (ang. *Cross-Polarization*). Aby proces ten mógł zachodzić, spełniony musi być warunek Hartmana-Hahna rezonansu spinów dla spinów rozcieńczonych i wysokoczułych [10].

Stosowanie wyżej opisanych technik w znacznym stopniu zwiększyło możliwości analityczne magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej. Jednak dopiero połączenie obu technik – polaryzacji skrośnej i rotowania próbki pod kątem magicznym – przez Schaefera i Stejskala [11] w połowie lat 70. XX w., umożliwiło uzyskanie widm NMR w fazie stałej, charakteryzujących się wysoką rozdzielczością, a technika ta nosi nazwę CP-MAS (ang. *Cross-Polarization Magic Angle Spinning*). Wprowadzenie techniki CP-MAS spowodowało ogromny wzrost zainteresowania pomiarami NMR w fazie stałej i można je dziś określić mianem kamienia milowego w dziedzinie pomiarów NMR. Obecnie niemal każdy pomiar w fazie skondensowanej prowadzony jest techniką CP-MAS lub jej modyfikacją.

Przedstawiony powyżej bardzo skrócony opis spektroskopii NMR w fazie stałej w najmniejszym stopniu oczywiście nie wyczerpuje tematu. Należy go traktować jedynie jako bardzo krótką charakterystykę tej techniki, wskazującą główne różnice dzielące ją od bardziej popularnych i lepiej znanych technik NMR w fazie ciekłej. Szczegółowy opis zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej oraz problematyki pomiarów i nowoczesnych technik pomiarowych jest przedmiotem wielu opracowań, z których godna polecenia jest praca monograficzna pod redakcją M.J. Duer [12].

2. ZASTOSOWANIA SPEKTROSKOPII NMR W FAZIE STAŁEJ DO BADAŃ POLIMORFIZMU

W dalszej części pracy zaprezentowane zostaną możliwości technik NMR w fazie stałej do badania zjawiska polimorfizmu. Jako modelowe połączenia wybrane zostały: *N*-benzoilofenyloalanina, kwercetyna oraz ATP. Wszystkie prezentowane poniżej wyniki zostały opublikowane i z tego względu przy opisach poszczególnych technik pomiarowych nie odwoływano się do oryginalnych prac, a porzeczano na odwołaniu się tylko do prac dotyczących prezentowanych przez autora badań własnych. Czytelnik zainteresowany głębszą analizą prezentowanej problematyki bez trudu dotrze do oryginalnych prac, które szeroko cytowane są w pracach opublikowanych przez autorów.

2.1. BADANIA POLIMORFIZMU *N*-BENZOILOFENYLOALANINY *N*-Bz-Phe [13]Schemat 1. Schemat struktury *N*-benzoilofenyloalaniny wraz z numeracją atomów

Wykorzystując zaawansowane jedno- i dwuwymiarowe techniki NMR w fazie stałej, przeprowadzono szczegółową analizę domeny polimorficznej *N*-benzoilofenyloalaniny (*N*-Bz-Phe):

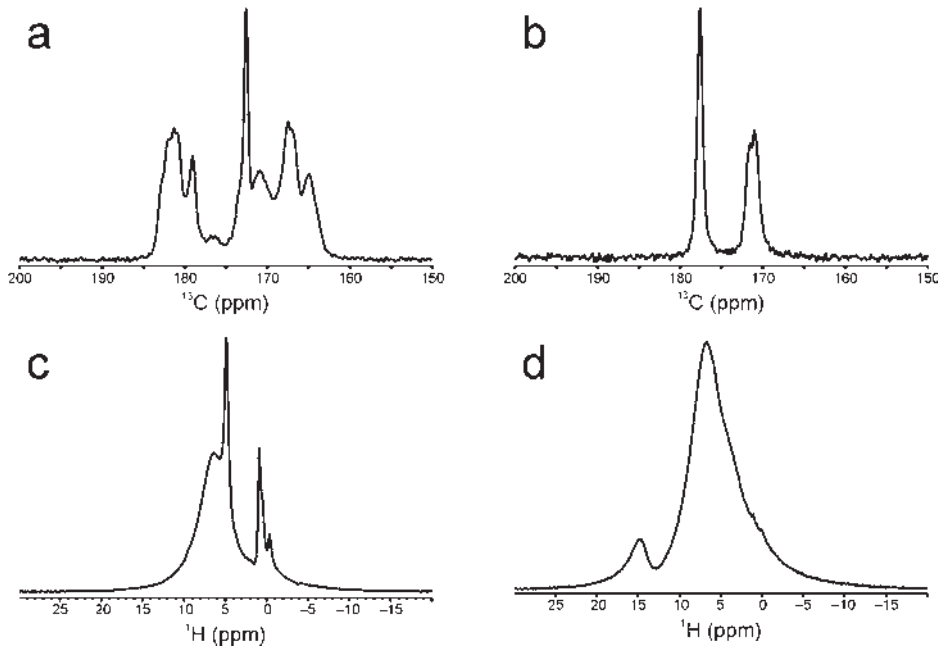
- eksperyment 2D ^{13}C - ^{13}C POST-C7 umożliwił wyznaczenia rzeczywistej liczby polimorfów w domenie oraz zbadanie polimorfizmu konformacyjnego,
- eksperyment 2D ^1H - ^{13}C HETCOR umożliwił korelacje pozycji protonów z atomami węgla, co z kolei pozwoliło uzyskać informacje dotyczące mocy wiązań wodorowych,
- eksperyment CP-MAS przy wolnej rotacji pozwolił na wyznaczenie wartości głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego ^{13}C δ_{ii} ,
- wykorzystanie zaawansowanych metod obliczeniowych DFT umożliwiło wyznaczenie wartości parametrów ekranowania i geometrii poszczególnych polimorfów *N*-Bz-Phe.

Do badań wykorzystano 3 próbki *N*-Bz-Phe znaczone ^{13}C (99%) w pozycjach karboksylowej (C1) i karbonylowej (C9) (Schemat 1):

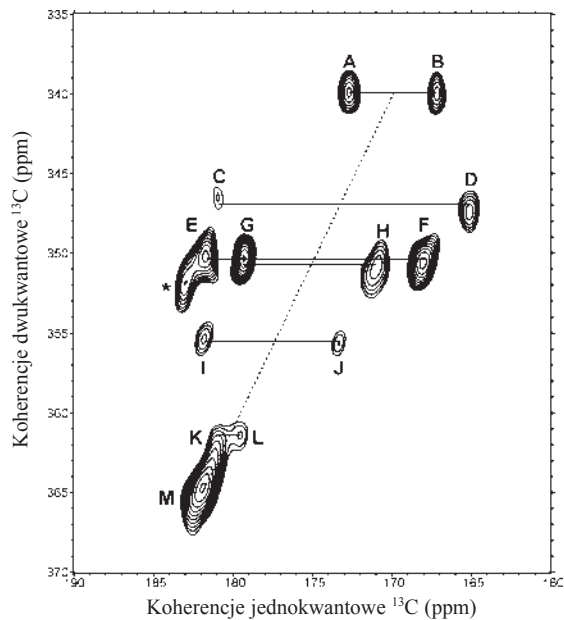
- próbka **1** zawierała tylko enancjomer *L*
- próbka **2** była mieszaniną racemiczną
- próbka **2a** – racemat o 10% wzbogaceniu ^{13}C w pozycjach C1 i C9.

Widma ^1H i ^{13}C w fazie stałej wykonane dla próbek **1** i **2** wskazują na znaczne różnice strukturalne obu próbek. W zakresie karbonylowym widma ^{13}C racematu (**2**), widoczne są dwie dobrze rozseparowane linie, co sugeruje obecność w strukturze cząsteczek tylko jednego rodzaju. Natomiast widmo enancjomeru *L* (**1**) ma bardziej złożony charakter, będący efektem występowania w strukturze, co najmniej czterech form polimorficznych.

Również widma ^1H NMR obu próbek wykazują duże różnice: na widmie próbki **1** obserwuje się wąskie linie rezonansowe (5 i 0 ppm), natomiast na widmie próbki **2** występują dwa, szerokie sygnały (ok. 15 i 5 ppm). Taki obraz sugeruje obecność cząsteczek wody w sieci krystalicznej *L* formy *N*-benzoilofenyloalaniny, które związane są w sposób niespecyficzny. Obecność wody krystalacyjnej potwierdzona została badaniami TGA i DSC.

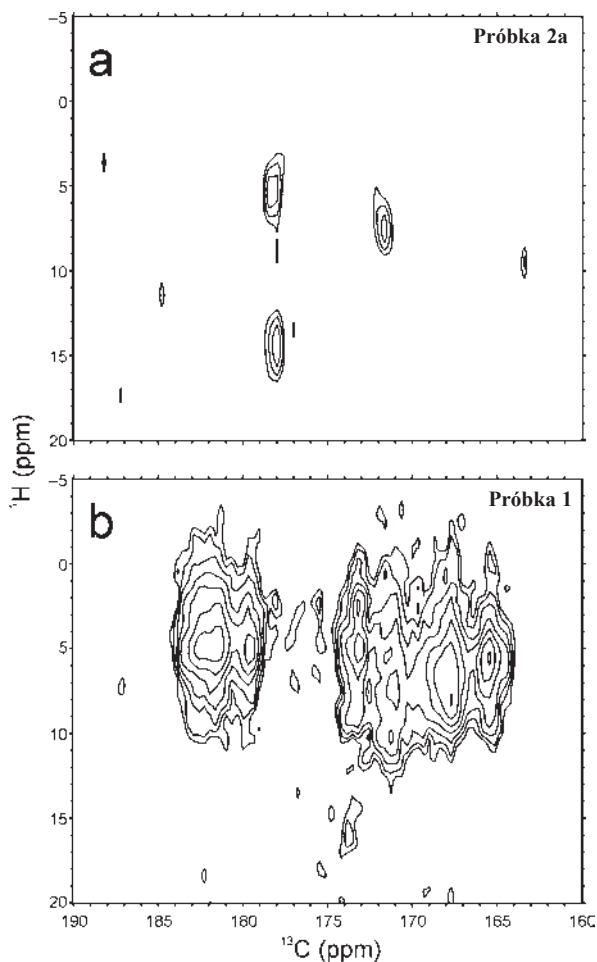


Rysunek 2. Widma CP-MAS próbek 1 i 2 *N*-benzoiłofenyloalaniny: a) i b): widma ^{13}C uzyskane przy prędkości rotacji próbki równej 8 kHz; c) i d) widma ^1H uzyskane przy prędkości rotacji próbki równej 24 kHz



Rysunek 3. Dwuwymiarowe widmo korelacyjne wykonane techniką POST-C7

Do przypisania sygnałów na widmie ^{13}C próbki **1** do poszczególnych form polimorficznych, wykorzystany został eksperyment dwuwymiarowy POST-C7. Analiza widma POST-C7 umożliwiła przypisanie sygnałów sześciu różnym polimorfom, z których każdy jest reprezentowany przez dwa sygnały w zakresie karbonylowym i karboksylowym widma ^{13}C (Rys. 3). Pomimo wysokiej rozdzielczości widma POST-C7, umożliwiającej rozróżnienie poszczególnych polimorfów, przypisania sygnałów węgla karbonylowych (C9) i karboksylowych (C1) w dalszym ciągu pozostają sprawą otwartą. Aby rozwiązać ten problem wykorzystano eksperyment 2D ^1H - ^{13}C HETCOR. Jako widmo referencyjne wykorzystano widmo próbki **2a** (racemat o 10% wzbogaceniu ^{13}C w pozycjach C1 i C9).



Rysunek 4. Widma 2D ^1H - ^{13}C HETCOR próbek *N*-benzoilofenyloalaniny:
 a) **2a** uzyskane przy wartości pola B_0 wynoszącej: 9,4 T i prędkości rotacji 23 kHz;
 b) **1** uzyskane przy wartości pola $B_0 = 14$, T i prędkości rotacji 25 kHz

Wzorcowe widmo HETCOR (Rys. 4a) umożliwiło przypisanie linii rezonansowych ^1H , a dzięki temu możliwa stała się identyfikacja sygnałów ^{13}C .

Dla grupy karboksylowej (178 ppm) obserwuje się dwa sygnały korelacyjne – 5,5 i 14,5 ppm – pochodzące od protonów metinowych przy atomie węgla C8 oraz protonów karboksylowych. Duża wartość przesunięcia chemicznego obserwowana dla protonów karboksylowych wskazuje na ich zaangażowanie w tworzenie silnych wiązań wodorowych. Dla karbonylowych atomów węgla (171,5 ppm) sygnały korelacyjne odpowiadają protonom amidowym (7,5 ppm), które biorą udział w tworzeniu słabych wiązań wodorowych. Przeprowadzona na tej podstawie analiza widma HETCOR próbki **1** wykazała, że sygnały ^{13}C występujące w niższym polu (ok. 180 ppm) odpowiadają karboksylowym atomom węgla, a karbonylowe atomy węgla reprezentowane są przez sygnały przy 170 ppm (Rys. 4b).

Oporając się na wynikach analizy widm HETCOR można zatem przypisać również sygnały na widmie POST-C7 (Rys. 3). I tak, sygnały oznaczone jako A, C, E, G, I pochodzą od karboksylowych atomów węgla, a atomy karbonylowe poszczególnych polimorfów reprezentowane są na widmie przez sygnały oznaczone B, D, F, H oraz J.

Wartości głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego $\delta_{ii}^{13}\text{C}$ są bardzo czułe na zmiany otoczenia elektronowego jądra atomowego. W przypadku karbonylowych atomów węgla, zmiany te mogą być wywołane zaangażowaniem grupy karbonylowej w tworzenie wiązań wodorowych, a w przypadku atomów karboksylowych – zmianą stopnia protonowania. Z tego względu, w dalszym etapie badań, podjęta została próba wyznaczenia wartości $\delta_{ii}^{13}\text{C}$ dla atomów C1 i C9.

Wartości δ_{ii} stosunkowo łatwo można wyznaczyć poprzez analizę intensywności rotacyjnych pasm bocznych występujących na widmach CP-MAS wykonanych w warunkach wolnej rotacji. Takie podejście daje dobre rezultaty tylko w przypadkach analizy widm, na których występują dobrze rozseparowane, nienakładające się sygnały. Dla badanych próbek N-Bz-Phe, z taką sytuacją mamy do czynienia tylko dla próbki **2** (Rys. 1b). Zupełnie inna sytuacja ma miejsce w przypadku próbki **1** (Rys. 1a). Widmo ma bardzo złożony charakter i wyznaczenie wartości δ_{ii} na podstawie widma CP-MAS jest niemożliwe. W takich przypadkach bardzo pomocne jest wykorzystanie widm dwuwymiarowych, które dają znacznie większe możliwości analizy. Jednak nawet pomimo zastosowania wyrafinowanych technik NMR, wartości $\delta_{ii}^{13}\text{C}$ udało się wyznaczyć tylko dla jednego z polimorfów obecnych w próbce **1**.

Otrzymane wyniki potwierdziły znaczne zmiany wartości δ_{22} dla atomów C1 i C9, co utwierdziło nas w przekonaniu, że wcześniej postawiona hipoteza o udziale grup karbonylowej i karboksylowej w wiązaniach wodorowych jest słuszna.

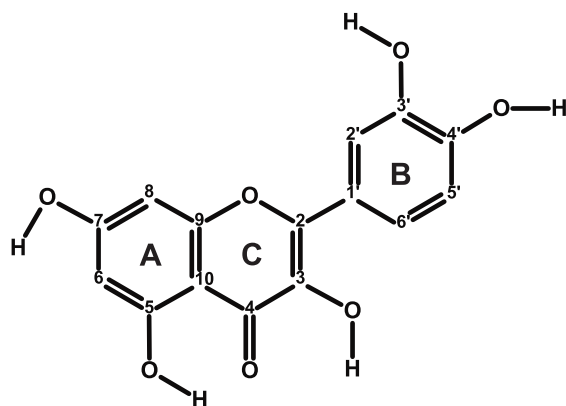
Tabela 1. Wartości głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego wyznaczone na podstawie wyników pomiarów NMR w ciele stałym dla N-benzoilofenylalaniny

Próbka	Polimorf	Atom	δ_{iso} [ppm]	δ_{aniso} [ppm]	η	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]
1	GH	C9 (COO)	179,1	140	0,5	74,1	144,1	319,1
				-140	0,5	284,1	214,1	39,1
		C1 (CO)	170,6	120	0,2	98,6	122,6	290,6
				-120	0,2	242,6	218,6	50,6
2		C9 (COO)	177,6	83,1	0,67	258,9	164,2	109,7
		C1 (CO)	171,5	-85,0	0,68	242,9	185,1	86,5

W celu pogłębienia wiedzy dotyczącej polimorfizmu L-N-Bz-Phe, wykonane zostały obliczenia GIAO DFT parametrów ekranowania ^{13}C . Do obliczeń wykorzystano wyniki pomiarów rengenostukturalnych na podstawie, których skonstruowano sześć prawdopodobnych struktur, a te z kolei posłużyły jako dane wejściowe dla obliczeń DFT. Przy konstruowaniu struktur uwzględniona została możliwość występowania różnorodnych wiązań wodorowych. Do obliczeń wykorzystano funkcjonal B3PW91 z bazą 6-311++G**. Otrzymane wyniki pozostawały w bardzo dobrej zgodności z eksperymentalnie wyznaczonymi wartościami δ_{ii} , co w pełni potwierdza tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i udział w nich grup karboksylowych (C9) i karbonylowych (C1). Zaangażowanie tych grup w wiązania wodorowe silnie wpływa na zmiany rozkładu gęstości elektronowej wokół atomów węgla C1 i C9, co z powoduje duże zmiany wartości ich parametrów przesunięcia chemicznego. W konsekwencji, na widmie ^{13}C NMR, obserwuje się zróżnicowanie przesunięć chemicznych atomów węgla grupy karboksylowej i karbonylowej.

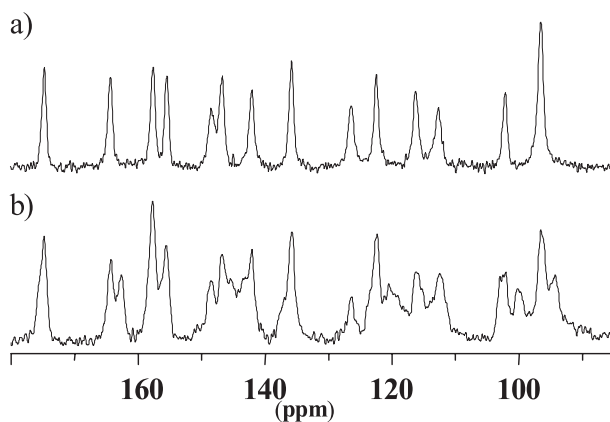
2.2. BADANIA KONFORMACYJNE POLIMORFÓW KWERCETYNY [14]

Kwercetyna jest jednym z ważniejszych flawonoidów ze względu na ważną rolę, jaką pełni w wielu procesach życiowych. Z uwagi na fakt, że zmiany konformacyjne mają duży wpływ na biodostępność kwercetyny, badania polimorfizmu tego związku w fazie stałej mają duże znaczenie. Badaniom poddane zostały dwie komercyjnie dostępne próbki kwercetyny, pochodzące od dwóch producentów: *Aldrich* (3) i *ICN Chemicals* (4). Przed pomiarami próbki nie były rekrytalizowane.



Schemat 2. Schemat struktury kwercetyny wraz z numeracją atomów oraz oznaczeniami pierścieni

Pomimo tego, że obie próbki opisane były jako dihydrat kwercetyny i widma ^{13}C w roztworze DMSO były identyczne, widma ^{13}C CP-MAS obu próbek wykazywały znaczne różnice w wartościach przesunięć chemicznych i intensywności sygnałów (Rys. 5).

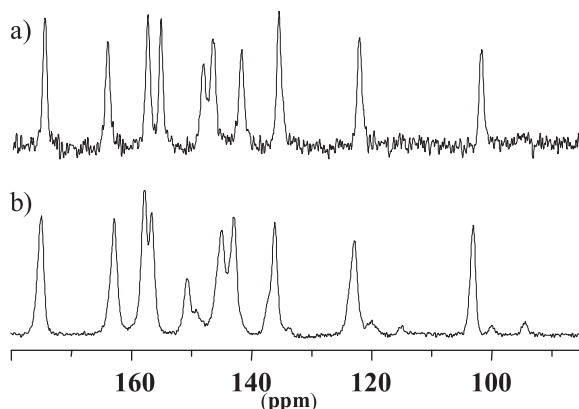


Rysunek 5. Widma ^{13}C CP-MAS próbek a) 3 i b) 4 kwercetyny. Prędkość rotacji próbki 7 kHz

Identyczność widm ^{13}C w roztworze świadczy o identycznym składzie chemicznym obu próbek, natomiast różnice obserwowane na widmach CP-MAS wskazują na znaczne różnice w strukturach krystalicznych. Pierwszym krokiem mającym na celu wyjaśnienie obserwowanego „efektu fazy stałej” (ang. *solid state effect*) było poddanie próbek kwercetyny badaniom termicznym DSC i TGA. Na podstawie wyników badań DSC stwierdzono, że obie próbki zawierają w sieci krystalicznej cząsteczki wody, związane silnymi wiązaniami wodorowymi. Duże różnice w profilach DSC obserwowane były w zakresie temperatur topnienia próbek: dla próbki 3 zarejestrowano

jeden ostry sygnał endotermiczny przy $324,1^{\circ}\text{C}$, podczas gdy dla próbki **4** obserwowano dwa piki przy $319,5$ oraz $323,5^{\circ}\text{C}$. Obserwacje te w prosty sposób prowadzą do wniosku, że w przypadku próbki **4** mamy do czynienia z mieszaniną dwóch różnych form polimorficznych. Badania TGA dostarczyły informacji, na podstawie których stwierdzono, że próbka **4** jest faktycznie mieszaniną dihydratu i formy bezwodnej kwercetyny. W kolejnym etapie opracowano warunki krystalizacji, pozwalające na uzyskanie kryształów bezwodnej kwercetyny (próbka **5**).

W celu przypisania sygnałów na widmach ^{13}C w fazie stałej próbek **3** i **5** oraz określenia różnic w obu strukturach polimorficznych, wykorzystano eksperyment *Dipolar Dephasing* (DD). Wykorzystując tę technikę otrzymuje się widma ^{13}C , na których sygnały pochodzące od grup CH_n nie ulegających procesom dynamicznym w fazie stałej są wytłumione. Ułatwia to obserwację sygnałów pochodzących od czwartorzędowych atomów węgla. Na tej podstawie zidentyfikowano wszystkie czwartorzędowe atomy węgla kwercetyny.

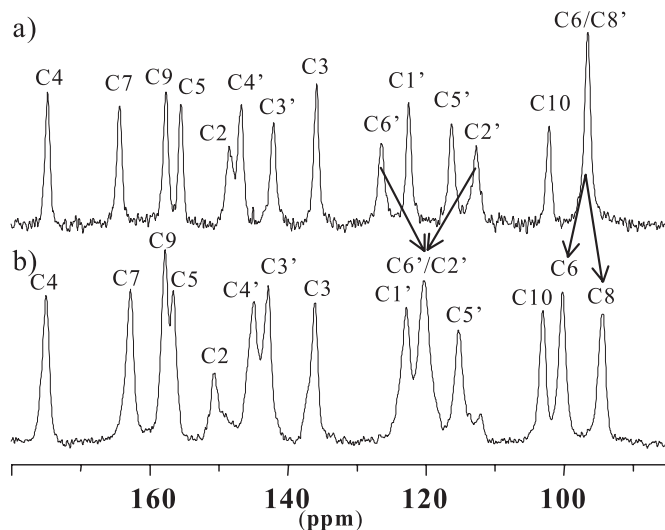


Rysunek 6. Widma ^{13}C MAS próbek a) **3** i b) **5** kwercetyny uzyskane techniką *Dipolar-Dephasing*, przy prędkości rotacji próbki wynoszącej 7 kHz

Do czynników mających silny wpływ na wartość przesunięcia chemicznego (δ_{iso}) sygnałów obserwowanych na widmie ^{13}C należą m.in.: efekty wewnętrzcząsteczkowe (np. zmiany konformacyjne) oraz oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe takie jak: wiązania wodorowe czy oddziaływania typu π - π . Aby wyjaśnić źródło obserwowanych w widmach ^{13}C kwercetyny różnic, przeprowadzono obliczenia wartości głównych elementów tensora przesłaniania ^{13}C (δ_{ii}). Obliczenia te prowadzone były metodą B3PW91 z bazą 6-311**, a do obliczeń używany był program Gaussian 98. W obliczeniach uwzględniono pięć konformerów kwercetyny.

Na podstawie uzyskanych wyników, dokonano pełnego przypisania sygnałów ^{13}C dla dihydratu kwercetyny (**3**) oraz formy bezwodnej (**5**) (Rys. 7). W tym miejscu należy zaznaczyć, że zaproponowane przypisania dla dihydratu są w dużej zgodno-

ści z danymi opartymi na przypisaniach dokonanych w oparciu o porównanie widm ^{13}C CP-MAS z widmami w roztworze (ref. 9 w [14]).

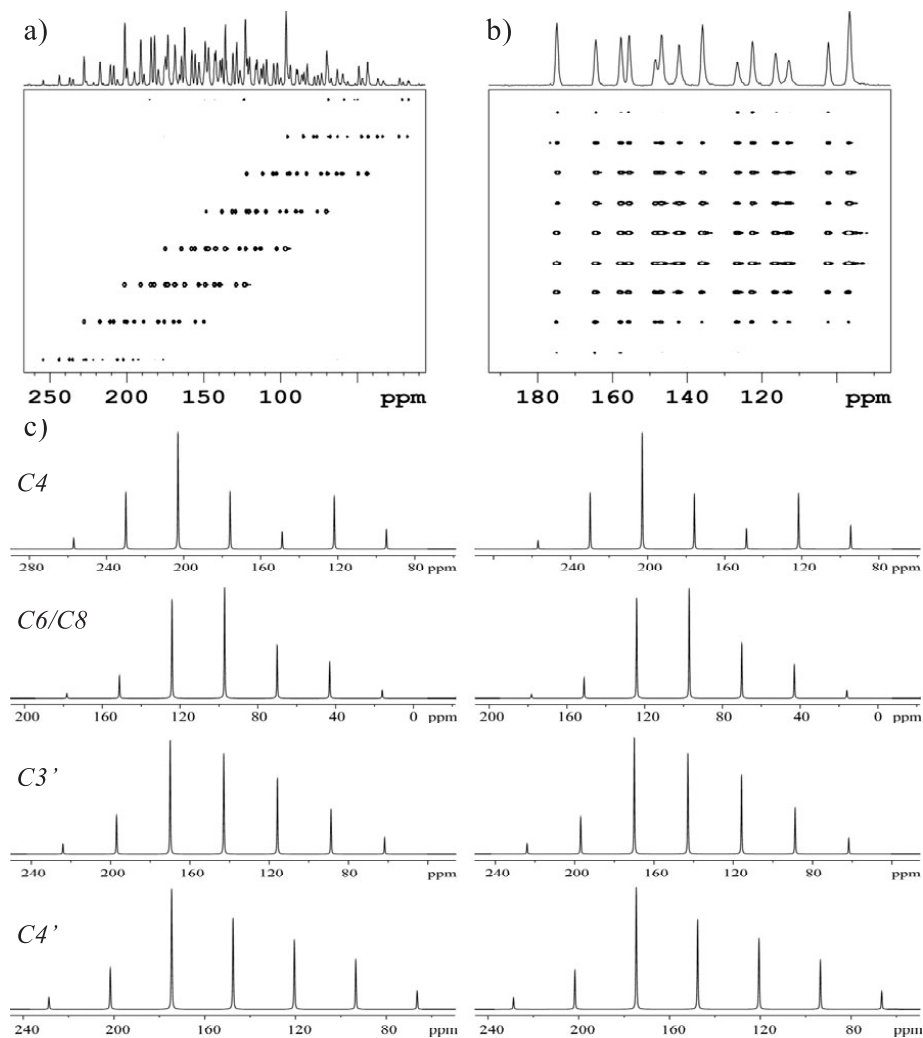


Rysunek 7. Przypisania sygnałów na widmach ^{13}C CP-MAS uzyskane dla próbek a) **3** i b) **5** kwercetyny

W celu potwierdzenia poprawności przypisań dokonanych na podstawie wyników obliczeń teoretycznych, podjęto próbę wyznaczenia wartości głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego $\delta_{ii}^{13}\text{C}$. Z uwagi na fakt, że widma ^{13}C próbek **3** i **5** kwercetyny mają bardzo złożony charakter, niemożliwe jest wyznaczenie eksperymentalnych wartości δ_{ii} wykorzystując analizę intensywności rotacyjnych pasm bocznych na widmach ^{13}C CP MAS.

Z tego względu, w dalszym etapie badań, wykonano eksperyment PASS-2D. Sekwencja PASS-2D pozwala na otrzymanie widm dwuwymiarowych, których analiza umożliwi stosunkowo proste wyznaczenie eksperymentalnych wartości δ_{ii} , nawet dla próbek dających bardzo złożone widma ^{13}C CP-MAS (Rys. 8). Wyznaczone eksperymentalnie wartości δ_{ii} są w pełnej zgodności z wartościami obliczonymi teoretycznie. Zgodność ta, potwierdza prawidłowość zaproponowanych przypisań sygnałów na widmach ^{13}C .

W ostatnim etapie badań, wykorzystując wyniki przeprowadzonych obliczeń teoretycznych oraz dane rentgenostrukturalne, ustalono położenia wektorów tensorów przesunięcia chemicznego względem struktury, dla wszystkich atomów węgla cząsteczki kwercetyny oraz wyznaczono rzędy wiązań chemicznych. Na tej podstawie, w pełni ustalono wpływ zmian konformacyjnych oraz oddziaływań intra- i intermolekularnych na obraz widm ^{13}C kwercetyny.

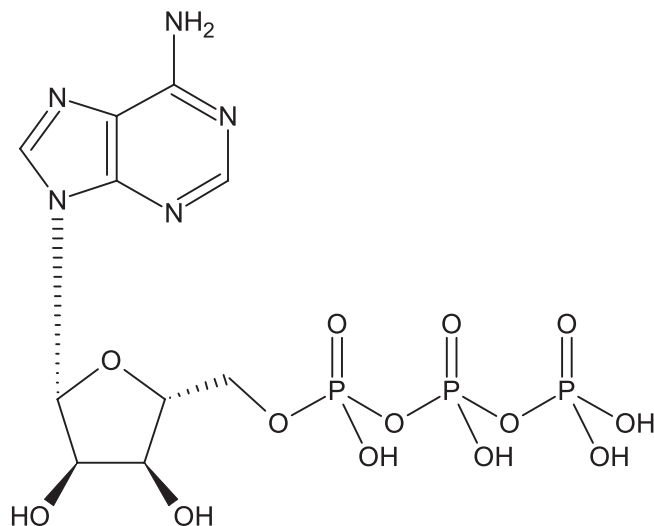


Rysunek 8. Widma PASS-2D próbki 3 kwercetyny:

- a) „pierwotne” widmo eksperymentalne uzyskane przy prędkości rotacji 2 kHz,
 b) „wtırne” widmo eksperymentalne – jest to widmo (a) po odpowiedniej obróbce matematycznej,
 c) eksperymentalne (lewa kolumna) i symulowane (prawa kolumna) widma jednowymiarowe wykorzystywane do wyznaczenia wartości δ_{ii} ; eksperymentalne widma pokazane na rysunku (c), są projekcjami F1 uzyskanymi dla poszczęólnych sygnałów ^{13}C z „wtırnego” widma eksperymentalnego (b)

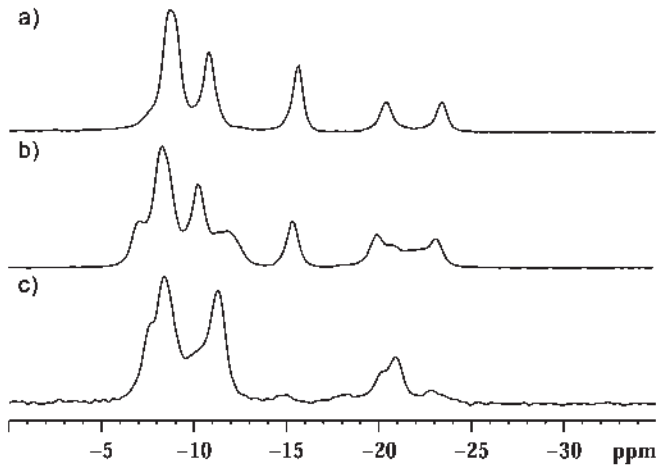
2.3. ZASTOSOWANIE 2D ^{31}P SS-NMR W BADANIACH HYDRATÓW SOLI SODOWEJ TRIFOSFORANU ADENOZYNY (Na_2ATP) [15]

Trifosforan adenozyiny (ATP) jest jednym z najważniejszych niskocząsteczkowych związków bioorganicznych. Odgrywa on istotną rolę w wielu procesach biologicznych, takich jak: przekazywanie informacji, transfer energii czy fosforyzacja i defosforylacja innych biomolekuł. Poznanie mechanizmów tych procesów na poziomie molekularnym wymaga dokładnej znajomości geometrii i zmian konformacyjnych ATP.



Schemat 3. Schemat struktury ATP

Do badań wykorzystano komercyjnie dostępny ATP w postaci soli sodowej, który przed pomiarami poddano krystalizacji. Z uwagi na fakt, że w wyniku krystalizacji metodą opisaną w literaturze otrzymywano mieszaninę form dwu- i trójwodnej, opracowane zostały warunki krystalizacji pozwalające otrzymać „czyste” mono-, di- i trihydraty ATP. Dla wszystkich otrzymanych pseudopolimorfów Na_2ATP wykonano pomiary ^{31}P CP-MAS (Rys. 9). Otrzymane widma różnią się znacznie szerokością i liczbą sygnałów rezonansowych. Najwyższe sygnały obserwowane są na widmie trihydratu Na_2ATP , co sugeruje, że właśnie ta forma ma najbardziej uporządkowaną i najlepiej zdefiniowaną geometrię.

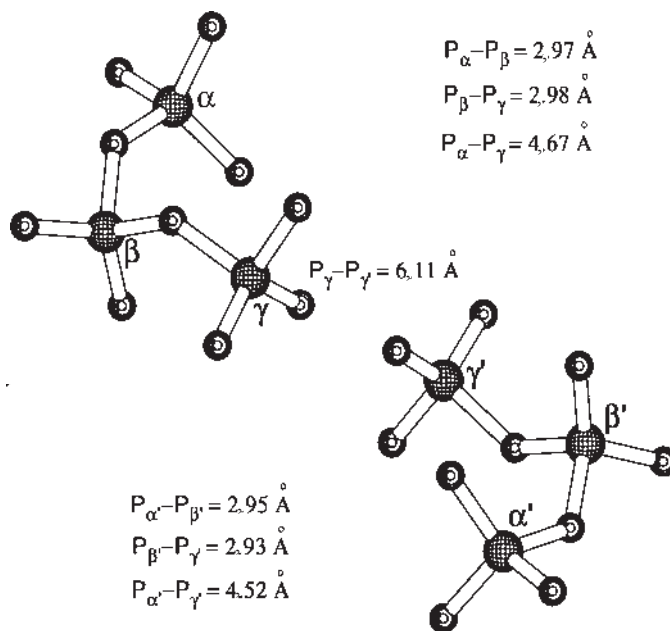


Rysunek 9. Widma ^{31}P CP MAS uzyskane w temperaturze 278 K, przy prędkości rotacji próbki 8 kHz dla: a) trihydratu, b) dihydratu i c) monohydratu disodowej soli ATP

W przypadku ATP źródłem istotnych informacji są pomiary ^{31}P NMR. Z uwagi na doskonałe parametry spektralne jądra fosforu – 100% zawartość izotopu ^{31}P , wysoka czułość detekcji – rezonans ^{31}P jest bardzo atrakcyjnym narzędziem wykorzystywanym w badaniach NMR, zarówno w fazie ciekłej, jak i stałej. Szczególnie atrakcyjnie rysuje się możliwość zastosowania pomiarów ^{31}P w fazie stałej w badaniach wykorzystujących dwuwymiarowe techniki pomiarowe, umożliwiające obserwację oddziaływań dipolowych ^{31}P – ^{31}P .

Duża moc oddziaływań dipolowych pomiędzy jądrami atomów fosforu umożliwia bezpośrednio oszacowanie ich odległości międzyatomowych, aż do granicy 6 Å. Informacja dotycząca odległości między sprzężonymi atomami, „zawarta” jest w sprzężeniu dipolowym, którego wartość opisuje równanie: $R_{\text{dip}} = -2h\gamma(\mu_0/8\pi^2)/d^3$, gdzie d jest odległością między sprzężonymi jądrami o współczynniku żyromagnetycznym γ . Eksperyment PDS (Proton Driven Spin Diffusion), umożliwia bezpośrednią obserwację oddziaływań dipolowych pomiędzy jądrami ^{31}P i ustalenie połączeń pomiędzy poszczególnymi atomami fosforu obecnymi w sieci krystalicznej badanego trihydratu Na_2ATP (Rys. 10).

Aby bardziej szczegółowo poznać oddziaływania pomiędzy poszczególnymi atomami fosforu w cząsteczce ATP, w kolejnym etapie badań wykorzystano eksperyment ^{31}P – ^{31}P POST-C7 (Rys. 11). Otrzymane widma potwierdziły występowanie dwóch cząsteczek w komórce elementarnej sieci krystalicznej i uwidoczniły w klarowny sposób oddziaływania między nimi. Na uwagę zasługuje zróżnicowana intensywność *cross-pików* pomiędzy atomami α – γ o raz α_1 – γ_1 . Nadspodziewanie silny jest również sygnał pochodzący od oddziaływań α – γ_1 , będący efektem silnych, międzycząsteczkowych oddziaływań ^{31}P – ^{31}P . Obserwacje te są w pełni zgodne z danymi rengenostukturalnymi, które dla trihydratu Na_2ATP pokazują, że odległości α_1 – γ i γ – γ_1 wynoszą odpowiednio: 4,27 i 4,53 Å.

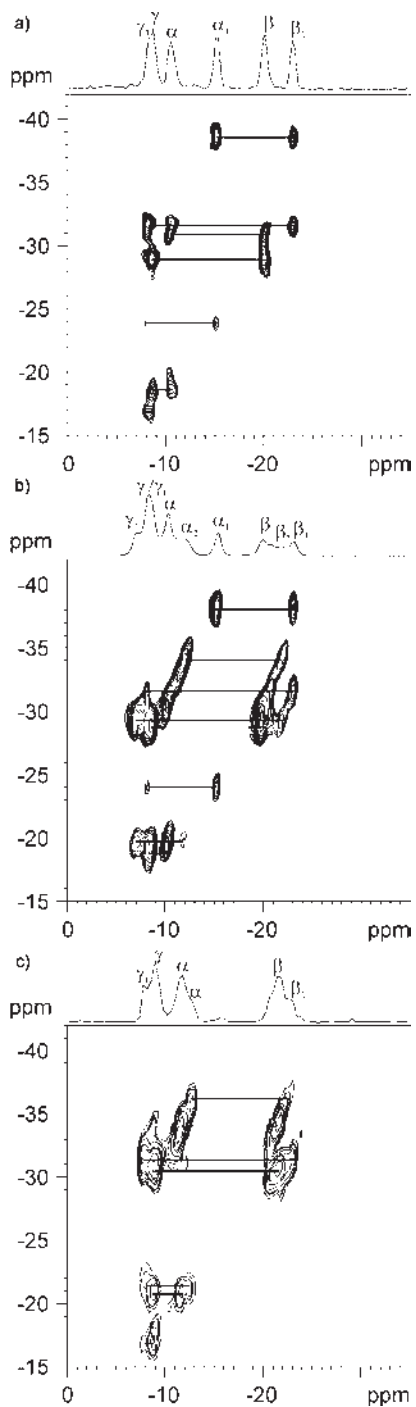


Rysunek 10. Odległości pomiędzy atomami fosforu w trifosforanowym łańcuchu
a) trihydratu i b) dihydratu Na_2ATP

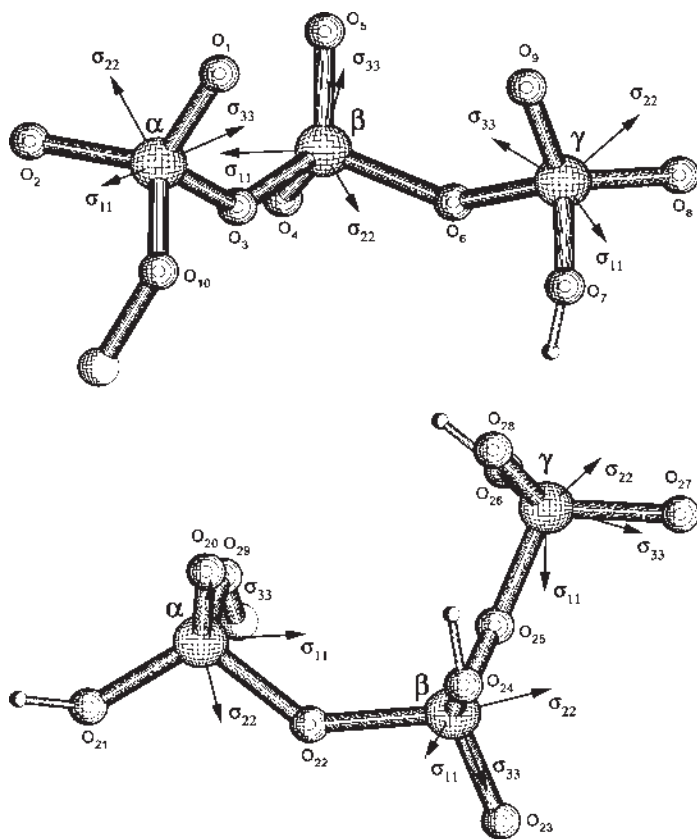
Wyniki pomiarów rentgenograficznych dla dihydratu APT wskazują, że odległość pomiędzy atomami γ fosforu, jest znacznie większa niż dla soli trójwodnej i wynosi 6,15 Å. Zatem na widmach dihydratu lub mieszaniny różnych hydratów z przewagą soli dwuwodnej nie powinniśmy obserwować oddziaływań $\gamma-\gamma_1$. Widma POST-C7 dihydratu Na_2ATP (Rys. 11 b) potwierdzają tę tezę i pokazują, że eksperyment ten jest doskonałym narzędziem dostarczającym cennych informacji na temat organizacji sieci krystalicznej.

Do dnia dzisiejszego struktura krystaliczna monohydratu ATP nie została wyznaczona. Zatem techniki SS NMR, mogą być jedynym źródłem informacji strukturalnych monohydratu Na_2ATP . Widmo POST-C7 jednowodnej soli ATP (Rys. 11 c) pokazuje intensywne sygnały odzwierciedlające silne oddziaływania $\gamma-\gamma$. Sugeruje to, że międzycząsteczkowe odległości pomiędzy atomami γ w sieci krystalicznej są tylko nieznacznie większe niż odległość $\alpha-\gamma$. Ponadto, w oddziaływaniach międzycząsteczkowych zaangażowane są obie niezależne cząsteczki tworzące komórkę elementarną sieci krystalicznej.

W dalszym etapie prowadzonych prac wykonano szereg obliczeń teoretycznych, mających na celu wyznaczenie wartości i ułożenia względem struktury łańcucha trifosforowego ATP, głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego. Do tego celu wykorzystano widma ^{31}P CP-MAS, otrzymane w warunkach powolnej rotacji MAS oraz obliczenia GIAO. Uzyskane wyniki, w formie graficznej, przedstawiono na Rys. 12.



Rysunek 11. Dwuwymiarowe widma korelacyjne ^{31}P - ^{31}P POST-C7
 a) trihydrat, b) dihydrat, c) monohydrat Na_2ATP



Rysunek 12. Orientacje głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego względem struktury łańcucha trifosforanowego trihydratu Na_2ATP . Dwie cząsteczki ATP w komórce elementarnej kryształu

PODSUMOWANIE

W artykule zaprezentowane zostały zastosowania zaawansowanych technik spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach problemu polimorfizmu i pseudopolimorfizmu. Eksperymenty NMR w ciele stałym wciąż nastęrczają wiele trudności od strony technicznej i interpretacyjnej, stają się jednak coraz bogatszym źródłem informacji pozwalającym definiować zagadnienia polimorfizmu na poziomie molekularnym. Omówione eksperymenty jedno- i dwuwymiarowe w większości zostały wykonane w łódzkim laboratorium spektroskopii NMR CBMiM PAN.

Techniki NMR wykorzystujące pomiary w fazie stałej stale zyskują na znaczeniu w badaniach zjawiska polimorfizmu. Liczne artykuły przeglądowe pokazują nowe zastosowania oraz przykłady potwierdzające uniwersalność metody [16]. O ile nie należy oczekiwać, że pomiary NMR w fazie skondensowanej staną się jedyną

metodą umożliwiającą badania polimorfizmu – głównie ze względu na bardzo wysokie koszty aparatury – to wydaje się, że w najbliższym czasie będą one wykorzystywane w coraz większym stopniu. Szczególnie interesująco rysuje się perspektywa wykorzystania magnetycznego rezonansu jądrowego, jako komplementarnej techniki pomiarowej, dostarczającej informacji niedostępnych innymi metodami.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Glusker, M. Levis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemist and Biologists*, [w:] *Methods in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers Inc. 1994, p. 627–688.
- [2] J. Bauer, S. Spanton, R. Henry, J. Quick, W. Dziki, W. Porter, J. Morris, *Pharm Res.*, 2001, **18**, 859.
- [3] J. Bernstein, *Polymorphism in Macromolecular Crystals*, Oxford University Press, 2002.
- [4] M.R. Cairra, *Top. Curr. Chem.*, 1998, **198**, 163.
- [5] a) U. Holzgrabe, I Wawer, B. Diehl, rozdz. 8 [w:] *NMR Spectroscopy in Drug Development and Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 1999.
b) D.E. Bugay, *Pharm. Res.*, 1993, **10**, 317.
- [6] na podstawie wyników przeszukiwania bazy ISI Web of Science, wrzesień 2005: rok 2001 – 12 prac, 2002 – 16, 2003 – 16, 2004 – 25, 2005 – 25 prac.
- [7] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Hades, *Nature*, 1958, **182**, 1659.
- [8] J. Herzfeld, A. Berger, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 6021.
- [9] A. Pines, M.G. Gibcy, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 569.
- [10] S.R. Hartman, E.L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 2042.
- [11] J. Schaefer, E.O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1031.
- [12] *Solid State NMR Spectroscopy, Principles and Applications*, Ed. M.J. Duer, Blackwell Science Ltd, 2002.
- [13] C.E. Hughes, S. Olejniczak, J. Helinski, W. Ciesielski, M. Repisky, O.C. Andronesi, Marek J. Potrzebowski, M. Baldus, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 23175 i cytowana literatura.
- [14] S. Olejniczak, M.J. Potrzebowski, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 2315 i cytowana literatura.
- [15] M.J. Potrzebowski, J. Gajda, W. Ciesielski, I.M. Montesinos, *J. Magn. Reson.*, 2006, **179**, 173.
- [16] R.K. Harris, *The Analyst*, 2006, **131**, 351 i literatura tam cytowana.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 października 2006

**TIO(BISARYLOKSO) KOMPLEKSY TYTANU
– PREKATALIZATORY POLIMERYZACJI ETENU**

**THIO(BISARYLOXO) TITANIUM COMPLEXES
– PRECATALYSTS OF ETHENE POLYMERIZATION**

Zofia Janas

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

Abstract

Wprowadzenie

Synteza i budowa tio(bisarylokso) kompleksów tytanu

Reakcje tio(bisarylokso) kompleksów tytanu z czynnikami alkilującymi

Polimeryzacja etenu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Zofia Janas, prof. Uniwersytetu Wrocławskiego, ukończyła studia magisterskie w 1974 r. na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Wrocławskiego, kierunek chemia, a stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w roku 1983 na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Staż naukowy odbyła w Wielkiej Brytanii (Nitrogen Fixation Laboratory, Brighton) pod kierunkiem prof. Raymonda L. Richardsa. W roku 2001 uzyskała stopień doktora habilitowanego. Od roku 2006 zatrudniona jest na stanowisku profesora Uniwersytetu Wrocławskiego.

Jej tematyka badawcza koncentruje się na chemii koordynacyjnej i metaloorganicznej oraz aplikacji związków metali przejściowych, głównie tytanowców jako katalizatorów polimeryzacji olefin, oraz wanadowców i chromowców jako modeli chemicznych enzymów nitrogenazy.

ABSTRACT

This article concerns methods of synthesis, structural and catalytic characterisation of titanium complexes based on the 2,2'-thiobis{4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenolato (*tbo*p)} ligand. In recent years there is a growing recognition that nonmetallocene complexes hold great promise as olefin polymerization catalysts. Most successful developments in terms of catalysis have appeared using chelating bis(aryloxo) ligands, in particular with tridentate and tetradentate ligands having an additional coordinating heteroatoms (N, O, S). The *tbo*p ligand was placed on Ti and several heteroleptic, alkoxo- and aryloxo-bridged complexes containing coligands like chlorides, imides, monoaryloxides as well as homoleptic compound have been prepared and structurally characterised. These complexes when activated with aluminum alkyls are highly effective heterogeneous, well-defined, *single-site* ethene polymerization catalysts.

Keywords: titanium complexes, bis(aryloxo) ligands, catalysts, olefin polymerization

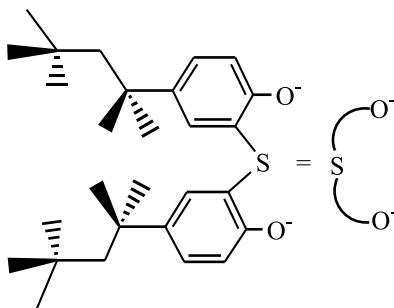
Słowa kluczowe: kompleksy tytanu, ligandy bis(arylokso), katalizatory, polimeryzacja olefin

WPROWADZENIE

Odkrycie katalitycznej polimeryzacji olefin przez K. Zieglera i G. Natę (1953) należy do najważniejszych osiągnięć w dziedzinie polimerów i do dnia dzisiejszego jest fundamentalnym procesem, na którym bazuje ogromny przemysł tworzyw sztucznych. W oparciu o katalityczną polimeryzację olefin rocznie produkuje się ponad 100 milionów ton polietylenu (PE). Klasyczny katalizator Zieglera-Natty (Z-N) oparty jest głównie na halogeno- lub alkokszo-związkach metali (M) pierwiastków przejściowych, takich jak: tytan, cyrkon, wanad lub chrom, które po zaktywowaniu związkami glinoorganicznymi i osadzeniu na nośniku (Al_2O_3 , SiO_2 , MgCl_2) są w stanie wyprodukować ponad 100 kg PE/g Ti i 1000 kg polipropylenu (PP)/g Ti. Katalizatory Z-N ze względu na swoją heterogeniczność wytwarzają mieszaninę polimerów o szerokim rozkładzie masy cząsteczkowej i mikrostruktury. Ogromnego przełomu w dziedzinie polimeryzacji dokonało odkrycie homogenicznych katalizatorów metalocenowych [1]. Katalizatory metalocenowe dla stereospecyficznego polimeryzacji olefin składają się z dwóch komponentów: chiralnego metalocenu oraz kokatalizatora, którym zależnie od firmy jest metyloaluminiumoksyd (MAO) (firma Exxon) lub związek boroorganiczny, np. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (firma Dow), i wykazują aktywność 100 razy większą od konwencjonalnych Z-N [2, 3]. Zaletą tych układów jest zdolność wytwarzania polimerów o wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej ($M_w/M_n \leq 2$), kontrolowanej stereoregularności i masie cząsteczkowej. Modyfikacje w obrębie liganda cyklopentadienylowego okazały się szczególnie atrakcyjne w produkcji stereostrukturalnych (syndiotaktycznych, hemiizotaktycznych i stereoblokowych) PP o wysokiej masie cząsteczkowej [4]. Mimo tych zalet, zaledwie 1% ogólnoświatowej produkcji poliolefin opiera się na katalizatorach metalocenowych, a zasadniczym powodem są problemy technologiczne związane z osadzaniem się polimeru na ścianach reaktora, co zakłóca system chłodzenia i utrudnia usuwanie polimeru. Te wady próbowano wyeliminować poprzez osadzanie homogenicznych katalizatorów metalocenowych na nośnikach organicznych i nieorganicznych [5]. Jednak strategia ta doprowadziła do drastycznego obniżenia aktywności katalitycznej w wyniku oddziaływania kationowego centrum aktywnego katalizatora metalocenowego (silny kwas Lewisa) z heteroatomem nośnika. Nieustannie więc trwają intensywne poszukiwania nowych, konkurencyjnych, nie-metalocenowych katalizatorów polimeryzacji olefin. W 2001 roku na łamach czasopism naukowych pojawiło się ponad 120 artykułów poświęconych wynikom badań nad nie-metalocenowymi katalizatorami polimeryzacji olefin, z których wynika, że kombinacja odpowiednich ligandów, takich jak: amido, imido i bisaryloksy z tytanem, cyrkonem i/lub hafnem, prowadzi do wykreowania wysoce efektywnych, tzw. *single-site* katalizatorów polimeryzacji olefin [6, 7]. Wśród nich ważne miejsce zajmują układy oparte na bisaryloksy kompleksach tytanu, a w szczególności zawierające siarkę jako koordynujący heteroatom [8, 9]. Odkryte przez Kakugo tytanowe kompleksy o ogólnym wzorze $[\text{Ti}_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_2(\text{tbmp}\text{-}\kappa^3\text{O,S,O})_2]$ [$\text{tbmpH}_2 = 2,2'$ -tiobis(6-*tert*-butyl-4-metylofenol)];

X = Cl, O-*i*Pr], w których grupy fenolowe połączone są atomem siarki, po zaktywowaniu metyloalumoskaniem (MAO) okazały się wysoce aktywnymi katalizatorami polimeryzacji olefin [10]. Z obliczeń teoretycznych wynika, że wiązanie Ti–S jest bardzo słabe (ok. 22 kJ/mol), niemniej korzystnie obniża energetyczną barierę insercji dla olefiny oraz stabilizuje kationowe centrum aktywne [11, 12].

Przedmiotem niniejszego artykułu jest podsumowanie naszych dokonań w poszukiwaniu nowych heterogenicznych katalizatorów polimeryzacji etenu, alternatywnych do homogenicznych układów metalocenowych. Podjęte przez nas w tej dziedzinie badania doprowadziły do odkrycia nowych wysoko aktywnych katalizatorów polimeryzacji etenu. Katalizatory te oparte są na kompleksach tytanu z chelatującym, trójfunkcyjnym ligandem tiobisfenolanowym; 2,2'-tiobis({4-1,1,3,3-tetrametyl-butyl}fenolano (*tbop*) (Rys. 3).

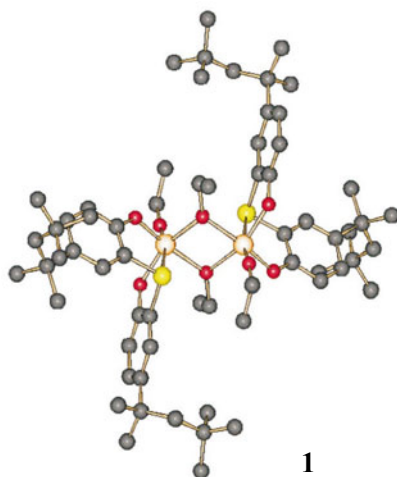


Rysunek 1. Ligand 2,2'-tiobis({4-1,1,3,3-tetrametyl-butyl}fenolano (*tbop*)

W ligandzie *tbop* dwie grupy fenolowe połączone są atomem siarki. Dodatkowo grupy fenolowe posiadają w pozycji *meta* długie rozgałęzione podstawniki, dzięki czemu wzrasta rozpuszczalność kompleksów w węglowodorach, w których prowadzony jest proces polimeryzacji (heksan, toluen). Ligand ten posiada trzy donrowe atomy i po zdeprotonowaniu może funkcjonować jako grupa koordynacyjna z ładunkiem –2.

SYNTEZA I BUDOWA TIO(BISARYLOKSO) KOMPLEKSÓW TYTANU

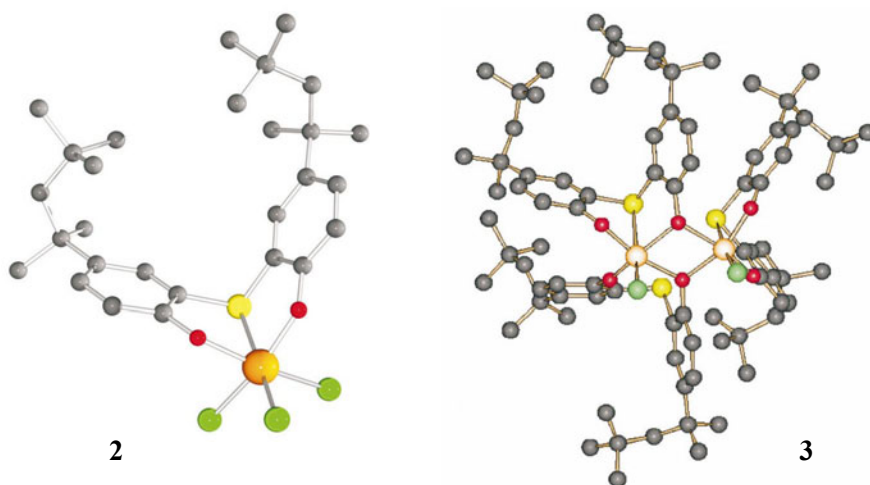
Synteza aryloksylowych kompleksów metali przejściowych opiera się na dwóch metodach: (a) reakcji metatezy σ -wiązania pomiędzy fenolem i odpowiednim homoleptycznym prekursorem MR_n , $\text{M}(\text{OR})_n$, $\text{M}(\text{NR}_2)_n$, gdzie R = alkil, MCl_n z wydzieleniem odpowiednio węglowodoru, alkoholu, aminy lub HCl, (b) eliminacji soli w reakcji MCl_n z litową lub sodową pochodną fenolu. Syntezę kompleksów tytanu z ligandem *tbop* oparto na metodzie (a). Z prekursorami tytanowymi $\text{Ti}(\text{OR})_4$ i TiCl_4 *tbop*H₂ tworzy serię heteroleptycznych kompleksów (Schemat 1) [13, 14].



1



Rysunek 2. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OEt})_2(\text{OEt})_2(\text{tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2]$ (1) (atomy wodoru zostały pominięte)



2

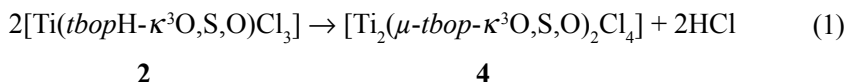
3



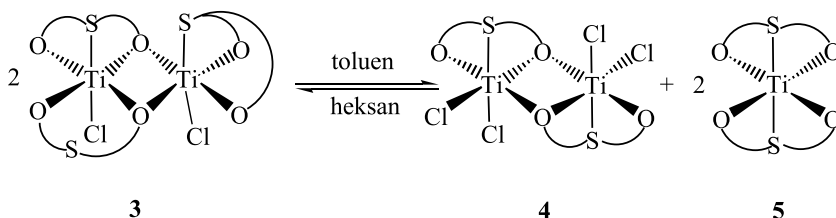
Rysunek 3. Struktury molekularne kompleksów $[\text{Ti}(\text{tbopH-}\kappa^3\text{O,S,O})\text{Cl}_3]$ (2) i $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2(\text{tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})\text{Cl}_2]$ (3) (atomy wodoru zostały pominięte)

Homoleptyczny kompleks $[\text{Ti}(\text{tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2]$ (5) tworzy się jedynie w reakcji $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ z tbopH_2 w stosunku molowym 1 : 2 [13]. W roztworze kompleksy 2

i **3** ulegają dalszym przemianom. Kompleks **2** jest trwały tylko w roztworze eteru dietylowego, a w innych rozpuszczalnikach organicznych, np. toluenie, następuje dalsza eliminacja HCl z utworzeniem kompleksu **4**, zgodnie z reakcją 1.

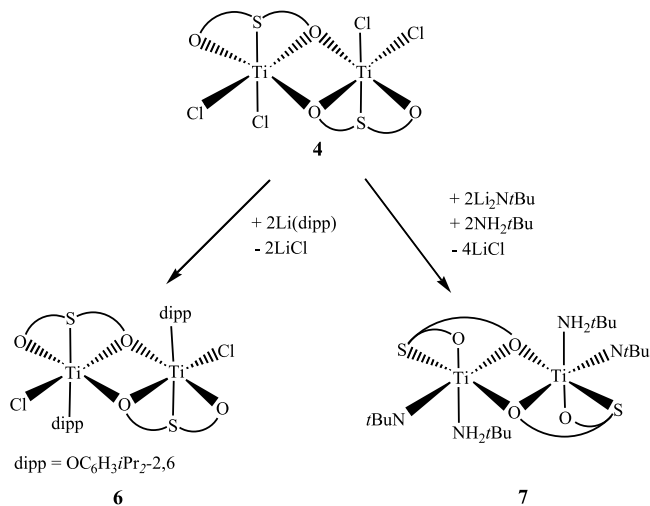


Natomiast kompleks **3** w roztworze toluenu ulega przegrupowaniu do związków **4** i **5**, z którymi pozostaje w równowadze (Schemat 2).



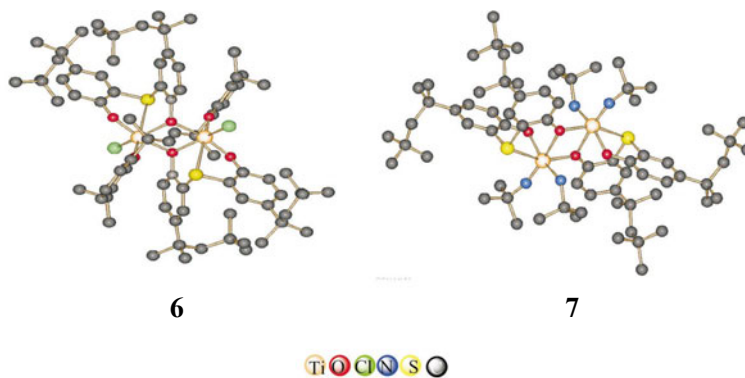
Schemat 2. Przegrupowanie kompleksu **3** do **4** i **5** w roztworze toluenu

Dimeryczny charakter budowy kompleksu **4** został zaproponowany w oparciu o wyniki badań rentgenostrukturalnych produktów reakcji substitucji atomów chloru ligandami: diizopropylfenolanowym (*dipp*) lub imidowym (*NtBu*). W reakcji kompleksu **4** z litowymi pochodnymi diizopropylfenolu $\text{Li}(\text{dipp})$ i *tert*-butyloaminy $\text{Li}(\text{NtBu})$ tworzą się dimeryczne kompleksy, odpowiednio, $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop}-\kappa^3\text{O,S,O})_2-\text{Cl}_2(\text{dipp})_2]$ (**6**) i $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop}-\kappa^3\text{O,S,O})_2(\text{NtBu})_2(\text{NH}_2\text{tBu})_2]$ (**7**) (Schemat 3) [14].



Schemat 3. Synteza kompleksów $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop}-\kappa^3\text{O,S,O})_2\text{Cl}_2(\text{dipp})_2]$ (**6**) i $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop}-\kappa^3\text{O,S,O})_2(\text{NtBu})_2(\text{NH}_2\text{tBu})_2]$ (**7**)

W kompleksach tych ligandy *dipp* i *NtBu* zajmują pozycje terminalne przy atomach tytanu, a centra metaliczne połączone są mostkami tlenowymi ligandów *tbop* (Rys. 4). Sugeruje to, że atomy chloru w związku **4** są skoordynowane do atomów tytanu raczej terminalnie a nie mostkowo.

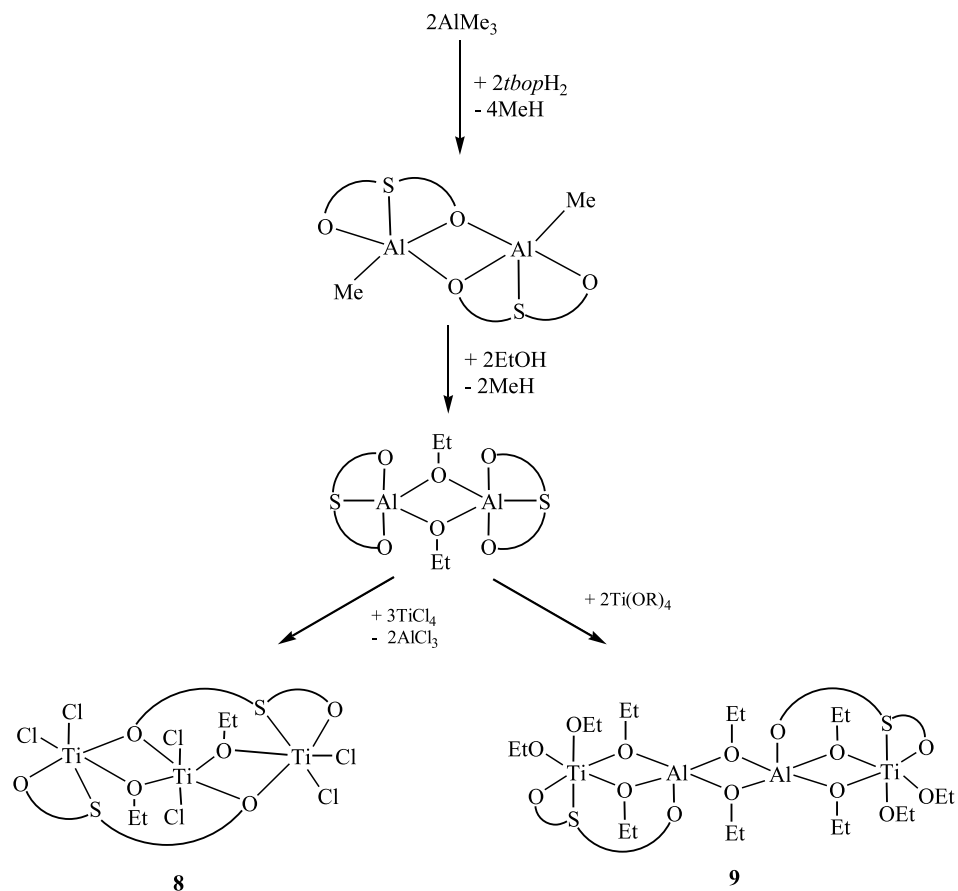


Rysunek 4. Struktury molekularne kompleksów $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2\text{Cl}_2(\text{dipp})_2]$ (**6**) i $[\text{Ti}_2(\mu\text{-tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2(\text{NtBu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ (**7**) (atomy wodoru zostały pominięte)

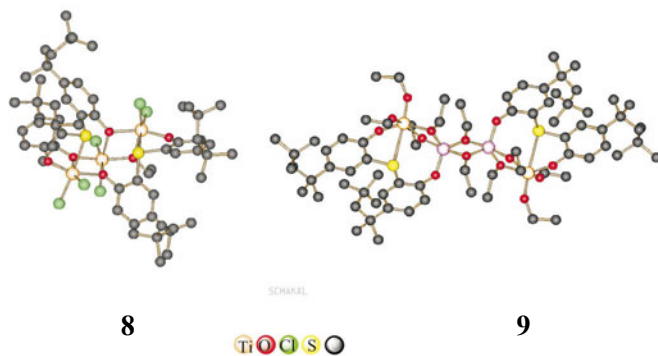
Reakcje glinowego kompleksu $[\text{Al}_2(\mu\text{-OEt})_2(\text{tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2]$, otrzymanego zgodnie ze Schematem 4, z prekursorami TiCl_4 i $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ prowadzą do tworzenia dwóch różnych kompleksów: trimerycznego $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2\text{Cl}_6]$ (**8**) i tetramerycznego heterometalicznego $[\text{Ti}_2\text{Al}_2(\mu\text{-OEt})_6(\mu\text{-tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2(\text{OEt})_4]$ (**9**) (Schemat 4) [15].

W kompleksach **8** i **9** centra tytanowe posiadają geometrię oktaedryczną i są połączone mostkami tlenowymi grup etokso i *tbop*. Atomy glinu w związku **9** otoczone są pięcioma atomami tlenu ligandów OEt i *tbop* tworząc wokół nich geometrię bipyramidy trygonalnej (Rys. 5).

Długości wiązań Ti-S w kompleksach **1**, **3**, **7**, **8**, **9** i **11** przyjmują wartości od 2,59 do 2,99 Å, są więc dłuższe od pojedynczego wiązania Ti-S (2,3–2,4 Å) i należą do najdłuższych w znanych i krystalograficznie określonych kompleksach tytanowych z ligandami zawierającymi mostkujący atom siarki [9].



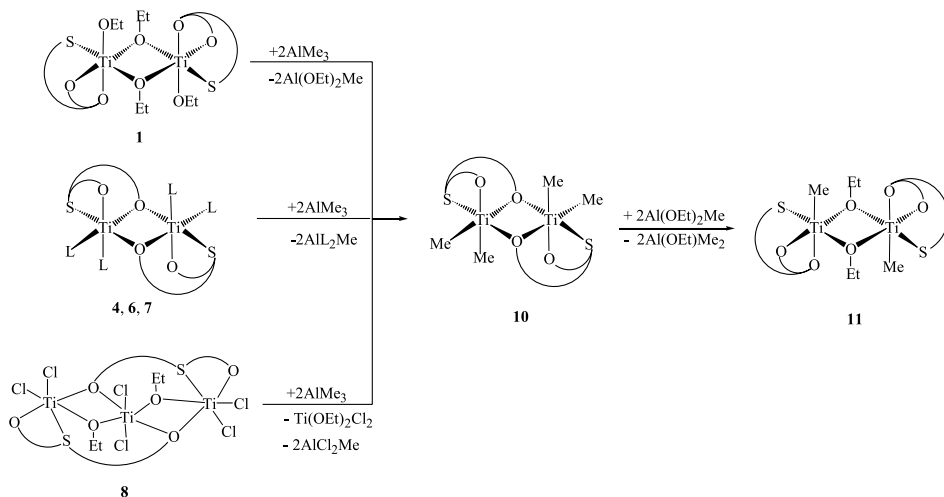
Schemat 4. Synteza kompleksów 8 i 9


 Rysunek 5. Struktury molekularne kompleksów $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-tbp-}\kappa^3\text{O,S,O})_2\text{Cl}_6]$ (**8**) i $[\text{Ti}_2\text{Al}_2(\mu\text{-OEt})_6(\mu\text{-tbp-}\kappa^3\text{O,S,O})_2(\text{OEt})_4]$ (**9**) (atomy wodoru zostały pominięte)

REAKCJE TIO(BISARYLOKSO) KOMPLEKSÓW TYTANU Z CZYNNIKAMI ALKILUJĄCYMI

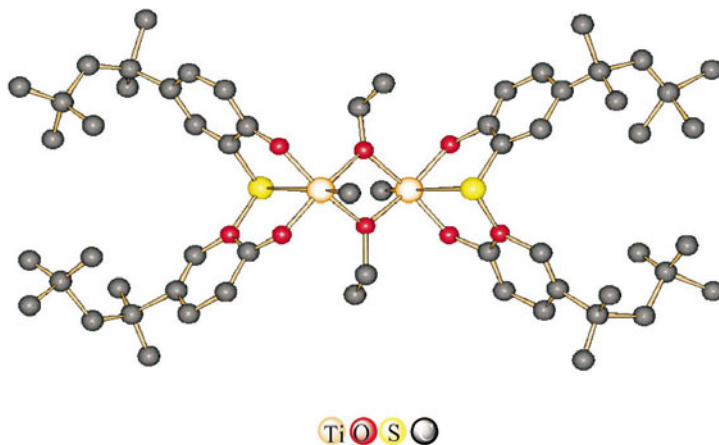
W skład katalizatora polimeryzacji olefin, oprócz związku metalu przejściowego, wchodzi aktywator (kokatalizator). Powszechnie używanymi aktywatorami są między innymi związki glinoorganiczne i litoorganiczne, pod wpływem których następuje tworzenie wiązania M–C odpowiedzialnego za kreowanie centrum aktywnego. Z kolei natura centrum aktywnego ma zasadniczy wpływ na budowę polimeru.

Opisane kompleksy tytanu **1**, **4**, **6**, **7** i **8** w reakcji z MeLi czy AlMe₃ w środowisku eteru dietylowego tworzą ten sam produkt, tytanoorganiczny związek [Ti₂(μ-*tbop*-κ³O,S,O)₂Me₄] (**10**) (Schemat 5) [15]. W widmie ¹H NMR protony grup metylowych dają jeden sygnał rezonansowy przy 1,34 ppm, sugerując ich chemiczną i magnetyczną równocенność.



Schemat 5. Reaktywność kompleksów **1**, **4**, **6**, **7** i **8** wobec AlMe₃

Monitorowana spektroskopią ¹H NMR reakcja kompleksu **1** z AlMe₃ wykazała, że w pierwszym etapie reakcji następuje substytucja ligandów OEt grupami metylowymi z utworzeniem kompleksu **10**, który w obecności produktu ubocznego [AlMe(OEt)₂] generuje dimeryczny kompleks [Ti₂(μ-OEt)₂Me₂(*tbop*-κ³O,S,O)₂] (**11**) (Schemat 5) [15]. W kompleksie **11** grupy metylowe zajmują terminalne pozycje przy oktaedrycznych centrach tytanowych połączonych mostkami etokso (Rys. 6).



Rysunek 6. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OEt})_2\text{Me}_2(\text{tbop-}\kappa^3\text{O,S,O})_2]$ (**11**)
(atomy wodoru zostały pominięte)

Badania reaktywności kompleksów tytanu opartych na ligandzie *tbop* wobec czynników metylujących wykazały, że niezależnie od budowy związków, tzn. obecności mostkujących grup alkoksy czy aryloksy tworzy się zawsze pochodna **10**, w której grupy metylowe zajmują terminalne pozycje przy atomach tytanu połączonych mostkami tlenowymi ligandów *tbop*.

POLIMERYZACJA ETENU

Katalizatory oparte na kompleksach **1**, **3**, **4**, **7–11** są wysoko aktywnymi układami w procesie polimeryzacji etenu [13–15]. Według skali Gipsona, bardzo wysoka aktywność katalizatora polimeryzacji etenu jest wówczas, gdy produkuje on powyżej 20 kg/PE/gTi/godz. [6]. Katalizatory te otrzymuje się przez zmielenie zawiesiny MgCl_2 w heksanie z odpowiednim kompleksem tytanu i związkiem glińoorganicznym jako kokatalizatorem. Wyniki testów polimeryzacji etenu dla tych układów oraz charakterystykę polimeru przedstawia Tabela 1.

Najwyższą aktywność, 707 kg PE/g Ti/godz. otrzymano dla katalizatora opartego na kompleksie **6**. Jest to aktywność porównywalna do wysoko aktywnego, homogenicznego układu Kakugo (800 kgPE/gTi/godz) [10]. Otrzymany w tych układach polietylen wykazuje wąski rozrzut masy cząsteczkowej $M_w/M_n \sim 3$, co dowodzi, że proces polimeryzacji przebiega na tzw. *single-site* centrach aktywnych. Sugeruje to, że w czasie procesu polimeryzacji ligand *tbop* pozostaje w sferze koordynacyjnej centrum tytanowego. Potwierdzeniem tej sugestii są wyniki reakcji kompleksu **1** z AlMe_3 prowadzące do tworzenia się tytanoorganicznego produktu **11** (Schemat 5). W reakcji tej następuje migracja jedynie grup etokso od centrum tytanowego do centrum glinowego. Ponadto, migracja liganda *tbop* ze związku $[\text{Al}_2(\mu\text{-OEt})_2(\text{tbop-}$

$-\kappa^3\text{O,S,S,O}]_2$] do atomu tytanu z utworzeniem kompleksów **8** i **9** (Schemat 4) dowodzi, że centrum tytanowe tworzy silniejsze wiązania z ligandem tbop niż centrum glinowe.

Tabela 1. Polimeryzacja etenu^a [13–15]

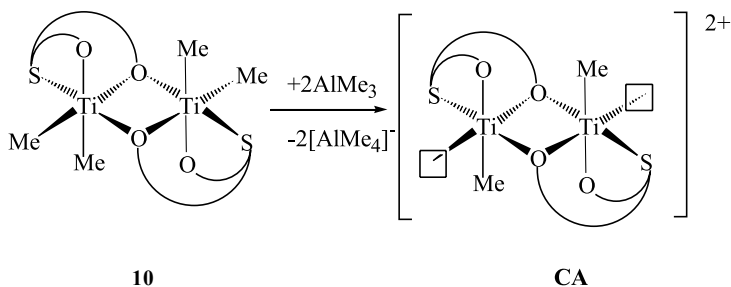
Kompleks	Kokatalizator	Aktywność ^b	M _w /M _n
1 ^c	AlEt ₂ Cl/AlEt ₃	314	2,77
3	Al(iBu) ₃	345	4,23
4	MAO	465	4,33
6	Al(iBu) ₃	707	5,48
7	Al(iBu) ₃	402	4,74
8	Al(iBu) ₃	426	3,71
9	Al(iBu) ₃	138	3,31
10	Al(iBu) ₃	400	3,59
11	Al(iBu) ₃	343	3,22
Cp ₂ TiCl ₂	Al(iBu) ₃	123	3,16

^a Warunki polimeryzacji: [Ti] = 0,01 mmol/dm³, [Al] : [Ti] = 2000, temp. 323 K, ciśnienie 0,5 MPa; nośnik MgCl₂.

^b kgPE/gTi/h.

^c R = Et.

Rezultaty testów polimeryzacyjnych zestawionych w Tabeli 1 wykazują, że katalizatory polimeryzacji etenu oparte na kompleksach **1**, **3**, **4**, **7–11** posiadają generalnie podobną aktywność. Wyniki te sugerują, że podczas procesu polimeryzacji generowany jest ten sam typ centrum aktywnego. Pośrednim dowodem na tę sugestię są reakcje μ -alkso i μ -arylokso kompleksów tytanu z czynnikami alkilującymi (MeLi, AlMe₃), które prowadzą do tworzenia się dimetylowej pochodnej **10**. Związek **10** jest prawdopodobnie prekursorem centrum aktywnego, nienasyconego koordynacyjnie kationu [Ti(*tbop*- $\kappa^3\text{O,S,S,O}$)Me]⁺ (CA) (Schemat 6), na którym inicjowany jest proces wzrostu łańcucha polietylenowego dla omawianych układów katalitycznych.



Schemat 6. Proponowany mechanizm tworzenia się katalitycznego centrum aktywnego

PODSUMOWANIE

Ligand 2,2'-tiobis({4-1,1,3,3-tetrametyl-butyl})fenolanowy (*tbo*p) generuje liczną rodzinę kompleksów tytanowych, w których może być skoordynowany facjalnie bądź mostkowo. Sposób jego koordynacji zależy od rodzaju pozostałych ligandów przy centrum tytanowym. Grupy alkoksy tworzące silne połączenia mostkowe z metalami wymuszają koordynację facjalną liganda *tbo*p, natomiast w obecności chlorków, alkali czy imidów ligand *tbo*p angażowany jest w mostkowe łączenie atomów tytanu. Niezależnie od sposobu koordynacji ligand *tbo*p jest silnie związany z centrum tytanowym w kompleksach czyniąc to połączenie odporne na działanie glinowych kokatalizatorów podczas procesu polimeryzacji. Dzięki temu, kompleksy tytanu z ligandem *tbo*p w obecności związków glinoorganicznych i po osadzeniu na MgCl₂, jako nośniku, kreują wysoko aktywne, tzw. *single-site* heterogeniczne katalizatory polimeryzacji etenu.

Podziękowanie. Praca finansowana w ramach grantu N20408931/2127.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] (a) R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 1991, **32**, 325; (b) W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 1985, **97**, 507; (c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 255.
- [2] A.D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, 1994, **2**, 158.
- [3] H.G. Alt, W. Milius, S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **472**, 113.
- [4] (a) L.K. Killian, M.S. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6414; (b) S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M.S. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 888.
- [5] G.G. Hltky, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1347.
- [6] G.J.P.B. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 428.
- [7] V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 283.
- [8] (a) J. Balsells, P.J. Carroll, P.J. Walsh, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5568; (b) E.Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, H. Weitman, Z. Goldschmidt, *Chem. Commun.*, 2000, 379; (c) E.Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10706; (d) E. Y. Tshuva, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics*, 2002, **21**, 662; (e) C.J. Schaverien, A.J. van der Linden, A.G. Orpen, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Polym. Div.)*, 1994, **35**, 672; (f) A.J. van der Linden, C.J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3008.
- [9] (a) V. Reimer, T.P. Spaniol, J. Okuda, H. Ebeling, A. Tuchbreiter, R. Mülhaupt, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **345**, 221; (b) C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4964; (c) C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, R. Manivannan, K. Möller, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **213**, 137;

- (d) S. Fokken, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, 1997, **16**, 4240;
- (e) S. Fokken, F. Reichwald, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **663**, 158;
- (f) S. Fokken, T.P. Spaniol, H-Ch. Kang, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics*, 1996, **15**, 5069;
- (g) L. Pori, A. Ripa, P. Kolombo, E. Miano, S. Apelli, S.V. Meille, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **514**, 213.
- [10] (a) T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1989, **10**, 349;
- (b) T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Macromol. Symp.*, 1993, **66**, 203.
- [11] (a) L. Porri, A. Ripa, P. Colombo, E. Miano, S. Capelli, S.V. Meille, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **514**, 213;
- (b) R.D.J. Froese, D.G. Musaev, T. Matsubara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7190;
- (c) R.D.J. Froese, D.G. Musaev, T. Matsubara, K. Morokuma, *Organometallics*, 1999, **18**, 373.
- [12] E.Y-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1391.
- [13] Z. Janas, L.B. Jerzykiewicz, K. Przybylak, P. Sobota, K. Szczegot, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 1639.
- [14] Z. Janas, L.B. Jerzykiewicz, K. Przybylak, P. Sobota, K. Szczegot, D. Wiśniewska, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1063.
- [15] Z. Janas, L.B. Jerzykiewicz, P. Sobota, K. Szczegot, D. Wiśniewska, *Organometallics*, 2005, **24**, 3987.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 października 2006

**1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETEN (DADNE),
NOWY WYSOKOENERGETYCZNY
I MAŁOWRAŻLIWY MATERIAŁ WYBUCHOWY**

**1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHENE (DADNE),
A NEW HIGH ENERGETIC
AND LOW SENSITIVE EXPLOSIVE**

Stanisław Cudziło, Zbigniew Chyłek

*Instytut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Wojskowej Akademii Technicznej,
00-908 Warszawa, ul. Gen. S. Kaliskiego 2*

Abstract

Wstęp

1. Budowa i właściwości fizyczne DADNE; 1.1. Budowa cząsteczki i struktura krystaliczna; 1.2. Rozpuszczalność DADNE;
2. Otrzymywanie DADNE; 2.1. Synteza z 2-metyloimidazolu; 2.2. Synteza z pochodnych 2-metyloimidazolidyny; 2.3. Synteza z pochodnych 2-metylopirymidyny
3. Analiza DADNE; 3.1. Chromatografia cieczowa; 3.2. Spektroskopia masowa; 3.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
4. Właściwości chemiczne DADNE
5. Właściwości wybuchowe DADNE; 5.1. Wrażliwość na bodźce mechaniczne; 5.2. Wrażliwość na bodźce termiczne; 5.3. Mechanizm i bilans energetyczny rozkładu termicznego; 5.4. Kinetyka i chemizm rozkładu termicznego; 5.5. Ciepło spalania i entalpia tworzenia; 5.6. Parametry detonacyjne; 5.7. Zdolność do wykonania pracy; 5.8. Zgodność kontaktowa
6. Formy użytkowe i możliwości zastosowań i DADNE

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. inż. Stanisław Cudziło, prof. WAT, jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Na rodzimej uczelni uzyskał stopień doktora (1994) i doktora habilitowanego (2003). Pracuje w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej.

Jest specjalistą z zakresu chemii i technologii materiałów wysokoenergetycznych. Obecnie prowadzi badania nad wykorzystaniem procesów spalania i detonacji do syntezy nanostrukturalnych materiałów węglowych i ceramicznych.

Mgr inż. Zbigniew Chylek jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2003). Obecnie pracuje w Zakładzie Materiałów Wybuchowych Wojskowej Akademii Technicznej i zajmuje się badaniem syntezy DADNE oraz właściwości wybuchowych tego związku.

ABSTRACT

The search for new molecules that combine possibly high performance and simultaneously low sensitivity is one of the directions of development of explosives. In 1998, 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE) was synthesized by N. Latypov *et al.* using destructive nitration of heterocyclic compounds containing the structural element of acetamidine. Soon it turned out that this comparatively simple structure, which can be synthesized without difficulties, possesses very favorable functional qualities as an explosive.

The structure of DADNE molecule is conducive to creation of inter- and intramolecular hydrogen bonds, and this makes DADNE a very stable (activation energy of 243 kJ/mole), thermally resistant (decomposition above 200°C) and dense substance (1.787 g/cm³). DADNE has favorable oxygen balance and on decomposition the molecule can produce entirely gaseous products (CO, H₂O, N₂) in the amount of ca. 900 cm³/g. Consequently the performance of DADNE almost equals to the common high explosive RDX (1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane), but its sensitivity is comparable with that of TNT (2,4,6-trinitrotoluene). Other advantages of DADNE include excellent compatibility with typical components of explosive formulations and propellants as well as ability to be pressed into mechanically resistant pellets without any additives. The already known properties of DADNE indicate that it can be used on its own or in formulations as a high explosive or propellant component.

Keywords: 1,2-Diamino-2,2-dinitroethene, synthesis, analysis, chemical and explosive properties

Słowa kluczowe: 1,1-Diamino-2,2-dinitroeten, synteza, analiza, właściwości chemiczne i wybuchowe

WSTĘP

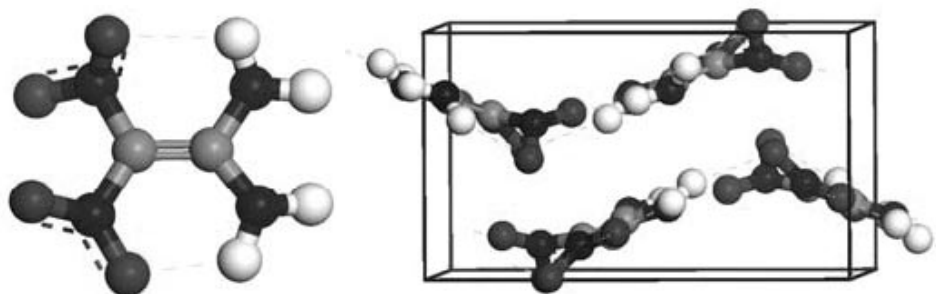
Jednym z kierunków rozwoju w zakresie materiałów wybuchowych jest poszukiwanie nowych związków odznaczających się możliwie wysokimi parametrami detonacyjnymi i jednocześnie małą wrażliwością na typowe bodźce inicjujące. W 1998 roku otrzymano 1,1-diamino-2,2-dinitroeteten (DADNE) w wyniku destrukcyjnego nitrowania związków cyklicznych z ugrupowaniem 2-metyloimidazolowym [1, 2]. Okazało się, że ten stosunkowo prosty związek, którego synteza nie następuje większych kłopotów [3–5], posiada bardzo dobre właściwości użytkowe [3, 6–8], będące wynikiem jego składu chemicznego i struktury. Budowa cząsteczki DADNE sprzyja tworzeniu silnych wewnątrz i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, co sprawia, że jest substancją trwałą i odporną termicznie. Skład pierwiastkowy DADNE umożliwia rozkład jego cząsteczki z uwolnieniem wyłącznie produktów gazowych (CO , H_2O , N_2) w ilościach ok. $0,9 \text{ dm}^3$ z jednego grama materiału. W konsekwencji DADNE dorównuje heksogenowi pod względem parametrów detonacyjnych, natomiast jego wrażliwość na bodźce inicjujące jest porównywalna z wrażliwością trotylu.

1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE DADNE

1.1. BUDOWA CZĄSTECZKI I STRUKTURA KRYSTALICZNA

Cząsteczka 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE) jest układem podstawionego alkeny z tzw. efektem „przeciwsobnym” (ang. *push-pull* – pchać-ciągnąć). Obecność geminalnie usytuowanych grup elektrono-donorowych i akceptorowych jest przyczyną dużej polarności tego związku. Taki układ sprzyja tworzeniu się silnych wiązań wodorowych zarówno wewnątrz- jak i międzycząsteczkowych, co przyczynia się do stabilizacji tej struktury [9]. Sąsiedztwo atomów azotu grup nitrowych i aminowych z wiązaniem podwójnym $\text{C}=\text{C}$ pozwala na tworzenie się rozległych sprzężeń $n-\pi$ i $\pi-\pi$ elektronowych, także wpływających na poprawę stabilności DADNE [1, 2].

Badania rentgenograficzne wykazały, iż wiązanie między atomami węgla w cząsteczce DADNE (dł. $1,456 \text{ \AA}$) jest krótsze od normalnego wiązania pojedynczego $\text{C}-\text{C}$ (dł. $1,54 \text{ \AA}$) oraz dłuższe od normalnego wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ (dł. $1,34 \text{ \AA}$). Wiązania $\text{N}-\text{C}$ przy grupach nitrowych mają odpowiednio długości $1,42 \text{ \AA}$ i $1,39 \text{ \AA}$, czyli nie odbiegające od standardowej długości wiązania azot-węgiel z hybrydyzacją sp^2 ($1,40 \text{ \AA}$). Natomiast wiązania $\text{N}-\text{C}$ przy grupach aminowych są o ok. $0,1 \text{ \AA}$ krótsze (odpowiednio dł. $1,31 \text{ \AA}$ i $1,32 \text{ \AA}$) [1, 2]. Atomy tworzące cząsteczkę DADNE, wyłączając grupy nitrowe, leżą w jednej płaszczyźnie. Odchylenie grup nitrowych (ok. 6°) jest prawdopodobnie wynikiem silnego odpychania elektrostatycznego między atomami tlenu [9].



Rysunek 1. Model cząsteczki DADNE i komórki elementarnej w kryształach [10]

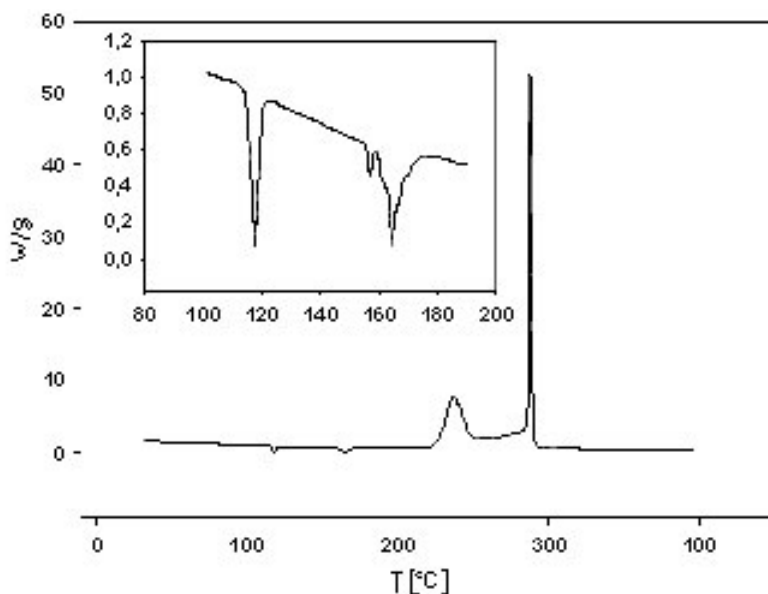
DADNE jest jasnożółtą krystaliczną substancją. W kryształach DADNE cząsteczki, połączone wiązaniami wodorowymi, układają się w regularnie połańdowane warstwy, oddziałujące między sobą siłami van der Waalsa (Rys. 2).



Rysunek 2. Ułożenie cząsteczek DADNE w kryształach [9]

Prawdopodobnie taka budowa kryształu jest powodem słabej rozpuszczalności DADNE, jego nietopliwości oraz małej wrażliwości na tarcie i uderzenie [9].

Metodami analizy termicznej i rentgenograficznej wykazano, że DADNE może występować w trzech [11] lub czterech [3] odmianach polimorficznych. W temperaturze pokojowej trwałą jest faza α , ulegająca całkowicie odwracalnej przemianie w fazę β po ogrzaniu próbki do ok. 113°C. Kolejna przemiana fazowa ($\beta \rightarrow \gamma$) zachodzi w temperaturze ok. 160–170°C [11–13] (Rys. 3).



Rysunek 3. Typowy termogram DSC próbki DADNE, szybkość ogrzewania 10°C/min, piki endotermiczne – przemiana fazowa, egzotermiczne – rozkład [11]

Dalsze ogrzewanie DADNE skutkuje jego rozkładem zachodzącym w dwóch etapach w temperaturach ok. 235°C i 280°C (maksima pików rozkładu) [12]. Podczas powolnego chłodzenia próbek fazy γ obserwuje się tylko jedną, częściową przemianę $\gamma \rightarrow \alpha(+\gamma)$ w zakresie temperatur 50–70°C [11]. Rozbieżności w podawanych przez różnych autorów wartościach temperatur przemian fazowych i rozkładu wynikają z różnych sposobów przygotowania próbek do badań, rodzaju rozpuszczalnika użytego do krystalizacji [13] oraz stopnia rozdrobnienia kryształów DADNE [3].

Najlepiej dotychczas zbadana jednoskośna odmiana α -DADNE ma następujące parametry krystalograficzne: grupa symetrii – $P2_1/n$, $a = 6,941 \text{ \AA}$, $b = 6,569 \text{ \AA}$, $c = 11,315 \text{ \AA}$, $\beta = 90,55^\circ$, objętość komórki elementarnej – $515,9 \text{ \AA}^3$, liczba cząsteczek w komórce elementarnej – 4, gęstość teoretyczna – $1,907 \text{ g/cm}^3$ [9]. Wyznaczona rentgenograficznie gęstość monokryształu tej odmiany wynosi $1,885 \text{ g/cm}^3$ [3].

1.2. ROZPUSZCZALNOŚĆ DADNE

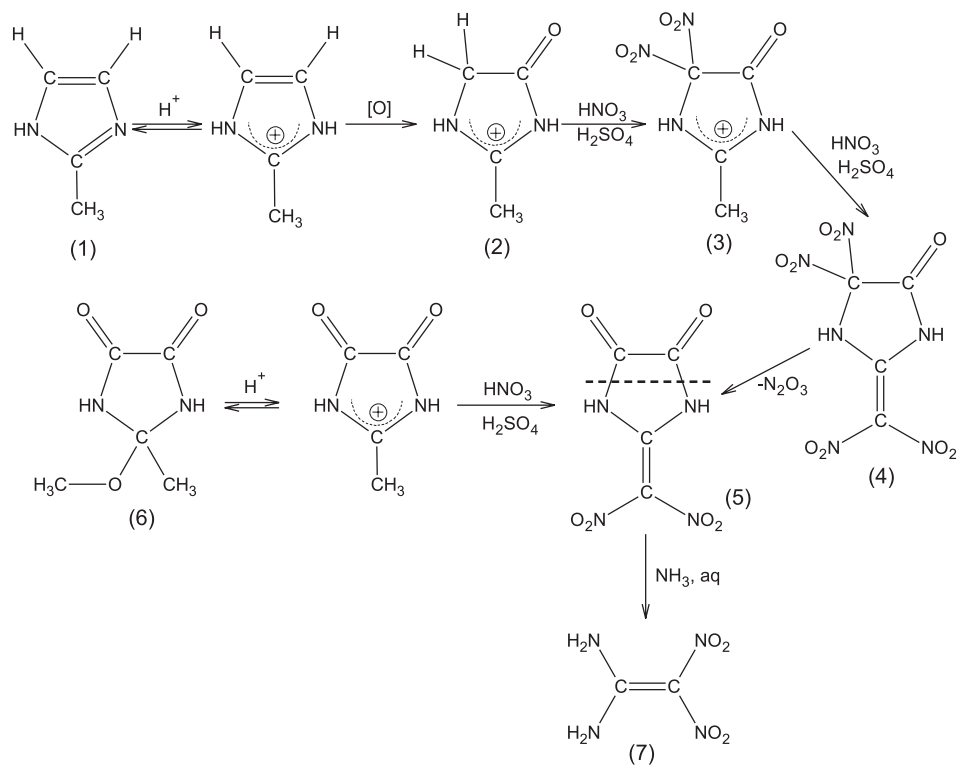
DADNE jest słabo rozpuszczalny w większości typowych rozpuszczalników organicznych, poza dimetylosulfotlenkiem (DMSO), dimetyloformamidem (DMF) [1] i *N*-metylo-2-pirolidonem (NMP), w których rozpuszcza się bardzo dobrze – od ok. 0,2 do ponad 0,4 g DADNE w 1 g rozpuszczalnika w zakresie temperatur 20–80°C. Do krystalizacji DADNE używano również γ -butyrolakton (GBL) oraz

NMP i DMF w mieszaninach z wodą jako antyrozpuszczalnikiem ułatwiającym wytrącenie kryształów [14]. Niewielką ilość DADNE można rozpuścić również w gorącej wodzie (ok. 0,015 g w 1 g H₂O) oraz w etanolu i acetonie w temperaturze wrzenia [15].

2. OTRZYMYWANIE DADNE

Pierwsze próby otrzymania DADNE polegały na reakcjach 1,1-dijodo-2,2-dinitroetenu z aminami. Udało się w ten sposób uzyskać 1,1-bisalkilamino-2,2-dinitroeteny, lecz nie 1,1-diamino-2,2-dinitroeten [16]. Obecnie syntezę DADNE prowadzi się poprzez destrukcyjne nitrowanie związków heterocyklicznych (5- lub 6-członowych) zawierających ugrupowanie 2-metylo-1,3-diazowe (Rys. 4–10).

Produktem przejściowym są heterocykliczne ketony z podstawionymi geminalnie grupami nitrowymi do egzo- i endocyklicznych atomów węgla. Amonoliza (lub hydroliza) tych związków prowadzi do otrzymania DADNE [1, 2, 4].



Rysunek 4. Przypuszczalny mechanizm destrukcyjnego nitrowania 2-metyloimidazolu

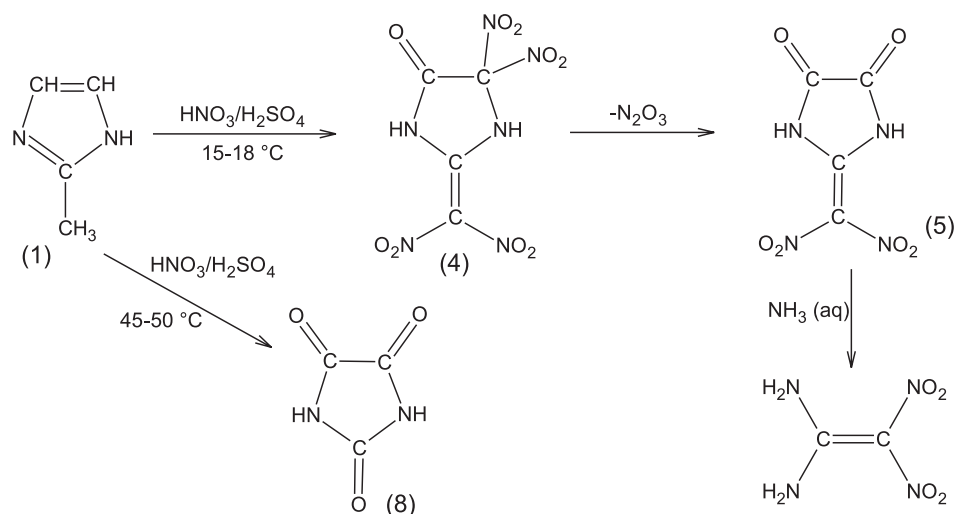
Trudno jednoznacznie stwierdzić jaki jest mechanizm tworzenia przejściowych związków tetranitrowych typu (4) i (13) (Rys. 4 i 8). Wiadomo jednak, że 2-metylo-4(5)-nitroimidazol nie ulega dalszemu nitrowaniu w reakcji ze stężonym HNO_3 w obecności H_2SO_4 , co by sugerowało, że mononitrowe pochodne nie są związkami pośrednimi w syntezie DADNE. Z drugiej strony ustalono, że wstępne utlenienie 2-metyloimidazolu (1) do 2-metyloimidazolidyny-4-onu, a następnie przez poddanie nitrowaniu związku (2) mieszaniną $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ otrzymuje się 2-metylo-5,5-dinitroimidazolidynę-4-on (3), która w przeciwieństwie do mononitrowej pochodnej, w tych samych warunkach nitrowania daje się przekształcić w związek (4). Wobec powyższego, wiarygodną przyczyną podatności węgla grupy metylowej na elektrofilowy atak kationu nitroniowego jest polaryzacja wiązań C–H, spowodowana silnym efektem elektroakceptorowym dwóch grup nitrowych i grupy karbonylowej przy pierścieniu imidazolowym. Dodatkowym potwierdzeniem aktywnego wpływu efektów elektroakceptorowych na grupę metylową w pozycji 2 pierścienia imidazolowego jest reakcja nitrowania 2-metoksy-2-metyloimidazolidyny-4,5-dionu (9) (Rys. 6), która z łatwością przekształca się w bezpośredni prekursor DADNE (5) w reakcji z HNO_3 w środowisku H_2SO_4 (Rys. 7) [1].

Analogiczny mechanizm można także uznać za prawidłowy podczas nitrowania pochodnych pirymidyny, lecz w tym przypadku możliwe jest również nitrowanie związku (15) (Rys. 10) zawierającego tylko jedną grupę nitrową w pozycji 5 pierścienia [5]. Poniżej przedstawiono opisy trzech metod syntezy DADNE.

2.1. SYNTEZA Z 2-METYLOIMIDAZOLU

2-Metyloimidazol nitruje się za pomocą dymiącego kwasu azotowego (100%) w środowisku stężonego kwasu siarkowego (90–95%) w temperaturze 15–18°C. Otrzymuje się z niewielką wydajnością (ok. 15%) nietrwały produkt pośredni, który ulega rozkładowi w ciągu 3–5 godzin, uwalniając tlenki azotu oraz tworząc 2-(dinitrometyleno)-imidazolidynę-4,5-dion. Otrzymany związek jest termicznie trwały, ale mało odporny na działanie czynników nukleofilowych, takich jak woda i etanol. Po rozpuszczeniu w wodzie i neutralizacji roztworu wodą amoniakalną (do pH = 8–9) rozkłada się na DADNE (wyd. 87%) i szczawian amonu, Rys. 5 [1, 2].

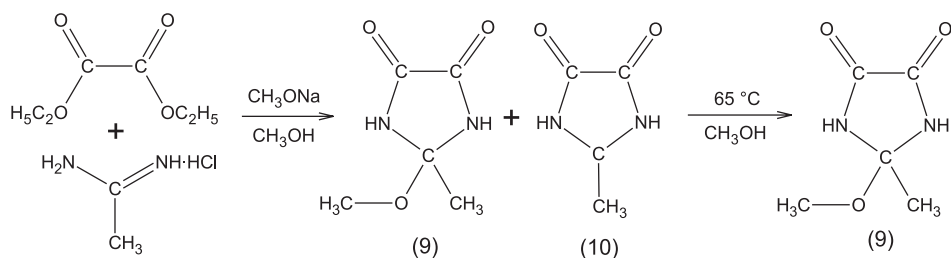
Badania wykazały, że istotna jest ścisła kontrola temperatury procesu, a także właściwy dobór stężenia używanych kwasów [5]. Jeżeli nitrowanie zachodzi w temperaturze 45–50°C produktem głównym jest kwas parabanowy (8). Zastosowanie oleum (101–105% H_2SO_4) hamuje syntezę dając głównie 2-metylo-4(5)-nitroimidazol i niewielką ilość kwasu parabanowego. Największą wydajność DADNE (ok. 13% wydajności teoretycznej) uzyskano używając 95% H_2SO_4 i 100% HNO_3 , i prowadząc reakcję w temperaturze 15–18°C. Stosunek molowy kwasu azotowego do 2-metyloimidazolu powinien wynosić ok. 3,9:1 [2].



Rysunek 5. Schemat nitrowania 2-metyloimidazolu

2.2. SYNTEZA Z POCHODNYCH 2-METYLOIMIDAZOLIDYNY

Drugi sposób otrzymywania DADNE polega na nitrowaniu 2-metoksy-2-metyloimidazolidyny-4,5-dionu (9) i/lub 2-metyloimidazolidyny-4,5-dionu (10). Mieszaninę obydwu związków otrzymuje się w wyniku kondensacji chlorowodoru acetamidyny i szczawianu dietylu. Proces ten przebiega w metanolu w obecności metanolanu sodu, Rys. 6 [1, 2].

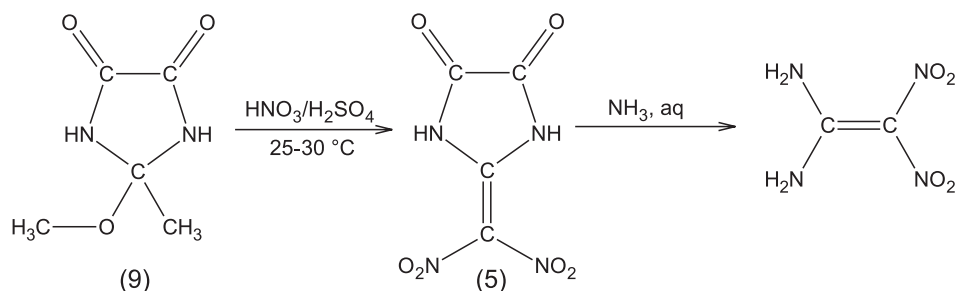


Rysunek 6. Schemat kondensacji chlorowodoru acetamidyny ze szczawianem dietylu

Kondensacja zachodzi w temperaturze pokojowej, po wkraplaniu roztworu szczawianu dietylu w metanolu do zawiesiny chlorowodoru acetamidyny w roztworze metanolanu sodu w metanolu. Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę reakcyjną zakwasza się chlorowodem do pH ok. 5, odsącza się strącony chlorek sodu, a przesącz zatęża na wyparce próżniowej. Wytrącony osad jest poddawany ekstrakcji acetonem w aparacie Soxhleta, w celu oddzielenia 2-metoksy-2-metyloimidazo-

lidyny-4,5-dionu i 2-metyloimidazolidyny-4,5-dionu od pozostałego chlorku sodu. Wydajność procesu kondensacji wynosi ok. 64% [1].

Mieszaninę związków (9) i (10) rekrytalizuje się z metanolu (2-metyloimidazolidyna-4,5-dion przekształca się wówczas całkowicie w 2-metoksy-2-metyloimidazolidynę-4,5-dion), albo bezpośrednio poddaje się nitrowaniu za pomocą 100% HNO_3 w 95% H_2SO_4 w temperaturze 25–30°C. Po 10 min. strąca się 2-(dinitrometyleno)-imidazolidyna-4,5-dion (z wydajnością 67%), która po oddzieleniu poddawana jest amonolizie w celu wydzielenia DADNE z wydajnością ok. 87% (Rys. 7) [1].

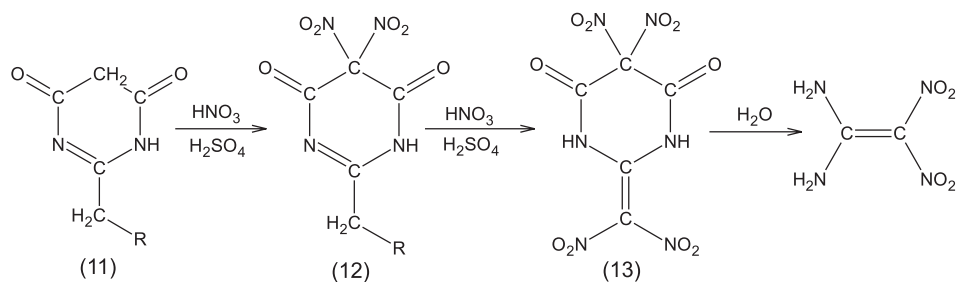


Rysunek 7. Schemat syntezy DADNE z 2-metoksy-2-metyloimidazolidyny-4,5-dionu

Kłopotliwy i żmudny etap ekstrakcji w celu oddzielenia głównych produktów kondensacji od współstrąconego chlorku sodu oraz wieloetapowość całego procesu otrzymywania DADNE, to podstawowe wady powyższej metody.

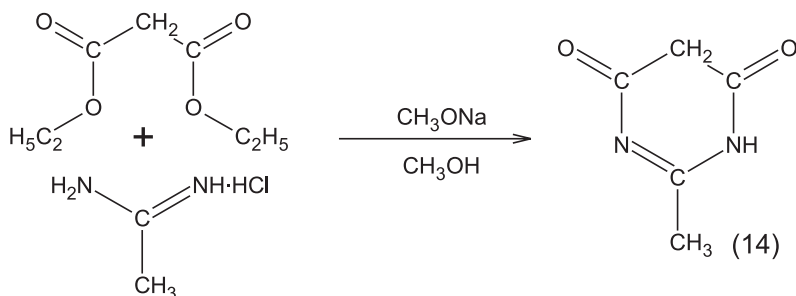
2.3. SYNTEZA Z POCHODNYCH 2-METYLOPIRYMIDYNY

Trzeci sposób syntezy DADNE opiera się na ogólnym spostrzeżeniu, że głównym produktem nitrowania 2-alkilopirymidyny-4,6-dionów (11), w środowisku stężonego kwasu siarkowego, są odpowiednie pochodne 5,5-dinitrowe (12). Związki te z łatwością ulegają dalszemu nitrowaniu na węglu α podstawnika alkilowego, a końcowym produktem reakcji jest pochodna tetranitrowa (13), która w reakcji z wodą tworzy DADNE (Rys. 8) [4].



Rysunek 8. Schemat syntezy DADNE z 2-alkilopirymidyny-4,6-dionu

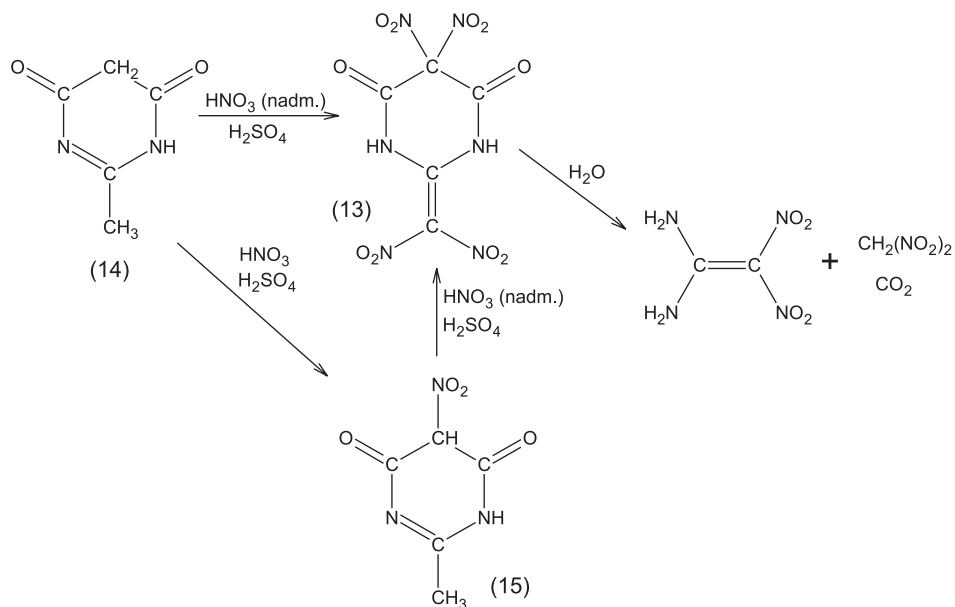
Najprostszy substrat w szeregu alkilopochodnych pirymidyny-4,6-dionu (2-metylopirymidyna-4,6-dion) (14) otrzymuje się poprzez kondensację chlorowodorku acetamidyny z malonianem dietylu w metanolu lub etanolu, w obecności alkoholanów sodu, Rys. 9. Proces ten musi być prowadzony dość długo (24–48 h) w temperaturze pokojowej [17] lub krócej, ale z wygrzewaniem pod chłodnicą zwrotną (3 h) [18]. Sposób wydzielenia czystego produktu sprowadza się do lekkiego zakwaszenia mieszaniny kwasem solnym, a następnie jej rozcieńczenia wodą (w stosunku 2:1 objętości wody na objętość mieszaniny reakcyjnej) w celu usunięcia współstrąconego chlorku sodu. Wydajność reakcji wynosi ok. 87%. Otrzymany produkt można oczyścić poprzez rozpuszczenie w 25% wodzie amoniakalnej, odsączenie stałych zanieczyszczeń i gotowanie przesączu aż do usunięcia amoniaku i ponownego wytrącenia kryształów związku (14). Oczyszczony produkt rozkłada się w temperaturze ok. 360°C [17].



Rysunek 9. Schemat kondensacji chlorowodorku acetamidyny z malonianem dietylu

Istotną zaletą metody startującej z pochodnych pirymidyny jest pominięcie etapu wydzielenia produktu pośredniego z mieszaniny reakcyjnej. W konsekwencji nitrując kwasem azotowym 2-metylopirymidynę-4,6-dion rozpuszczoną w 98% kwasie siarkowym, w temperaturze 5–10°C, a następnie wylewając mieszaninę poreakcyjną na wodę otrzymano DADNE z wydajnością ok. 80% [4]. Po zastosowaniu bardzo dużego nadmiaru kwasu azotowego (ok. 2,5-krotny nadmiar), wydajność nitrowania może osiągnąć nawet 90% [18].

Autorzy pracy [5] wykazali, że nitrowanie 2-metylopirymidyny-4,6-dionu równomolową ilością kwasu azotowego w obecności kwasu siarkowego prowadzi do stabilnego produktu pośredniego 2-metylo-5-nitropirymidyny-4,6-dionu (15). Związek ten ulega dalszemu nitrowaniu zarówno w pozycji 5 pierścienia, jak i na węglu podstawnika metylowego, ostatecznie dając bezpośredni prekursor DADNE (13) (Rys. 10) [5].



Rysunek 10. Schemat syntezy DADNE z 2-metylopirymidyny-4,6-dionu

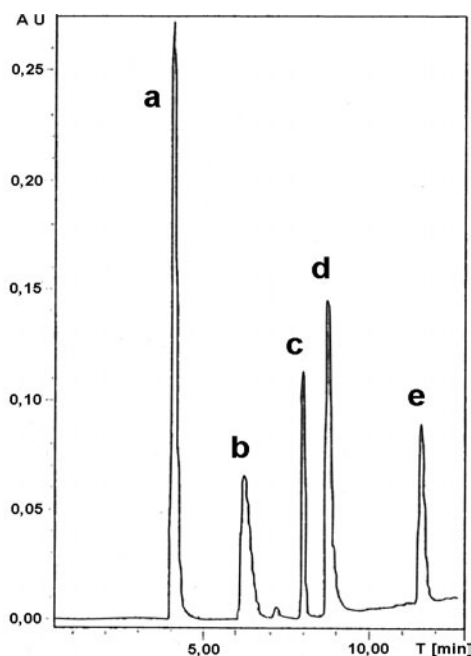
Powyższe wyniki są niezgodne z rezultatami wcześniejszych badań Astratieva i in., którzy twierdzili, że nitrowanie kwasem azotowym 2-alkilopirymidyna-4,6-dionów w stężonym kwasie siarkowym prowadzi początkowo wyłącznie do odpowiednich pochodnych 5,5-dinitrowych, nawet przy wyraźnym niedoborze HNO_3 [4].

3. ANALIZA DADNE

3.1. CHROMATOGRAFIA CIECZOWA

Analiza DADNE techniką HPLC w odwróconym układzie faz (na żelu krzemionkowym z chemicznie związaną grupą oktadecylową) jest niemożliwa ze względu na bardzo dużą polarność cząsteczki (analit eluowany jest wraz z czołem fazy ruchomej). Korzystny efekt uzyskać można dopiero na kolumnach wypełnionych porowatym grafitem (PGC). Adsorbent ten umożliwia rozdział analitów odpowiednio do ich polarności. Właściwość tę wykorzystano [3, 5, 19] do rozdziału DADNE,

nieprzereagowanych pozostałości substratów oraz pośrednich produktów jego syntezy. W przypadku rozdziału mieszaniny reakcyjnej otrzymanej podczas syntezy DADNE z 2-metylopirymidyną-4,6-dionem [5] fazą ruchomą była mieszanina acetonitrylu i rozcieńczonej wody amoniakalnej (0,1% NH_3). W mieszaninie tej niewielka próbka analitów rozpuszcza się w całości, a ponadto amoniak stabilizuje jonowe formy dinitrometanu i nitroformu (ubocznych produktów syntezy). Warunki rozdziału były następujące: szybkość przepływu fazy ruchomej – 0,8 ml/mim, temperatura – 55°C, detektor UV. Elucja gradientowa z użyciem wody (A) i mieszaniny (B) o składzie woda/amoniak/acetonitryl (7:3:90; v/v): A/B = 95/5 (2 minuty); wzrost B do 100% (8 minut); B = 100% (3 minuty). Poprawność rozdziału pokazana jest na Rys. 11. Podobną technikę (HPLC/UV, kolumny PGC) zastosowali Holmgren i in. [19] w przypadku rozdziału mieszaniny reakcyjnej otrzymanej podczas syntezy DADNE z 2-metyloimidazolidyny; fazą ruchomą był wodny i acetonitrylowy roztwór kwasu trifluoroctowego (1%; v/v).



Rysunek 11. Chromatogram HPLC z detekcją UV (250 nm) mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy DADNE startującej z 2-metylopirymidyny-4,6-dionu, (a) 2-metylopirymidyna-4,6-dion, (b) dinitrometan, (c) 2-metylo-5-nitropirymidyna-4,6-dion, (d) DADNE, (e) nitroform [5]

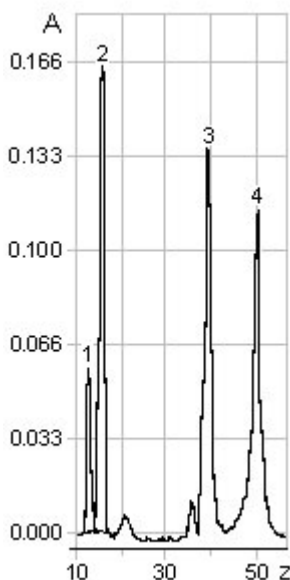
W pracy [20] przedstawiono wyniki doświadczeń nad zastosowaniem instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do oznaczania DADNE, 2-metylopirymidyny-4,6-dionu (substrat) oraz związków przejściowych, otrzymywanych w trakcie syntezy DADNE – 2-metylo-5-nitropirymidyny-4,6-dionu i 2-dinitrometyleno-5,5-dinitropirymidyny-4,6-dionu. Metodę wyróżnia (w porównaniu z kla-

syczną TLC) możliwość nanoszenia na linię startową dużych objętości (1–100 ml) roztworów analitów w postaci łatwych do rozdziału pasm chromatograficznych oraz zdolność transformacji plamek (pasm) chromatograficznych na piki, których powierzchnie są zwykle wprost proporcjonalne do masy analitu (densytometryczne pomiary absorpcji UV, VIS lub intensywności fluorescencji).

Wszystkie anality rozpuszczano w acetonie. Poszczególne roztwory i ich mieszaninę nanoszono techniką napyłania na linie startowe płytek chromatograficznych. Doświadczenia wykonywano w normalnym i odwróconym układzie faz, rozwijając chromatogramy na drodze 5–9 cm techniką elucji izokratycznej. Poprawność rozdziału oceniano poprzez obserwację gaszenia fluorescencji. Chromatogramy skanowano przy dwóch długościach fal: 235 nm (zasięg skanowania – 20 mm) i 320 nm (zasięg skanowania – 60 mm).

Najlepszy rozdział (Rys. 12) uzyskano podczas elucji dwukrokowej w normalnym układzie faz. Warunki rozdziału były następujące:

- (i) krok pierwszy: faza ruchoma – dwuskładnikowa mieszanina metanolu i chlorku metylenu w stosunku 3:2 (v/v); zasięg elucji – 2 cm,
- (ii) krok drugi: faza ruchoma – dwuskładnikowa mieszanina tetrachlorku węgla i acetonitrylu w stosunku 3:2 (v/v); zasięg elucji – 6 cm.



Rysunek 12. Chromatogram mieszaniny analitów: piki od lewej (1) – 2-metylopirymidyna-4,6-dion (substrat), (2) – 2-metylo-5-nitropirymidyna-4,6-dion (3) – 2-dinitrometyleno-5,5-dinitropirymidyna-4,6-dion, (4) – DADNE, A – absorbanca w jednostkach względnych densytometru; z – zasięg pasma chromatograficznego [mm]

Wykonując w tych warunkach analizę próbek pobranych z mieszaniny reakcyjnej w kolejnych etapach syntezy DADNE, autorzy cytowanej pracy jednoznacznie

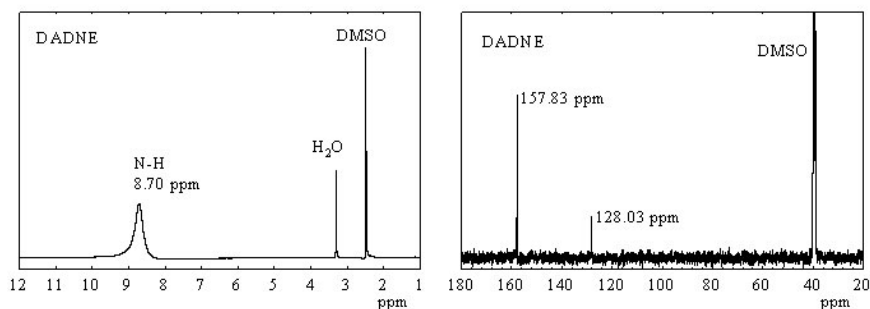
wykazali, że pierwszym produktem pośrednim jest 2-metylo-5-nitropirymidyna-4,6-dion. W miarę wprowadzania kolejnych porcji kwasu azotowego nitrowaniu ulega zarówno substrat, jak i pochodna mononitrowa, dając bezpośredni prekursor DADNE, tzn. 2-dinitrometyleno-5,5-dinitropirymidynę-4,6-dion. Jej hydroliza z utworzeniem DADNE zachodzi w niewielkim stopniu już w mieszaninie ponitracyjnej [20].

3.2. SPEKTROSKOPIA MASOWA

Widma masowe DADNE zostały opisane w pracy [3] przez Ostmarka i in. Badane próbki były wprowadzane do spektrometru w fazie stałej i ogrzewane z różną szybkością. Produkty gazyfikacji jonizowano wiązkami elektronów o energiach 20 i 70 eV. W obydwu przypadkach rejestrowano intensywne piki jonu molekularnego ($m/z = 148$), co świadczy o dużej stabilności cząsteczki DADNE. Potwierdzono także, że jedną z dróg rozkładu tego związku jest eliminacja wody, ponieważ w widmach obecne były piki jonów o stosunku $m/z = 130$ i 18. Ponadto widma zawierają grupy pików $m/z = 42, 43, 44, m/z = 53$ i 55 oraz pojedyncze piki $m/z = 69, 72$ i 86 o dużym natężeniu. Sygnały jonów $m/z = 53$ i 69 maleją wraz ze zmniejszeniem energii elektronów jonizujących, a zatem jony te powstają w wyniku oddziaływania produktów termolizy DADNE z wiązką elektronów.

3.3. SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

Struktura cząsteczki DADNE została wielokrotnie i jednoznacznie potwierdzona metodami magnetycznego rezonansu jądrowego [1, 2, 15, 21]. W pracy [21] widma ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR wykonywano przy częstotliwościach rezonansowych równych odpowiednio 400,13; 100,62 i 40,56 MHz (Rys. 13).



Rysunek 13. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu [15]

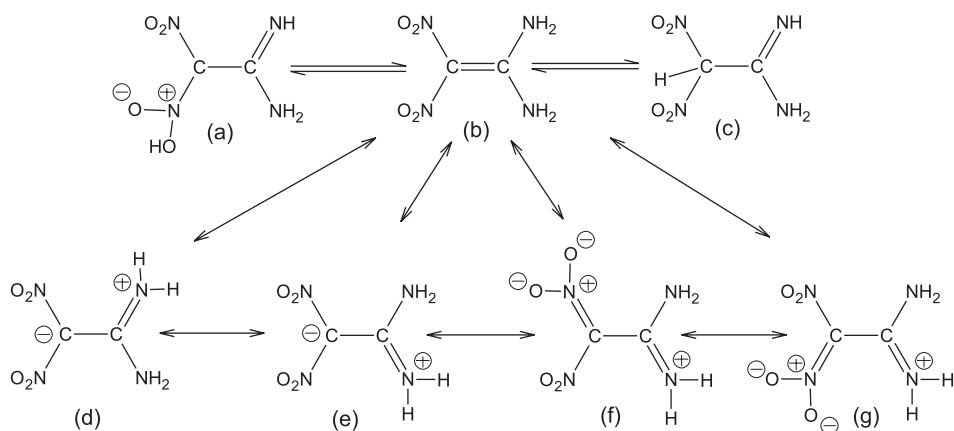
Próbki DADNE rozpuszczano w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO). Zgodnie z oczekiwaniami, w widmie ^1H NMR obserwowano pojedynczy, szeroki sygnał od protonów grup aminowych o przesunięciu chemicznym $\delta = 8,55$ ppm.

Widma ^{13}C i ^{15}N NMR zawierają po dwa sygnały o przesunięciach równych odpowiednio: 129,1 i 157,9 ppm oraz $-24,0$ i $-276,7$ ppm.

Podobne wartości przesunięć sygnałów protonowych i węglowych zmierzono także w pracy [15].

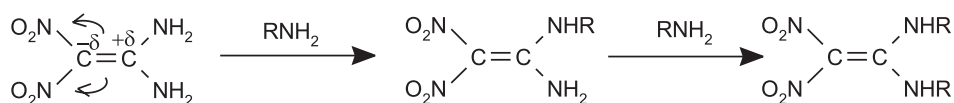
4. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE DADNE

Wykorzystując wyniki badań właściwości kwasowo-zasadowych DADNE [22] oraz dane krystalograficzne [9], Herve i in. stwierdzili, że cząsteczka DADNE może być przedstawiona jako hybryda rezonansowa mezomerów w równowadze z tautomerami [23] (Rys. 14). W związku z tym, cytowani autorzy dochodzą do wniosku, iż DADNE powinien ulegać następującym reakcjom: nukleofilowa substytucja na węglu podstawionym grupami aminowymi, addycja do wiązania podwójnego i elektrofilowy atak na jedną z grup aminowych lub węgiel z ujemnym ładunkiem cząstkowym [23].



Rysunek 14. Hybryda rezonansowa DADNE, tautomerzy (a–c) i mezomery (d–g)

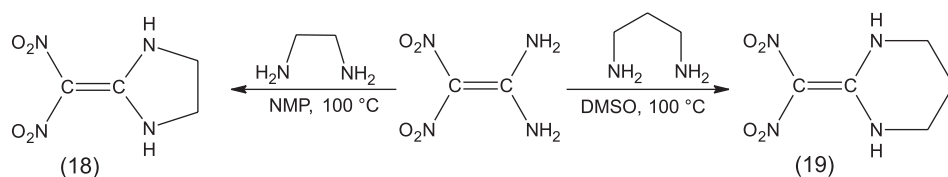
Podatność DADNE na substytucję grup aminowych (nukleofilowy atak na węgiel z cząstkowym ładunkiem dodatnim) została szczegółowo zbadana przez Bellamy'ego i in. [24]. W roli czynnika nukleofilowego stosowano pierwszo- i drugorzędowe aminy. Reakcje prowadzono w rozpuszczalniku (DMSO, NMP) lub wprowadzano DADNE od razu do ciepłej aminy. Stwierdzono, że w tych warunkach DADNE ulega transaminacji dając mono lub dipodstawione pochodne (Rys. 15).



Rysunek 15. Schemat ogólnej transaminacji DADNE do mono- i bis-podstawionej pochodnej

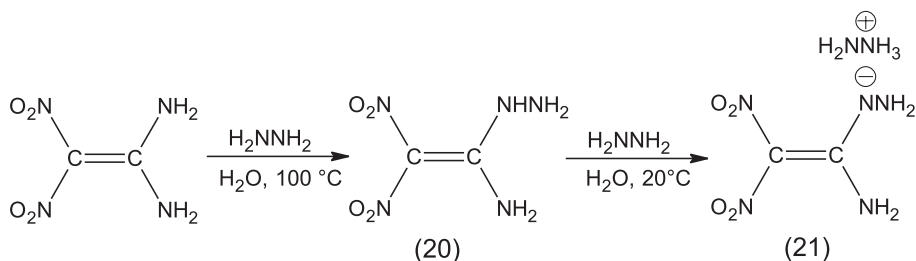
W reakcji z 3-aminopentanem podstawiana jest tylko jedna grupa aminowa, natomiast aminy pierwszorzędowe z krótszym łańcuchem alifatycznym (mniejsze przeszkody steryczne) reagują z DADNE dając mieszaninę mono- i dipodstawionych pochodnych.

1,2-Diaminoetan i 1,3-diaminopropan reagują z DADNE tworząc produkty cykliczne (18) i (19) o pierścieniach odpowiednio 5- i 6- członowych (Rys. 16).



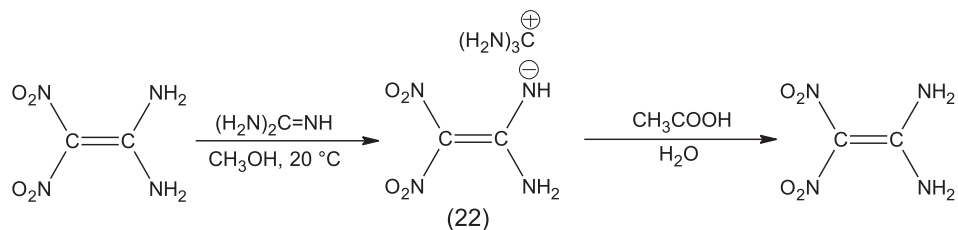
Rysunek 16. Schemat reakcji DADNE z 1,2-diaminoetanem i 1,3-diaminopropanem

DADNE reaguje także z hydrazyną (Rys. 17) tworząc w pierwszym etapie 1-amino-1-hydrazyno-2,2-dinitroeten, a następnie nietrwałą sól, rozkładającą się na powietrzu z powrotem do związku (20) w ciągu 3–4 dni. Łatwość deprotonizacji związku (20) uniemożliwia substytucję drugiej grupy aminowej.



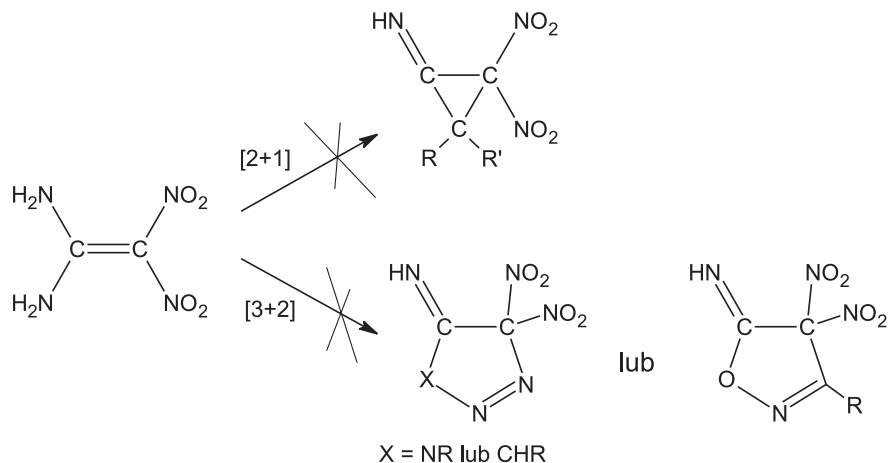
Rysunek 17. Schemat reakcji DADNE z hydrazyną

W wyniku reakcji DADNE z guanidyną (wolną zasadą) w metanolu w temperaturze 20°C bezpośrednio powstaje odpowiednia sól, bez uprzedniej transaminacji (Rys. 18). DADNE może być uwolnione z tego związku przez zakwaszenie jego wodnego roztworu [24].



Rysunek 18. Schemat reakcji DADNE z guanidyną

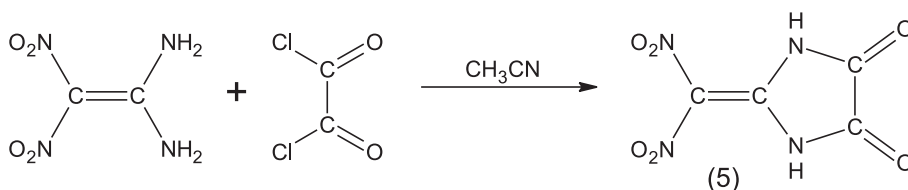
Reaktywność wiązania C=C w cząsteczce DADNE badano poprzez wykonanie próby cykloaddycji typu [3+2] (Rys. 19) kilku dipolarnych reagentów, jak azydki (np. azydek sodu, azydek benzylu) i izocyjaniiny (np. izocyjanian benzylu), pochodne diazometanu czy diazoctan etylu. Związki te łatwo reagują z alkenami, ale w przypadku DADNE próby zakończyły się niepowodzeniem [23].



Rysunek 19. Schemat hipotetycznych reakcji cykloaddycji z udziałem DADNE

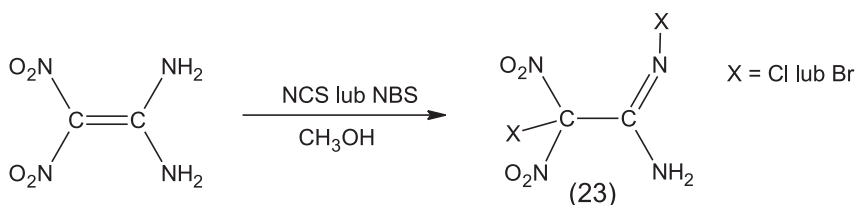
Podjęto również próby przeprowadzenia cykloaddycji typu [2+1] (Rys. 19). Okazało się jednak, że zarówno dichlorokarbony tworzone *in situ* różnymi metodami, jak również tzw. *pseudokarbony* (np. chloroaceton i chloromalonian dietylu) nie są zdolne do reakcji z wiązaniem podwójnym cząsteczki DADNE [23].

DADNE jest słabym nukleofilem i reaguje z bromkami alkilowymi dopiero po wstępnej deprotonizacji za pomocą mocnych zasad [23]. Reakcja z chlorem oksalilu zachodzi w środowisku acetonitrylu, pod chłodnicą zwrotną, dając z wysoką wydajnością 2-(dinitrometyleno)-imidazolidynę-4,5-dion, czyli jeden z bezpośrednich prekursorów DADNE (Rys. 20). Fakt ten wykorzystano do potwierdzenia struktury DADNE [1].

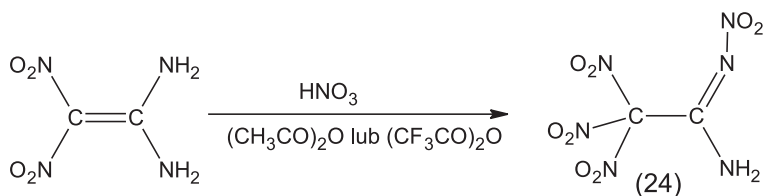


Rysunek 20. Schemat reakcji DADNE z chlorkiem oksalilu

DADNE ulega chlorowaniu w reakcji z metanолоwym roztworem *N*-chlorosukcynoimidu (NCS) tworząc 1-chloro-1,1-dinitro-2-amino-2-*N*-chloroiminoetan (Rys. 21). Gdy prowadzono tę reakcję używając równomolowych ilości substratów produktem końcowym nadal była pochodna dichlorowa (23). To oznacza, że wprowadzenie drugiego atomu chloru następuje prawie jednocześnie z pierwszym etapem chlorowania (na węglu) i jest na tyle szybkie, że nie zależy od stosunku molowego substratów. Analogicznie do chlorowania zachodzi reakcja bromowania DADNE za pomocą *N*-bromosukcynoimidu (Rys. 21).

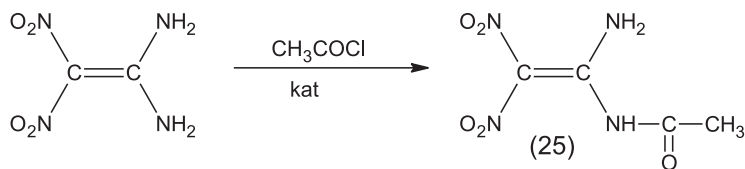
Rysunek 21. Schemat reakcji DADNE z *N*-chlorosukcynoimidem i *N*-bromosukcynoimidem

Przeprowadzono również próbę bezpośredniego nitrowania DADNE przy użyciu mieszaniny kwasu azotowego i bezwodnika octowego lub trifluoroctowego (Rys. 22).



Rysunek 22. Schemat nitrowania DADNE

Nitrowanie zachodzi szybciej w obecności bezwodnika kwasu trifluoroctowego. Powstały produkt (24) jest nietrwały i rozkłada się już w temperaturze pokojowej, z wydzielaniem tlenków azotu. Po dokładnym oczyszczeniu można go przechowywać przez ok. 1 tydzień, w temperaturze -20°C . Schemat reakcji DADNE z *N*-chlorosukcynoimidem i *N*-bromosukcynoimidem



Rysunek 23. Schemat reakcji monoacylowania DADNE

Reakcja acylowania DADNE (Rys. 23) przebiega bardzo powoli. Nawet po 18 godzinach wygrzewania mieszaniny DADNE z chlorkiem kwasu octowego pod chłodnicą zwrotną, wykrywano nieprzereagowany DADNE. Zastosowanie mocnych kwasów Lewisa jako katalizatorów pozwala otrzymać monoacylową pochodną DADNE (25) z 23% wydajnością, obok kilku innych niezidentyfikowanych związków [23].

5. WŁAŚCIWOŚCI WYBUCHOWE DADNE

5.1. WRAŻLIWOŚĆ NA BOD•CE MECHANICZNE

Stabilizujące działanie wiązań wodorowych i efektów rezonansowych sprawia, że DADNE jest jednym z najmniej wrażliwych materiałów wybuchowych. W znormalizowanych badaniach wrażliwości na tarcie wykazano, że nawet przy największym możliwym obciążeniu stempla aparatu Petersa (353 N) próbki DADNE nie ulegają pobudzeniu, niezależnie od stopnia ich rozdrobnienia. W przypadku badań wrażliwości na uderzenie, drobnokryształiczny, surowy produkt uległ zainicjowaniu z 50%-ową skutecznością po spadku ciężarka o masie 2 kg z wysokości 126 cm. Próbka rekrytalizowana charakteryzuje się jeszcze mniejszą wrażliwością (ok. 159 cm). Najmniejsza wysokość spadku ciężarka skutkująca pobudzeniem próbki (tzw. dolna granica wrażliwości) jest równa 63 cm dla kryształów o średnicach mniejszych od 70 μm , natomiast próbki o rozdrobnieniu z przedziału 250–355 μm ulegają zainicjowaniu dopiero, gdy wysokość spadku wynosi 79 cm.

O dużej odporności DADNE na oddziaływania mechaniczne świadczą również wyniki GAP-testu, czyli standardowej metody badania wrażliwości materiałów wybuchowych na obciążenia w postaci fali uderzeniowej. Miarą wrażliwości jest w tym przypadku największa grubość przegrody (najczęściej pleksiglasowej) oddzielającej ładunek badanego materiału (akceptor) od ładunku generującego falę uderzeniową (donor), przy której następuje jeszcze zainicjowanie detonacji akceptora. Wyniki porównawczych testów, wykazały że DADNE (grubość przegrody 6,22 mm) jest mniej wrażliwy na falę uderzeniową od trotylu (grubość przegrody 6,4 mm), powszechnie uważanego za mało wrażliwy materiał wybuchowy. Zakłada się, że przyczyną tak małej podatności DADNE na zainicjowanie detonacji za pomocą bodź-

ców mechanicznych jest warstwowe ułożenie cząsteczek w kryształach. W trakcie obciążania próbki słabo oddziaływujące warstwy cząsteczek mogą z łatwością przesuwać się względem siebie, bez znacznego uwolnienia energii w obszarze przemieszczenia [6].

Znajduje to także odzwierciedlenie w wartości parametrów charakteryzujących zdolność DADNE do detonacji. Pomiary krytycznych warunków inicjowania i rozprzestrzeniania się procesu detonacji w prasowanych ładunkach tego materiału wybuchowego o gęstości równej 0,9–0,95 gęstości teoretycznej wykazały, że krytyczna grubość warstwy wynosi ok. 0,5 mm, teoretyczna graniczna średnica ładunku jest równa ok. 120 mm, a minimalna średnica obszaru ładunku obciążonego uderzeniem skutkującym detonacją ma wartość 33 mm. Dla heksogenu parametry te są równe odpowiednio: 0,1; 7,0 i 4,4 mm [7].

5.2. WRAŻLIWOŚĆ NA BOD•CE TERMICZNE

Zachowanie się DADNE w czasie ogrzewania badano zarówno metodami analizy termicznej (TG, DTA, DSC), jak i przy wykorzystaniu testów Koenena oraz *cook-off*. W pierwszym przypadku badano małe próbki (o masie kilku mg), natomiast w drugim masa próbek może przekroczyć 100 g [6, 25].

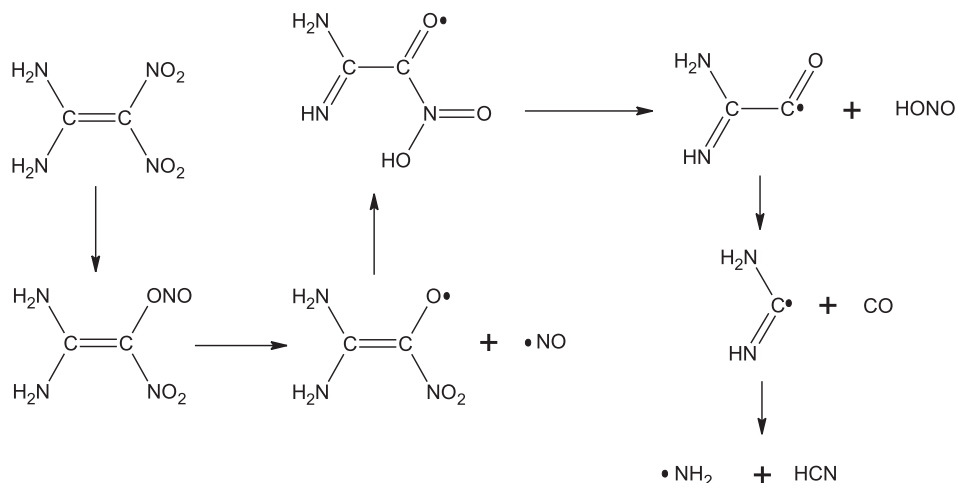
Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stwierdzono, że w trakcie ogrzewania z szybkością 7°C/min. DADNE rozkłada się w dwóch etapach. Maksimum piku egzotermicznego odpowiadającemu pierwszemu etapowi rozkładu przypada na temperaturę ok. 238°C. Drugi etap rozkładu zachodzi z największą szybkością w ok. 281°C [25].

Ogrzewanie z szybkością 3,3°C/godz. prasowanego ładunku DADNE o średnicy 45,5 mm i wysokości 80 mm, w stalowym hermetycznym pojemniku powoduje zapłon próbki w temperaturze 150°C. Pojemnik traci szczelność, ale nie ulega pełnej fragmentacji. Fakt ten oznacza, że w warunkach tego testu spalanie nie przekształca się w wybuch. Do podobnego wniosku prowadzą też wyniki testu Koenena, w którym ładunek badanego materiału wybuchowego ogrzewa się z dużą szybkością w masywnym pojemniku wyposażonym w otwór. Poszukuje się takiej najmniejszej średnicy otworu, przy której w trzech kolejnych próbach następuje przynajmniej jeden wybuch. Dla DADNE ta krytyczna średnica wynosi 6 mm, natomiast heksogen wybucha przy 8 mm [6].

5.3. MECHANIZM I BILANS ENERGETYCZNY ROZKŁADU TERMICZNEGO

Zwykle przyjmuje się, że początkowy etap rozkładu związków nitrowych polega na oderwaniu grupy $-\text{NO}_2$. W przypadku DADNE, energia dysocjacji wiązania C– NO_2 , wyznaczona na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych wynosi ok. 305 kJ/mol, a zatem jest większa od eksperymentalnej energii aktywacji rozkładu

o ok. 62 kJ/mol. Zaproponowano więc inny mechanizm zakładający, że pierwszym etapem rozkładu jest przegrupowanie jednej grupy nitrowej w grupę azotynową – ONO. Bariera energetyczna takiego przegrupowania wynosi ok. 247 kJ/mol i niemal dokładnie zgadza się z energią aktywacji wyznaczoną doświadczalnie (243 kJ/mol). Najbardziej prawdopodobny przebieg dalszego rozkładu powstałego w pierwszym etapie azotynu przedstawiono na Rys. 24.



Rysunek 24. Schemat termicznie inicjowanego rozkładu pojedynczej cząsteczki DADNE [26]

Reaktywne i mało stabilne cząsteczki ($\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{NH}_2$, HONO, HCN) mogą wstępować w cały szereg reakcji, które ostatecznie prowadzą do prostych, stabilnych termodynamicznie związków. Jeżeli przyjmiemy, że produktami końcowymi rozkładu jednego mola DADNE są CO (2 mole), N_2 (2 mole) i H_2O (2 mole), to efekt cieplny rozkładu wyniesie ok. 490 kJ/mol. Oznacza to, że energia uwolniona w wyniku rozkładu jednej cząsteczki DADNE jest wystarczająca do zainicjowania rozkładu dwóch kolejnych molekuł, a zatem proces może się rozwijać według mechanizmu wybuchu cieplnego [26].

5.4. KINETYKA I CHEMIZM ROZKŁADU TERMICZNEGO

Ważnym elementem oceny jakości nowych związków wybuchowych są badania ich właściwości termochemicznych. Dotychczas dokładnie zbadano zachowanie się małych próbek DADNE w czasie ich ogrzewania, wykorzystując techniki analizy termicznej (TG, DTA, DSC) i dyfraktometrycznej (XRD) [21]. Stwierdzono, że przy typowych szybkościach ogrzewania (kilka $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) rozkład próbki zachodzi zwykle w dwóch etapach w temperaturach równych ok. 235°C i 280°C (maksyma pików rozkładu). Kształty, stosunek powierzchni pików rozkładu i ich temperatury

charakterystyczne ulegają istotnym zmianom wraz ze zmianą szybkości ogrzewania, atmosfery pieca, masy i stopnia rozdrobnienia próbki oraz źródła jej pochodzenia [27].

Wyniki analiz termicznych wielokrotnie wykorzystywano do badań kinetyki rozkładu DADNE. W pracy [25] oszacowano, że w zakresie temperatur 210–250°C energia aktywacji termicznego rozkładu DADNE ma wartość równą 243 kJ/mol. Wynik ten otrzymano wykorzystując metodę Kissingera do analizy termogramów DSC wykonanych przy sześciu różnych szybkościach ogrzewania z przedziału 0,5–10°C/min.

Analizując tą samą metodą krzywe DSC uzyskane przy mniejszych szybkościach ogrzewania (0,1–0,5°C/min), autorzy pracy [27] obliczyli efektywne energie aktywacji pierwszego i drugiego etapu rozkładu równe odpowiednio 238,3 i 322,4 kJ/mol.

Za pomocą bardziej zaawansowanych metod analizy dynamicznych i izotermicznych krzywych TG i DTA (metoda Friedmana) obliczono, że energia aktywacji pierwszego etapu rozkładu wynosi ok. 250 kJ/mol, a drugiego ok. 290 kJ/mol, przy czym w pierwszym etapie wartość energii aktywacji silnie zależy od stopnia przemiany α [21]. W początkowym okresie rozkładu w warunkach izotermicznych ($\alpha < 0,1$) parametr ten ma wartość z przedziału 210–250 kJ/mol, a następnie szybko maleje do kilkudziesięciu kJ/mol, gdy stopień przemiany osiąga 0,4. Sugeruje to autokatalityczny charakter pierwszego etapu termolizy i wysoki rząd reakcji oraz częściowo tłumaczy duży wpływ postaci próbki i sposobu jej zamknięcia na szybkość rozkładu. Energia aktywacji drugiego etapu rozkładu (α z przedziału 0,55–0,9) ma stałą wartość równą ok. 290 kJ/mol. Kształt krzywej TG tego etapu dekompozycji pozwolił stwierdzić, że rozkład jest reakcją niskiego rzędu i nie jest katalizowany powstającymi produktami.

Przyjmując, że obydwie etapy rozkładu zachodzą równolegle (dwie niezależnie rozkładające się substancje) oraz zakładając autokatalityczny model pierwszego etapu rozkładu i rozkład zgodnie z reakcją n -rzędu w drugim, Ticmanis i in. [21] wyznaczyli (poprzez porównanie eksperymentalnych i obliczonych krzywych TG) następujące parametry równań rozkładu:

	I etap rozkładu	II etap rozkładu
Założony model reakcji	$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n(1 + a \cdot \alpha)$	$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$
Rząd reakcji	$n_1 = 2,853$	$n_2 = 0,462$
Stała autokatalityczna	$a_1 = 46,57$	$a_2 = 0$
Parametry Ahreniusa		
Czynnik przedwykładniczy [s^{-1}]	$A_1 = 1,0148 \cdot 10^{23}$	$A_2 = 2,3052 \cdot 10^{26}$
Energia aktywacji [kJ/mol]	$E_{a1} = 250,06$	$E_{a2} = 304,54$

Można by przypuszczać, że stała pozostałość pierwszego etapu rozkładu DADNE to jakiś inny związek, jednak jego analizy dały zupełnie nieoczekiwany wynik. Metodami NMR, XRD, IR i HPLC potwierdzono, że jest to DADNE w wysokotempera-

turowej fazie γ [15, 21]. Aby wyjaśnić te obserwacje, autorzy pracy [21] założyli, że w pierwszym etapie rozkładowi ulega amorficzna, i w związku z tym mniej odporna termicznie część próbki. Hipotezy tej nie udało się potwierdzić w oparciu o wyniki badań próbek DADNE krystalizowanych w różnych warunkach [15]. Niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika i sposobu przesycaenia roztworu, w pierwszym etapie rozkładowi ulega taka sama część próbki (ok. 30%), a przecież warunki krystalizacji DADNE powinny mieć wpływ na zawartość fazy amorficznej.

5.5. CIEPŁO SPALANIA I ENTALPIA TWORZENIA

Podstawowe parametry termochemiczne DADNE zostały wyznaczone w oparciu o kalorymetryczny pomiar ciepła spalania [7]. Stosowano kalorymetr wodny z płaszczem izotermicznym, zapewniający dokładność pomiaru nie mniejszą niż $\pm 0,03\%$. Spalano próbki o masie 0,5 g, w atmosferze tlenu, przy ciśnieniu początkowym 3 MPa. Uśredniona z pięciu wyników pomiarowych wartość ciepła spalania wynosi $8362 \pm 10,9$ kJ/kg. Przyjmując, że w warunkach pomiaru kalorymetrycznego spalanie DADNE zachodzi zgodnie z równaniem:



obliczono entalpię tworzenia DADNE ($\Delta H_f^\circ = -129,7 \pm 1,7$ kJ/mol).

Porównując zmierzoną entalpię tworzenia z wartością obliczoną przy założeniu braku wzajemnego oddziaływania grup funkcyjnych oszacowano, że energia tego oddziaływania wynosi aż $-71,1$ kJ/mol. Parametr ten odzwierciedla stabilizujący wpływ wiązań wodorowych oraz sprzężenia grup aminowych i nitrowych z podwójnym wiązaniem węgiel–węgiel [7].

Podobne wyniki podają także autorzy pracy [25]. Obliczona entalpia tworzenia (GAUSSIAN 946 i MOPAC 604) ma wartość równą $-53,1$ kJ/mol, natomiast wartość eksperymentalna wynosi $-133,9$ kJ/mol, a zatem energia stabilizacji jest równa $-80,8$ kJ/mol.

5.6. PARAMETRY DETONACYJNE

Pod względem parametrów detonacyjnych DADNE tylko nieznacznie ustępuje heksogenowi. Czysty DADNE, zaprasowany do gęstości $1,88$ g/cm³, detonuje z prędkością 8870 m/s. Ciśnienie detonacji wynosi w tych warunkach $34,0$ GPa [25]. Pomiarzy kalorymetryczne w bombie o pojemności 5 dm³ wykazały, że przy gęstości $1,81$ g/cm³ efekt cieplny wybuchu ma wartość 4561 kJ/kg. Obliczone na tej podstawie ciepło detonacji odpowiadające gęstości monokryształu ($1,885$ g/cm³) jest równe 4602 kJ/kg. Są to wartości niewiele większe od ciepła detonacji trotylu (4393 kJ/kg), jednak wysoka gęstość DADNE oraz dużo większa ilość gazowych produktów detonacji (szczególnie azotu) sprawiają, że zdolność do wykonania pracy tego materiału wybuchowego jest stosunkowo duża [7].

5.7. ZDOLNOŚĆ DO WYKONANIA PRACY

Porównując prędkość płytek napędzanych prostopadłą falą detonacyjną (płytką przyłożoną do spodu ładunku) wykazano, że po siedmiokrotnym rozprężeniu produktów wybuchu, płytka miotana produktami DADNE osiąga 89,3% prędkości płytki miotanej produktami detonacji oktogenu (dla trotylu parametr ten wynosi 76,8%). Szacuje się, że struktura cząsteczki DADNE jest przyczyną zmniejszenia ciepła detonacji o ok. 9,5% i energii kinetycznej płytki o ok. 5% w stosunku do wartości możliwych do osiągnięcia przy braku efektów stabilizacyjnych, wiązań wodorowych i sprzężeń rezonansowych [7].

Wyniki testu cylindrycznego dla DADNE przedstawiono w postaci wykresu zależności prędkości otoczki od czasu. Można z niego odczytać, że po 8 μ s ścianka uzyskuje prędkość maksymalną równą ok. 1500 m/s [6]. Z obliczeń energii kinetycznej przekazanej otoczce wynika, że po 2,2-krotnym rozprężeniu produktów wybuchu DADNE energia ta stanowi ok. 85% wartości uzyskanej dla oktogenu [25].

5.8. ZGODNOŚĆ KONTAKTOWA

Zgodność kontaktową DADNE z różnymi substancjami badano poprzez pomiar strumienia ciepła generowanego przez czyste substancje oraz przez ich równowagowe mieszaniny z DADNE w trakcie długotrwałego (1 tydzień) wygrzewania, w temperaturze 65°C. Testowano próbki o masie 1 g. Zamykano je w hermetycznych szklanych ampułkach o pojemności 3 cm³ w atmosferze azotu. Strumień ciepła mierzono mikrokalorymetrem przepływowym. Całkowitą ilość ciepła E , wygenerowaną przez próbkę, oblicza się jako całkę po czasie ze strumienia ciepła. Jeśli wyznaczona w ten sposób wartość E jest niewielka, to oznacza że badana substancja (a lub b) jest stabilna termicznie. Zgodność kontaktową C_{ab} oblicza się ze wzoru:

$$C_{ab} = E_{ab} - \frac{E_a + E_b}{2},$$

gdzie indeksy a i b odnoszą się do czystej substancji, a indeks ab do ich równowagowej mieszaniny. Brak zgodności kontaktowej objawia się dodatnią wartością parametru C_{ab} , jednakże gdy wartość ta jest mniejsza od 10 J/g po tygodniu wygrzewania, to substancje mogą być stosowane w mieszaninie, natomiast gdy przekracza 20 J/g, to uważa się je za niezgodne kontaktowo.

Ciepło uwolnione w czasie termostatowania czystego DADNE wynosi 0,37 J/g, a więc związek ten może być uznany za bardzo trwały. Oporność termiczna jego mieszanin z typowymi składnikami nowoczesnych, wysokoenergetycznych kompozycji wybuchowych również jest bardzo dobra (Tab. 1) [25].

Tabela 1. Odporność termiczna i zgodność kontaktowa DADNE z różnymi substancjami [25]

Symbol	Rodzaj i rola w mieszaninie	E_b [J/g]	C_{ab} [J/g]
ESTANE	Tworzywo poliuretanowe – lepiszcze	0,27	-0,26
GAP	Poliazydek glicydyłu, polimer z grupami azydkowymi – lepiszcze	2,57	-0,44
HTPB	Polibutadien z końcowymi grupami hydroksylowymi – lepiszcze	1,89	3,89
VITON	Kopolimer heksafluoropropenu z fluorkiem winilidenu – lepiszcze	0,10	0,03
H ₁₂ MDI	4,4'-Diizocyjanodicykloheksylometan – środek sieciujący	0,70	0,41
Bu-NENA	Azotan <i>N</i> -(2-hydroksyetylo)- <i>N</i> - <i>n</i> -butylonitroaminy – plastyfikator	1,07	0,16
K-10	2,4-Dinitroetylobenzen – plastyfikator	0,41	0,44

Jedynie w przypadku HTPB obserwuje się niewielki brak zgodności kontaktowej. W pozostałych przypadkach parametr C_{ab} ma wartość mniejszą od błędu metody, równego $\pm 0,5$ J/g. Szczególnie godną uwagi zaletą DADNE jest jego odporność w stosunku do reaktywnych izocyjanianów (np. H₁₂MDI), które są stosowane w roli środków sieciujących. Podobnie na podkreślenie zasługuje doskonała zgodność kontaktowa z wysokoenergetycznymi plastyfikatorami, tzn. Bu-NENA i K-10.

6. FORMY UŻYTKOWE I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ DADNE

Jedną z powszechnie wykorzystywanych form użytkowych materiałów wybuchowych są mieszaniny zawierające kilka procent wielkocząsteczkowej substancji pochodzenia naturalnego lub sztucznego. Dodatek ten dodawany jest w celu obniżenia wrażliwości (flegmatyzator) i poprawienia zdolności do formowania wytrzymałych mechanicznie ładunków (lepiszcze) metodą prasowania. Zwykle w roli składnika wybuchowego stosowany jest heksogen (RDX) lub oktogen (HMX).

DADNE jest proponowany jako zamiennik tych związków wybuchowych i dlatego Kretschmer i in. zbadali stabilność chemiczną, wrażliwość oraz właściwości mechaniczne i wybuchowe jego mieszanin z parafiną, gumą etyleno-propylenową (EPM) oraz elastomerem poliakrylowym (Hy Temp) [28]. Badane kompozycje zawierały 95% DADNE lub RDX, 4,5% lepiszcza oraz 0,5% grafitu.

Stwierdzono, że pod względem odporności termicznej i właściwości mechanicznych, kompozycje z DADNE i RDX zachowują się podobnie. Mieszaniny zawierające DADNE mogą być zaprasowane do większych gęstości (ok. 1,77 g/cm³) niż odpowiednie kompozycje z RDX (ok. 1,7 g/cm³), jednak prędkość detonacji tych pierwszych jest w każdym przypadku mniejsza o ok. 100 m/s (zmienia się w przedziale 8200–8450 m/s zależnie od rodzaju lepiszcza). Znacznie bezpieczniejsze są natomiast materiały wybuchowe z DADNE, ponieważ ich wrażliwość na

bodźce mechaniczne jest zdecydowanie mniejsza (na falę uderzeniową nawet dwukrotnie mniejsza) od wrażliwości kompozycji zawierających RDX.

Zbadano także mieszaniny DADNE z chemicznie utwardzonymi polimerami, które mogą być formowane metodą odlewania [29, 30]. W tym przypadku poszukiwano małowrażliwego substytutu tzw. kompozycji B (RDX/TNT = 64/36), znanej i stosowanej od ponad 50 lat, która nie spełnia obecnych, zaostrożonych wymagań odnośnie bezpieczeństwa.

Obliczenia termochemiczne wykazały, że kompozycje zawierające 70% DADNE i 30% energetycznych polimerów (np. poliazotan glicydydu (PolyGlyN), poliazydek glicydydu (GAP)) powinny mieć parametry detonacyjne zbliżone do kompozycji B. Jednocześnie 30% zawartość lepiszcza jest wystarczająca do uzyskania cechy lejności kompozycji, przed jej usieciowaniem. W 2002 roku opisano mieszaninę zawierającą 70% DADNE i 30% lepiszcza o składzie 73,0% PolyGlyN, 16,9% Bu-NENA (plastyfikator, patrz Tab. 1), 10,0% H12MDI (środek sieciujący, patrz Tab. 1) oraz 0,1% DBTDL (dilaurynian dibutylocyny, środek sieciujący). Kompozycja ta jest niewrażliwa na tarcie, jej spalanie w masywnej stalowej rurze o średnicy 25 mm (*tube test*), nie przechodzi w wybuch, a podczas powolnego ogrzewania (3,3°C/min) w zamkniętym stalowym pojemniku (*slow cook-off test*) ulega wypaleniu, bez fragmentowania pojemnika. Wadą tej mieszaniny jest zbyt mała elastyczność ładunków (duża podatność na pęknięcie, szczególnie w niskich temperaturach).

Rok później ci sami autorzy [30] zaproponowali użycie lepiszcza zawierającego równowagowe ilości (po 36,5%) PolyGlyN i GAP, aby poprawić lejność i właściwości elastyczne odlewów. Nowa kompozycja pozytywnie przeszła badania odporności na bodźce termiczne (*tube test* i *slow cook-off test*) oraz na falę uderzeniową (wrażliwość mniejsza od wrażliwości trotylu).

Analiza danych literaturowych pozwala stwierdzić, że DADNE ma wiele korzystnych właściwości. Przede wszystkim jest wysokoenergetycznym i jednocześnie mało wrażliwym materiałem wybuchowym. Istotnymi zaletami DADNE jest możliwość jego formowania w wytrzymałe mechanicznie kształtki metodą prasowania, bez konieczności stosowania jakichkolwiek dodatków i doskonała zgodność kontaktowa z typowymi składnikami współczesnych wysokoenergetycznych kompozycji. Dotychczas poznane właściwości tego związku wskazują więc, że DADNE może być z powodzeniem stosowany samodzielnie lub w mieszaninach do wytwarzania zarówno ładunków kruszących, jak i paliw raketowych.

PODZIĘKOWANIE

Badania zrealizowano przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w ramach projektu badawczego nr 0 T00C 01528 realizowanego w latach 2005–2007.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] N. Latypov, J. Bergman, A. Langlet, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 11525.
- [2] N. Latypov, A. Langlet, U. Wellmar, *Chemical compound suitable for use as an explosive, intermediate and method for preparing the compound*, US Patent 6 312 538 B1, Nov. 6, 2001.
- [3] H. Ostmark, H. Bergman, U. Bemm, P. Goede, E. Holmgren, M. Johansson, A. Langlet, N. Latypov, A. Pettersson, M-L Pettersson, N. Wingborg, C. Vorde, H. Stenmark, L. Karlsson, M. Hihkio, *2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) – properties, analysis and scale-up*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.
- [4] A.A. Astratiev, A. Dashko, D. Mershin, A. Stepanov, A. Urazgildiev, *Russian J. Org. Chem.*, 2001, **37**, 729.
- [5] E. Holmgren, H. Carlsson, P. Goede, N. Latypov, C. Crescenzi, *Characterization of FOX-7, its precursors and possible byproducts*, 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24–27.06.2003.
- [6] B. Janzon, H. Bergman, C. Eldsater, C. Lamnevik, H. Ostmark, *FOX-7 – a novel, high performance, low-vulnerability high explosive for warhead applications*, 20th International Symposium on Ballistics, Orlando, FL, USA, 23–27.09.2003.
- [7] Y.N. Matyushin, G.T. Afanasev, V.P. Lebedev, M.N. Mahov, V.I. Pepekin, *TATB and FOX-7: thermochemistry, performance, detonability, sensitivity*, 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24–27.06.2003.
- [8] R. Wild, U. Teipel, *Characterization and explosive properties of FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [9] U. Bemm, H. Ostmark, *1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene – a novel energetic material with infinite layers in two dimensions*, *Acta Cryst.*, 1998, C54, 1997.
- [10] I. Fuhr, U. Teipel, J. Ulrich, *Molecular simulation of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [11] P.B. Kempa, M. Herrmann, F.J. Molina Metzger, V. Thome, A. Kjellstrom, N. Latypov, *Phase transitions of FOX-7 studied by X-ray diffraction and thermal analysis*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [12] N.V. Garmasheva, I.V. Chemagina, V.P. Filin, M.B. Kazakova, B.G. Loboiko, *Investigation of diaminodinitroethylene*, *New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic, 116–122, 2004.
- [13] N.V. Garmasheva, I.V. Chemagina, V.P. Filin, M.B. Kazakova, Y.A. Shakhtorin, N.P. Taybinov, V.M. Lagutina, B.G. Loboiko, *Research of thermal decomposition of dianminodinitroethylene (FOX-7)*, 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2005.
- [14] U. Teipel, I. Fuhr, K. Hartlieb, A. Kjellstrom, C. Eldsater, *Crystallization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [15] S. Cudziło, Z. Chylek, R. Diduszko, *Crystallization and characterization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE)*, 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2005.
- [16] K. Baum, S.S. Bigelow, N.V. Nguyen, T.G. Archibald, T.G. Gilardi, J.L. Flippen-Anderson, C. George, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 235.
- [17] L.P. Ferris, A.R. Ronzio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 606.
- [18] K.H. Chung, E.M. Goh, J.R. Cho, *Synthetic modification and scale-up process for 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)*, 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2005.
- [19] E. Holmgren, P. Goede, N. Latypov, *Porous Graphitic Carbon (PGC) – A Convenient Column Packing Materials for HPLC Analysis of FOX-7*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.

- [20] J. Błądek, S. Cudzilo, S. Pietrzyk, Z. Chylek, *Biul. WAT (w druku)*, 2006.
- [21] U. Ticmanis, M. Kaiser, G. Pantel, I. Fuhr, U. Teipel, *Kinetics and chemistry of thermal decomposition of FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [22] C. Sandberg, N. Latypov, P. Goede, R. Tryman, A.J. Bellamy, *Acid-base characteristic of FOX-7 and its mono-hydrazo analogue, New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic, 2002.
- [23] G. Herve, G. Jacob, N. Latypov, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 6743.
- [24] A.J. Bellamy, P. Goede, C. Sandberg, N.V. Latypov, *Substitution reactions of 1,1-dinitro-2,2-dinitroethene (FOX-7)*, 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2002.
- [25] H. Ostmark, A. Langlet, H. Bergman, N. Wingborg, U. Wellmar, U. Bemm, *FOX-7 – A new explosive with low sensitivity and high performance*, 11th International Symposium on Detonation, Snowmass, CO, USA, 31.08-04.09.1998.
- [26] A. Gindulyte, L. Massa, L. Huang, J. Karle, *J. Phys. Chem.*, 1999, **A 103**, 11045.
- [27] A.K. Burnham, R.K. Weese, R. Wang, Q.S.M. Kwok, D.E.G. Jones, *Thermal Properties of FOX-7*, 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2005.
- [28] A. Kretschmer, P. Gerber, A. Happ, *Characterisation of plastic bonded explosive charges containing FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [29] C. Eldsäter, H. Edvinsson, M. Johansson, A. Pettersson, C. Sandberd, *Formulation of PBX's based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2002.
- [30] C. Eldsäter, N. Roman, *Development of compositions based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 8th International Seminar Euro Pyro, Saint Malo, France, 2003.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 września 2006

**SPALENIOWA SYNTEZA MATERIAŁÓW
NANOSTRUKTURALNYCH**
COMBUSTION SYNTHESIS OF NANOMATERIALS

Stanisław Cudzilo, Mateusz Szala

*Institut Chemii, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
scudzilo@wat.edu.pl*

Abstract

Wstęp

1. Spaleniowa synteza nanostruktur nietlenkowych
 - 1.1. Nanowłókna azotku krzemu i węgliku krzemu
 - 1.2. Proszki metali o rozdrobnieniu nanometrycznym
 - 1.3. Nanoproszki węglików i borków
 - 1.4. Nanorurki węglowe
2. Spaleniowa synteza nanostruktur materiałów tlenkowych
 - 2.1. Nanoproszki tlenków metali
 - 2.2. Nanostrukturalne proszki materiałów magnetycznych
 - 2.3. Nanostrukturalne materiały domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. inż. Stanisław Cudziło, prof. WAT, jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Na rodzimej uczelni uzyskał stopień doktora (1994) i doktora habilitowanego (2003). Pracuje w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej.

Jest specjalistą z zakresu chemii i technologii materiałów wysokoenergetycznych. Obecnie prowadzi badania nad wykorzystaniem procesów spalania i detonacji do syntezy nanostrukturalnych materiałów węglowych i ceramicznych.

Mgr inż. Mateusz Szala jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2004). Obecnie przygotowuje pracę doktorską w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej i zajmuje się otrzymywaniem nanostrukturalnych materiałów węglowych i ceramicznych na drodze syntezy spaleniwowej.

ABSTRACT

Combustion synthesis or self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is a well established method for preparation of many valuable compounds such as: refractory compounds (borides, carbides, nitrides, silicides), oxides (tanthalates, niobates, ferrites, cuprates), intermetallics (aluminides, germanides, nickelides) chalcogenides (sulphides, selenides, tellurides), phosphides, hydrides, and some others. The applications of these compounds can be classified as: cutting tools and polishing powders, resistive heating elements, shape-memory alloys, electrodes, coatings and thin films. Some SHS technologies have found their industrial applications. In Russia, USA and Japan, the SHS powders of inorganic compounds, ceramic insulators, high temperature heaters, shape memory alloy wire, cutting inserts, etc, are produced on an industrial scale. However, it was thought that only large particles (several microns and above) could be obtained by the SHS method [1–3].

It was found recently (Nersisyan et al., 2003–2005), that if the reaction occurs in a medium of molten salt (basically alkali metal halide) and has moderate exothermicity, nanometric size titanium carbide and some of transition metals (Ti, Ta, Nb, Mo) could be obtained by utilization of SHS method. Moreover Huczko et al. (2005) reported that silicon carbide single-crystals in the form of nanofibers and spherical multi-walled carbon nanoparticles and encapsulates could be prepared through the defluorination of poly(tetrafluoroethene) with silicon-containing precursors using the combustion synthesis route. Finally, in 2005, Koch published complete results of a thermodynamic analysis of self-sustaining reaction of fluorinated graphite with magnesium, and reported on detection of single walled carbon nanotubes and carbon nano carpet rolls in the combustion products. This discovery of great importance was patented as a new method of synthesis of carbon allotropes (fullerenes, carbon nanotubes) and various carbon encapsulates. Undoubtedly, it has been demonstrated that SHS offers great potential for generating nanomaterials, including 1D inorganic and carbon nanostructures.

In this review, we discuss the recent developments in the field of combustion synthesis, with special emphasis on the preparation of nanomaterials by low-temperature combustion synthesis (LCS), reductive dehalogenation of halocarbons, and sol-gel combustion synthesis (SCS).

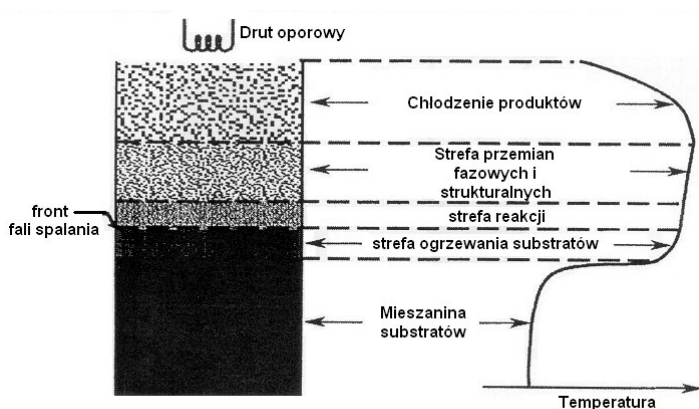
Keywords: combustion synthesis, metal powders, oxides, nanostructures

Słowa kluczowe: synteza spaleniowa, proszki metali, tlenki, nanostruktury

WSTĘP

Synteza spaleniowa to samopodtrzymujący się proces chemiczny prowadzący do powstania nowych struktur i związków w wyniku termicznie inicjowanych reakcji chemicznych w mieszaninie substratów. Proces ten może przebiegać w dwóch reżimach. Pierwszy z nich nazywany jest samorozwijającą się, wysokotemperaturową syntezą (SHS), drugi natomiast objętościową syntezą spaleniową (VCS) [1–3]. W obydwu przypadkach substraty są z reguły zaprasowane w cylindryczne ładunki, a ich spalanie inicjowane jest przez zewnętrzne źródło ciepła.

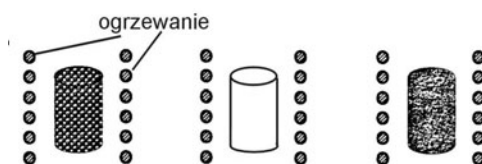
Charakterystyczną cechą SHS jest samopodtrzymująca się propagacja fali reakcyjnej przez heterogeniczną mieszaninę stałych substratów (Rys. 1).



Rysunek 1. Schemat struktury fali reakcyjnej i profil temperatury w typowym procesie SHS [42]

Po lokalnym zapoczątkowaniu cieplnym – na przykład termoelektrycznie lub za pomocą impulsu laserowego – reakcje nie zanikają, jeżeli straty ciepła do otoczenia są mniejsze od ciepła wydzielonego w tych reakcjach. Akumulacja ciepła powoduje bowiem wzrost temperatury i wykładnicze zwiększenie szybkości reakcji. Wytworzone ciepło podgrzewa sąsiadujące warstwy mieszaniny inicjując kolejne reakcje i dalszy lawinowy wzrost ich szybkości. W efekcie dodatniego sprzężenia zwrotnego, reakcje chemiczne zachodzą w wąskiej, wysokotemperaturowej strefie przemieszczającej się w wyjściowej mieszaninie z pewną określoną liniową prędkością. Strefa ta oddziela substraty od produktów reakcji, a jej rozprzestrzenianie się w ośrodku zdolnym do egzotermicznych reakcji chemicznych nazywane jest falą spalania. SHS może być więc traktowana jako falowe rozprzestrzenianie się egzotermicznych reakcji chemicznych w ośrodku zdolnym do takich reakcji. Zaletą SHS jest to, że ciepło niezbędne do wytworzenia wysokiej temperatury w wąskiej strefie reakcyjnej pochodzi z samej reakcji syntezy.

Podczas VCS próbka jest podgrzewana jednorodnie, w ściśle kontrolowany sposób do czasu (i temperatury), do chwili rozpoczęcia reakcji chemicznej praktycznie jednocześnie w całej objętości próbki (Rys. 2).



Rysunek 2. Przebieg syntezy spaleniowej realizowanej techniką VCS: od lewej – ogrzewanie substratów, reakcja w całej objętości próbki i chłodzenie produktów reakcji [1]

Ten sposób syntezy jest bardziej dogodny w przypadku słabo egzotermicznych reakcji, wymagających wcześniejszego podgrzania substratów, aby reakcje mogły zachodzić w reżimie autotermicznym. Jeżeli jednak ogrzewane są duże ilości substratów (duża pojemność cieplna układu), straty ciepła do otoczenia mogą być znaczne i dlatego niezbędne jest ich kompensowanie z zewnętrznych źródeł energii.

Wyjątkowość syntezy SHS wynika z tego, iż reakcje chemiczne i przemiany fazowe reagentów zachodzą w warunkach nierównowagowych, ponieważ w fali spalania osiągane są bardzo wysokie temperatury dodatkowo szybko zmieniające się w czasie i w przestrzeni. W konsekwencji powstające produkty mają strukturę i właściwości trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania za pomocą klasycznych metod syntezy (na przykład materiały funkcjonalnie zróżnicowane czy metastabilne).

Synteza spaleniowa znana jest od ponad 30 lat i dzięki niej udało się stworzyć ponad 500 zaawansowanych materiałów ceramicznych (głównie tlenków, węglików, azotków, borków i in.) przydatnych do celów konstrukcyjnych i elektronicznych. Wiele z nich znalazło unikatowe zastosowania m.in. w łożyskach kulkowych, osłonach bezpieczeństwa w technice jądrowej i kosmicznej, materiałach ściernych, elementach skrawających oraz półprzewodnikach i nadprzewodnikach wysokotemperaturowych [1–3]. W ostatnich latach znaczenie syntezy spaleniowej jeszcze wzrosło, ponieważ okazało się, że jej produkty mogą występować w formach nanostrukturalnych, które są znacznie bardziej atrakcyjne pod względem użytkowym niż ich odpowiedniki o mikrometrowych rozmiarach cząstek.

Niniejsza praca poświęcona jest omówieniu opublikowanych po 2000 r. przykładów wykorzystania syntezy spaleniowej do otrzymywania nanoproszków i nanowłókien różnych substancji. Większość doniesień literaturowych dotyczy prostych i złożonych tlenków, ale w fali spalania powstają także nanowymiarowe krystalizacje metali, węglików, borków i azotków oraz jednościenne nanorurki węglowe.

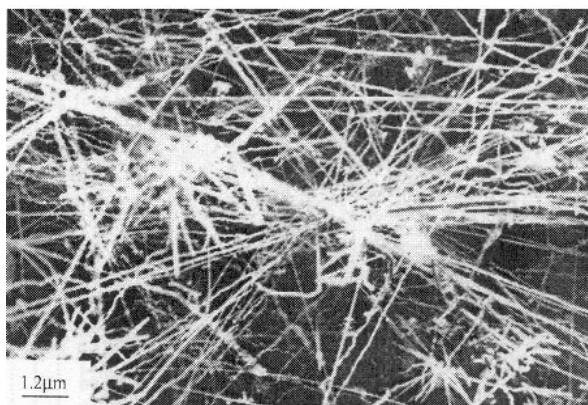
1. SPALENIOWA SYNTEZA NANOSTRUKTUR NIETLENKOWYCH

W przeszłości najwięcej uwagi poświęcano badaniom procesów SHS w binarnych mieszaninach sproszkowanych metali (np. Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) z niemetalami (np. B, C, Si, S); w mieszaninach metali zdolnych do tworzenia połączeń intermetalicznych, np. Ni, Co, Ti, Al; w układach hybrydowych typu metal–gaz z H_2 , N_2 lub O_2 jako reagentami oraz w mieszaninach metal–tlenek metalu (metalotermia). Prace z ostatnich pięciu lat dotyczą raczej kompozycji wieloskładnikowych, trudniejszych w badaniach, ale jednocześnie oferujących większą możliwość wpływania na skład chemiczny, fazowy i morfologię głównych produktów syntez.

1.1. NANOWŁÓKNA AZOTKU KRZEMU I WĘGLIKA KRZEMU

Chen i in. [4] otrzymali azotek krzemu Si_3N_4 w postaci włókien o średnicach z przedziału 60–400 nm i długościach dochodzących do kilku mikrometrów w wyniku reakcji krzemu z azotem, przebiegającej w obecności zarodków fazy β - Si_3N_4 , fluoru amonu i glinu. Stałe substraty, tzn. Si, Si_3N_4 , NH_4F i Al, wzięte w stosunku masowym 87/10/2/1, dokładnie wymieszano i rozdrobniono w młynie kulowym, a następnie umieszczono w reaktorze, który wypełniono azotem przy ciśnieniu 10 MPa. Reakcję inicjowano termoelektrycznie poprzez zapłonnik wykonany z mieszaniny tytanu z węglem.

Temperatura spalania krzemu w azocie osiąga w tych warunkach $1900^\circ C$, a produktem reakcji jest dobrze wykrystalizowany azotek krzemu odmiany β o morfologii nanowłókien (Rys. 3).



Rysunek 3. Zdjęcie SEM nanowłókien azotku krzemu otrzymanych przez Hong Chen i in. [4]

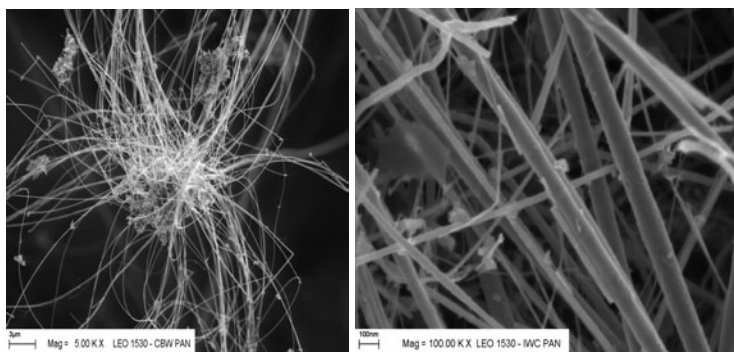
Wzrost włókien β - Si_3N_4 odbywa się wg mechanizmu VLS (*vapor – liquid – solid*), przy czym w fazie gazowej występuje krzem i azot, w fazie ciekłej niskotopliwej

stopy glinu z krzemem, natomiast fazę stałą stanowi azotek krzemu. Za przyjęciem takiego mechanizmu przemawia wykrycie charakterystycznych kulistych zakończeń włókien, zawierających ok. 1% glinu.

Zdaniem cytowanych autorów kluczowe znaczenie dla powodzenia syntezy włókien Si_3N_4 ma obecność w mieszaninie reakcyjnej fluorku amonu i glinu. Pierwszy związek obniża temperaturę spalania i współczynnik przewodzenia ciepła oraz przyczynia się do zwiększenia gradientów temperatury, co z kolei sprzyja jednokierunkowemu wzrostowi kryształów produktu. Glin natomiast tworzy niskotopliwe stałe roztwory Al–Si lub Al–Si–N–O, umożliwiając krystalizację nanowłókien $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ według mechanizmu VLS.

W 2003 r. Huczko i in. [5] odkryli, że w wyniku samopodtrzymujących się reakcji różnych związków halogenowęglowych (utleniacz i prekursor węgla, np. poli(tetrafluoroeten), PTFE) z reduktorami zawierającymi krzem (szczególnie krzemek wapnia, CaSi_2) spontanicznie powstają nanowłókna węgla krzemu. Badania składu elementarnego, fazowego (XRD, IR) oraz obserwacje mikroskopowe (SEM, TEM) produktów reakcji jednoznacznie potwierdziły, że są to dobrze wykryształizowane monokryształy niemal stechiometrycznego węgla krzemu odmiany β o średnicach w przedziale 20–100 nm i długościach dochodzących do kilkudziesięciu mikrometrów (Rys. 4).

Późniejsze, parametryczne badania syntezy wykazały, że największą wydajność włókien SiC można uzyskać spalając mieszaniny CaSi_2 /PTFE lub Si/PTFE, bogate w reduktor [6]. Reakcja powinna przebiegać w zamkniętej przestrzeni, w atmosferze powietrza lub azotu i pod niezbyt wysokim ciśnieniem. Stałe produkty reakcji CaSi_2 z PTFE zawierają, obok pożądanego węgla krzemu, turbostratyczny grafit, difluorek wapnia, krzem, ditlenek krzemu oraz, w mniejszych ilościach, węgliki i krzemki żelaza. Wydzielenie czystego SiC jest jednak możliwe poprzez utlenienie wolnego węgla, rozpuszczenie krzemu i ditlenku krzemu w wodnym roztworze wodorotlenku potasu oraz wymycie difluorku wapnia najpierw za pomocą stężonego kwasu siarkowego, a następnie stężonego kwasu solnego.



Rysunek 4. Zdjęcia SEM włókien węgla krzemu wyizolowanych z produktów reakcji pomiędzy politetrafluoroetenem (PTFE) i krzemkiem wapnia (CaSi_2)

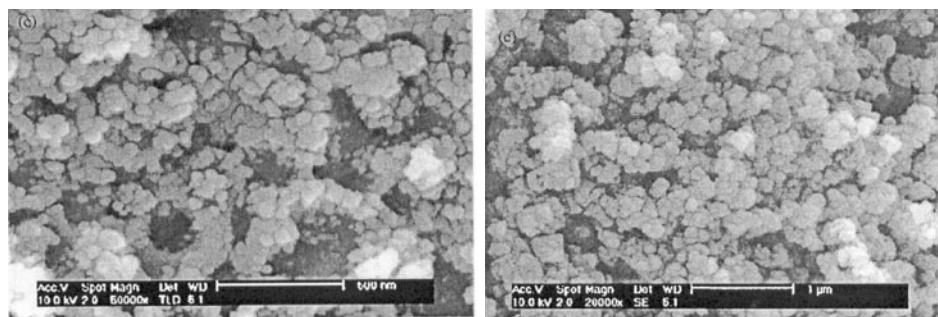
Jednokierunkowy wzrost kryształów SiC prawdopodobnie zachodzi zgodnie ze wspomnianym wcześniej mechanizmem VLS, ponieważ na zdjęciach SEM surowych produktów reakcji PTFE z CaSi_2 obserwowano kuliste zakończenia włókien. Autorzy sugerują, że węgiel i krzem przechodzą do fazy gazowej w formie lotnych związków z fluorem, ulegających następnie rozpuszczeniu w stopie Fe–Si–C (żelazo było wprowadzane wraz z CaSi_2), z którego krystalizują włókna węgla krzemu.

1.2. PROSZKI METALI O ROZDROBNIENIU NANOMETRYCZNYM

Klasyczna, redukcyjna synteza proszków metali przebiega z reguły w bardzo wysokich temperaturach, a jej produkty mają mikrometryczne wymiary, ponieważ długotrwałe utrzymywanie wysokiej temperatury w mieszaninie reakcyjnej wydłuża czas krystalizacji. W 2002 r. Nersisyan i in. [7] zaproponowali wykorzystanie niskotopliwych soli (głównie chlorków metali alkalicznych NaCl, KCl, LiCl) jako modyfikatorów syntezy, pozwalających obniżyć temperaturę reakcji i drastycznie zmniejszyć wymiary kryształitów zredukowanego metalu. Rola tych dodatków nie ogranicza się jedynie do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej i zwykłego pochłaniania ciepła podczas ich ogrzewania, topnienia i rozkładu. Zadaniem modyfikatorów jest także ułatwienie transportu reagentów przez szybkie pojawienie się fazy ciekłej w środowisku reakcji i ograniczenie wzrostu oraz aglomeracji tworzących się cząstek produktu wskutek pokrywania ich warstewkami dodatku. Wszystkie te czynniki sprzyjają syntezie submikronowych i jednorodnych pod względem kształtu i wymiaru proszków.

Wykorzystując tę technikę, cytowani autorzy otrzymali w latach 2002–2005, nanoproszki tytanu, tantalu, niobu, molibdenu i wolframu [7–12]. W każdym przypadku stwierdzano, że wzrost zawartości NaCl w mieszaninie reakcyjnej powoduje znaczące zmniejszenie wymiarów i ujednorodnienie kształtów cząstek syntetyzowanych metali. Istotny wpływ na mikrostrukturę i skład produktów ma także rodzaj reduktora. Z omawianych prac wynika, że korzystne jest, aby reagował on z zredukowanym tlenkiem uwalniając umiarkowaną ilość ciepła (niezbyt wysoka temperatura syntezy), a produkty jego przemian powinny topić się w niskich temperaturach (inhibowanie wzrostu kryształów). Najlepsze rezultaty uzyskano stosując jako reduktor borowodorek sodu – NaBH_4 lub azyd sodu – NaN_3 .

Proszki tytanu uzyskiwano w wyniku redukcji ditlenku tytanu za pomocą magnezu lub jego mieszaniny z węglem. [8]. W pierwszym przypadku sferoidalne kryształity tytanu o średnicach poniżej 100 nm uzyskano spalając mieszaninę o stechiometrii: $\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} + 0,54\text{NaCl}$ (Rys. 5).

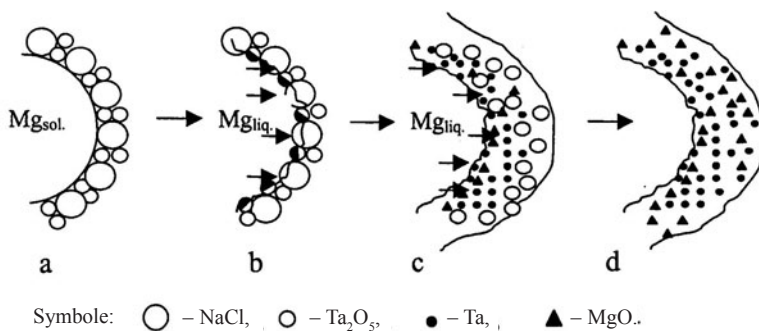


Rysunek 5. Zdjęcia SEM nanoproszków tytanu (lewe) i węglik tytanu uzyskanych w wyniku spalania mieszanin o składach: $\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} + 0,54\text{NaCl}$ oraz $\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} + \text{C} + 0,58\text{NaCl}$ [8]

Syntezę prowadzono w reaktorze wypełnionym argonem przy ciśnieniu 0,5 MPa. Spalano prasowane próbki o średnicy 30 mm i wysokości 40 mm. W tych warunkach liniowa prędkość spalania wynosiła ok. 5 mm/s, a temperatura reakcji była równa ok. 1600 K. Surowe produkty reakcji zawierały krystality tytanu w otoczkach z NaCl oraz tlenek magnezu. Czysty tytan izolowano wymywając produkty uboczne rozcieńczonym kwasem solnym.

Wprowadzenie dostatecznej ilości węgla do mieszaniny reakcyjnej ($\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} + \text{C}$) powoduje całkowitą transformację uwolnionego tytanu w węglik tytanu TiC. Częstki TiC mają nanometrowe wymiary (30–100 nm) jeżeli reakcja zachodzi w obecności NaCl (Rys. 5). Prasowana próbka mieszaniny o stechiometrii $\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} + \text{C} + 0,58\text{NaCl}$ spala się z identyczną prędkością (ok. 5 mm/s) jak wspomniana wcześniej kompozycja nie zawierająca węgla. Sugeruje to, że pierwszym etapem przemian chemicznych w fali spalania jest redukcja tlenku tytanu za pomocą magnezu. Uwolniony tytan reaguje następnie z węglem za czołem fali spalania. Dlatego reakcja ta nie wpływa istotnie na prędkość jej propagacji. Temperatura reakcji osiąga natomiast 2030 K, a zatem jest o ok. 400 K wyższa od temperatury syntezy tytanu.

Celowość stosowania chlorku sodu, jako efektywnego regulatora wielkości cząstek metali otrzymywanych metodą SHS, została jednoznacznie wykazana w pracy [10]. Porównując skład i mikrostrukturę produktów redukcji pentatlenku tantalum za pomocą magnezu ($\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg}$), w obecności różnych ilości chlorku sodu lub tlenku magnezu, stwierdzono, że jedynie ten pierwszy dodatek pozwala otrzymać monofazowe i niezaglomerowane proszki tantalum o wymiarach cząstek z przedziału 20–90 nm. Synteza w obecności MgO daje produkt o nieregularnych kształtach kryształitów i wysokim stopniu aglomeracji, zanieczyszczony dodatkowo złożonymi tlenkami magnezowo-tantalowymi $\text{Mg}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$. Zdaniem autorów cytowanej pracy, stopiony chlorek sodu separuje stałe cząstki reagentów, zapobiegając tym samym ich wzrostowi, aglomeracji i wzajemnym reakcjom tlenku tantalum z tlenkiem magnezu (Rys. 6).

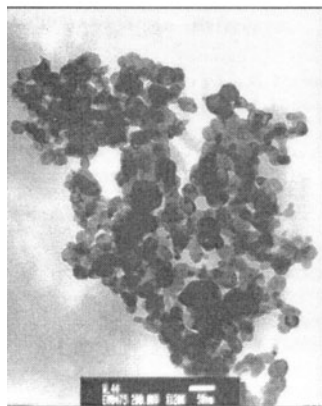


Rysunek 6. Schemat ilustrujący tworzenie proszków tantalu w ciekłym chlorku sodu w fali spalania mieszaniny Ta₂O₅ + 5Mg + xNaCl, a – wyjściowa kompozycja, b – topnienie Mg i początek reakcji redukcji, c – topnienie NaCl i separacja stałych reagentów, d – produkty końcowe rozproszone w NaCl [10]

W wyjściowej mieszaninie duża cząstka magnezu jest otoczona przez mniejsze cząstki NaCl i Ta₂O₅ (Rys. 6a). Redukcja tlenku tantalum rozpoczyna się po stopieniu magnezu (Rys. 6b): Wskutek egzotermiczności tej reakcji ($\text{Ta}_2\text{O}_5_{(s)} + 5\text{Mg}_{(c)} = 2\text{Ta}_{(s)} + 5\text{MgO}_{(s)}$), temperatura mieszaniny szybko przekracza temperaturę topnienia NaCl (810°C) i od tego momentu stałe cząstki reagentów są izolowane (Rys. 6c), aż do chwili zakończenia reakcji (Rys. 6d). Wraz ze wzrostem ilości NaCl w mieszaninie, średnice cząstek tantalum monotonicznie maleją, a ich kształty stają się coraz bardziej sferoidalne.

W kolejnych dwóch pracach z 2005 r., Nersisyan i in. wykorzystali powyższe doświadczenia do optymalizacji spaliwowej syntezy nanoproszków molibdenu [11] i wolframu. Redukcja tritlenku molibdenu za pomocą borowodorku sodu w obecności NaCl przebiega w umiarkowanej temperaturze 970–1100°C. Produkty spalania mieszaniny o składzie: MoO₃ + 1,5NaBH₄ + 2NaCl zawierają cząstki molibdenu o wymiarach z przedziału 20–100 nm. Wypraska z tego proszku, po spiekaniu w temperaturze 1700°C, uzyskała gęstość równą 9,3 g/cm³ (90% gęstości teoretycznej, TMD). Warto podkreślić, że spieki z mikronowych proszków molibdenu mają mniejsze gęstości.

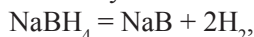
Najlepszej jakości nanometrowe proszki wolframu (jednorodne pod względem kształtu i wymiarów, Rys. 7) uzyskano w wyniku reakcji tritlenku wolframu z borowodorkiem sodu, w obecności chlorku sodu, w temperaturze 850–1000°C.



Rysunek 7. Zdjęcia TEM nanocząstek wolframu uzyskanych w wyniku redukcji tlenku wolframu za pomocą borowodorku sodu [11]

Tlenek wolframu ulega kompletnej redukcji, jeżeli stosunek molowy $\text{NaBH}_4/\text{WO}_3$ wynosi 2. Synteza zachodzi w trzech etapach:

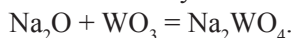
a) termiczny rozkład reduktora tuż przed czołem fali spalania:



b) redukcja tlenku wolframu:



c) tworzenie różnych soli sodu, np.:



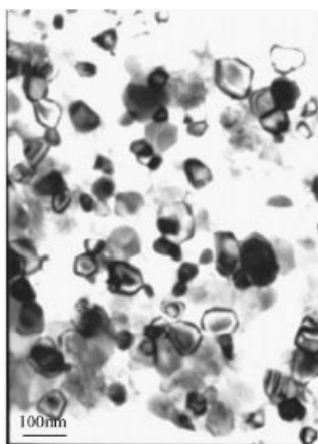
Surowe produkty zawierają, poza wolframem, także borany i wolframiany sodu, jednak związki te z łatwością można usunąć, ponieważ rozpuszczają się w wodzie. Ponadto topią się w niskich temperaturach i spełniają podobną rolę jak NaCl , tzn. inhibują wzrost kryształów wolframu.

1.3. NANOPROSZKI WĘGLIKÓW I BORKÓW

Otrzymywanie ogniotrwałych materiałów ceramicznych z grupy azotków, borków i węglików metali przejściowych często wymaga stosowania wysokich ciśnień, temperatur i aparatury przystosowanej do pracy w tych warunkach. Tymczasem, wykorzystując zalety syntezy spaleniowej, z powodzeniem można otrzymywać te substancje, w dodatku w formach nanowymiarowych.

Feng i in. [13] zaproponowali prostą metodę syntezy nanokrystalitów węglika tytanu (TiC) polegającą na reakcji węglika wapnia (CaC_2) z tetrachlorkiem tytanu (TiCl_4), w warunkach podobnych do objętościowej syntezy spaleniowej VCS. Mieszanie substratów ogrzewano w autoklawie w 500°C przez 8 godzin a następnie chłodzono i wydobywano produkty, które przemywano etanolem, gorącym kwasem solnym i wodą w celu usunięcia produktów ubocznych i innych zanieczyszczeń.

Uzyskany czarny proszek zawierał węglík tytanu i grafit. Kryształy TiC miały regularne kształty i wymiary z przedziału 30–60 nm (Rys. 8).



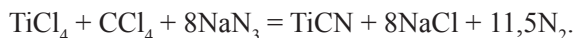
Rysunek 8. Zdjęcie TEM nanokryształów TiC otrzymanych w reakcji węglíku wapnia z tetrachlorkiem tytanu [13]

Autorzy uważają, że reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



Powstawanie chlorku wapnia jest korzystne, ponieważ topiąc się już w 775°C, obniża temperaturę spontanicznie biegnącej reakcji i jednocześnie zabezpiecza kryształy TiC przed wzrostem i aglomeracją.

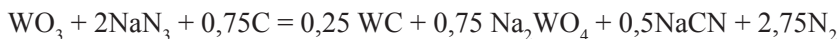
Feng i Shi [14] w 2005 r., jako pierwsi, otrzymali węgliko-azotek tytanu (TiCN) w wyniku bezpośredniej reakcji pomiędzy tetrachlorkiem tytanu, tetrachlorkiem węgla i azydkiem sodu:



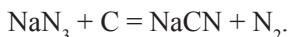
Oczyszczony produkt tej reakcji okazał się czystym, dobrze wykrystalizowanym związkem tytanu, węgla i azotu o stosunku atomowym 1/0,2/0,8. Autorzy uważają, że nanometrowe wymiary kryształów (średnio 13 nm) i ich sferoidalny kształt to wynik obecności chlorku sodu w mieszaninie reakcyjnej.

Nersisyan i in. [15] opisali syntezę nanoproszków węglika wolframu poprzez redukcję tlenku wolframu(VI) za pomocą azydki sodu i amorficznego węgla, przebiegającą w reżimie klasycznej SHS. Reakcja jest słabo egzotermiczna (temperatura spalania poniżej 1220°C), jednak fala reakcyjna rozprzestrzenia się w mieszaninie substratów z dużymi prędkościami (od 4,5 do 8,5 mm/s), ponieważ tlenek wolframu jest z łatwością redukowany za pomocą ciekłego sodu, powstającego po rozkładzie azydki sodu. Parametryczne badania syntezy wykazały, że najlepszy pro-

dukt (czysty chemicznie i fazowo) powstaje, gdy spala się mieszaninę o stechiometrii $\text{WO}_3 + 2\text{NaN}_3 + 0,75\text{C}$, zaprasowaną w ładunki o średnicy co najmniej 40 mm. W produktach reakcji, poza węglikiem wolframu, wykryto cyjanek oraz wolframian sodu. Na tej podstawie zaproponowano następujące równanie reakcji syntezy:



Autorzy cytowanej pracy przypuszczają, że cyjanek sodu powstaje w reakcji azydki sodu z węglem:

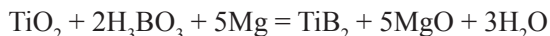


Może on następnie uczestniczyć w wielu przemianach i być źródłem, między innymi, reaktywnych rodników CN, które z kolei ułatwiają syntezę WC:



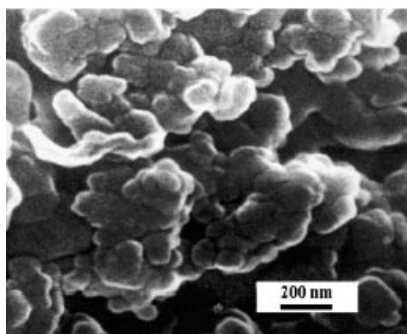
Nanometrowe wymiary kryształitów węglika wolframu (50–100 nm) są przede wszystkim wynikiem niezbyt wysokiej temperatury panującej w fali spalania (mała szybkość krystalizacji) oraz obecności stopionego wolframianu sodu inhibitującego wzrost kryształów, patrz pkt. 2.2.

W 2004 roku Khanra i in. [16] otrzymali diborek tytanu TiB_2 w reakcji pomiędzy tlenkiem tytanu(IV), kwasem borowym(III) i magnezem, w obecności chlorku sodu, który wprowadzono w celu rozcieńczenia reagentów i tym samym obniżenia temperatury reakcji.



Wyniki analiz fazowych produktów powyższej reakcji wykazały między innymi, że wraz ze wzrostem zawartości NaCl w wyjściowej mieszaninie, średni wymiar kryształitów TiB_2 zmniejsza się, osiągając ok. 22 nm przy 20% zawartości NaCl. Na podstawie obserwacji mikroskopowych (SEM i TEM) stwierdzono jednak, że cząstki te łączą się w aglomeraty o średnicach kilkudziesięciu mikrometrów, które nie są rozbijane, nawet podczas wymywania NaCl (wodą) i MgO (rozcieńczonym kwasem solnym).

Radev i in. [17] zastosowali mechanicznie aktywowaną SHS do syntezy nanostrukturalnego diborku magnezu MgB_2 , który ostatnio budzi duże zainteresowanie z powodu wysokiej temperatury przejścia w stan nadprzewodzący (39 K). W celu poprawy warunków inicjowania i propagacji fali spalania, stechiometryczną mieszaninę substratów (Mg + 2B) poddawali dwugodzinnej homogenizacji w młynie kulowym (rozdrabnianie składników, usuwanie warstewek tlenkowych). Spalanie wypraski z tak przygotowanej mieszaniny inicjowano impulsem prądowym o natężeniu 30 A/cm^2 , podawanym przez ok. 1,5 s, przy napięciu 60 V. Okazało się, że w tych warunkach powstaje czysty MgB_2 w postaci sferoidalnych cząstek o średnicach 70–80 nm (Rys. 9).



Rysunek 9. Zdjęcie TEM diborku magnezu otrzymanego na drodze mechanicznie aktywowanej SHS [17]

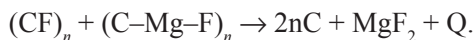
Pominięcie etapu homogenizacji i prowadzenie reakcji w warunkach syntezy VCS, w temperaturze 850°C, prowadzi do uzyskania produktu mającego nieregularne kształty cząstek o wymiarach zbliżonych do wymiarów cząstek magnezu.

1.4. NANORURKI WĘGLOWE

Poszukiwanie nowych metod syntezy nanorurek węglowych, zapewniających czysty i jednorodny strukturalnie produkt, jest jednym z największych wyzwań, przed którymi stoi inżynieria materiałowa. Nie wykluczone, że rozwiązanie tego problemu możliwe jest na drodze syntezy spaliwowej.

W 2005 r. Koch [18] opublikował pełne wyniki analizy termodynamicznej reakcji magnezu z fluorowanym grafitem $(CF)_n$, zaproponował mechanizm tej reakcji, a także przedstawił rezultaty badań eksperymentalnych najważniejszych charakterystyk procesu inicjowania i spalania mieszaniny zawierającej 55% $(CF)_n$, 40% Mg i 5% Vitonu (kopolimer fluorku winylidenu i perfluoropropylenu). Ważnym spostrzeżeniem autora było wykrycie w produktach spalania tej kompozycji jednościennej nanorurek węglowych i nanorulonów węglowych (*carbon nano carpet rolls*). Odkrycie to zostało wcześniej zastrzeżone patentem [19] jako nowa metoda otrzymywania cząsteczkowych odmian alotropowych węgla (fulerenów, nanorurek węglowych) i różnych enkapsulatów węglowych.

Zdaniem Kocha, pierwszy etap reakcji $(CF)_n$ z magnezem zachodzi w fazie stałej i polega na utworzeniu związku metaloorganicznego o strukturze $(C-Mg-F)_n$. W kolejnym etapie następuje eliminacja fluorku magnezu i uwolnienie ciepła Q w ilości wystarczającej do dekompozycji $(CF)_n$:



Atomy węgla obecne w mieszaninie reakcyjnej mogą łączyć się w heksagonalne klastry dając ostatecznie cząstki sadzy, turbostratyczny grafit, fulereny, nanorurki węglowe, itp. Wszystkie te substancje faktycznie wykryto w produktach powyższej

reakcji. Fluorek magnezu można usunąć przemywając surowe produkty najpierw gorącym wodnym roztworem węglanu sodu, a następnie gorącym kwasem solnym.

Wprowadzenie do wyjściowej mieszaniny katalitycznych ilości metali przejściowych (np. Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W) w postaci fluorków, karbonylków lub kompleksów z arenami sprzyja powstawaniu nanorurek, ze względu na znany koordynujący wpływ tych pierwiastków, szczególnie gdy są generowane *in situ* w formie atomowej. Uzyskane w tych warunkach nanorurki mają średnice z przedziału 10–50 nm i długości dochodzące do 200 μm . Mogą one stanowić nawet 50% stałych produktów spalania. Zastosowanie nadmiaru magnezu lub dużej ilości katalizatora sprawia, że w produktach pojawiają się nanorurki i fulereny wypełnione tymi metalami. [19].

2. SPALENIOWA SYNTEZA NANOSTRUKTUR MATERIAŁÓW TLENKOWYCH

Powszechnie wiadomo, że otrzymywanie proszków złożonych tlenków nastrocza wiele kłopotów, szczególnie w przypadku, gdy pożądane są submikronowe rozmiary cząstek. Mechaniczne metody rozdrabniania i mieszania zawodzą zupełnie, ponieważ nie zapewniają wymaganej homogeniczności, natomiast technika zol-żel jest stosunkowo skomplikowana i kosztowna. Opublikowane ostatnio prace pokazują, że tzw. niskotemperaturowa synteza spalenkowa (ang. *low temperature combustion synthesis*, LCS) umożliwia otrzymywanie czystych i domieszkowanych, homogenicznych proszków tlenków różnych metali o nanometrowych rozmiarach cząstek.

Jak w każdej syntezie spalenkowej, również w tym przypadku, najpierw przygotowuje się mieszaninę reagentów zdolnych do samopodtrzymujących się reakcji chemicznych (w najprostszym przypadku zawierającą wyłącznie utleniacz i reduktor). Mieszanina sporządzana jest w fazie ciekłej (po stopieniu lub rozpuszczeniu składników), aby zapewnić dokładne ich wymieszanie, a następnie jest ogrzewana do temperatury przekraczającej temperaturę inicjacji egzotermicznych reakcji. Od tego momentu proces rozprzestrzenia się w formie samopodtrzymującej się fali spalania.

W roli utleniacza najczęściej stosuje się azotany metali (często w formie uwodnionej), ponieważ większość z nich z łatwością rozpuszcza się w wodzie i topi się w niezbyt wysokich temperaturach. Paliwem są natomiast rozpuszczalne w wodzie substancje organiczne, zazwyczaj zawierające azot lub tlen (np. mocznik, glicyna, alkohol poliwinylowy, glikol etylenowy, żelatyna, itp.), aby możliwie obniżyć temperaturę spalania.

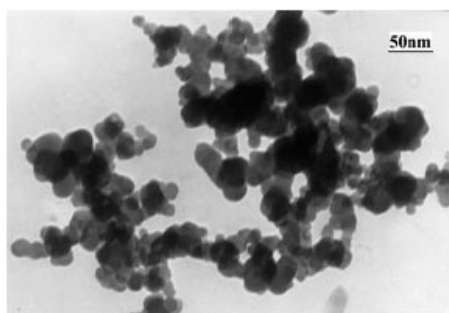
2.1. NANOPROSZKI TLENKÓW METALI

Sousa i in. [20] opisali syntezę czystego i domieszkowanego tlenku cynku przeznaczonego do zastosowań w elementach elektronicznych (warystorach). W roli utleniacza wykorzystali uwodniony azotan cynku $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, natomiast reduktorem był mocznik $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$. Mieszaninę substratów zwilżano wodą, stapiano przez szybkie ogrzanie do 300°C , po czym przenoszono do pieca, ogrzanego wstępnie do 500°C , w celu zainicjowania spalania. Początkowo badano kompozycję o składzie: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1,67\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, t.j. zbilansowaną na pełne utlenienie mocznika, jednak okazało się, że jej spalanie ma charakter wybuchowy. Dopiero po zastosowaniu 140% nadmiaru mocznika proces rozprzestrzenił się w sposób kontrolowany.

W celu uzyskania ZnO domieszkowanego tlenkami bizmutu, antymonu, kobaltu, manganu i chromu, do wyjściowej mieszaniny wprowadzano od 0,5 do 3% moliowych azotanów tych metali. Otrzymane proszki tlenków miały powierzchnie właściwe od ok. 3 do ok. $20 \text{ m}^2/\text{g}$ i średnice cząstek z przedziału 50–390 nm.

Nanostrukturalny tlenek cynku jest także znanym materiałem luminescencyjnym. W pracy [21], Zhou i in. opisali syntezę nanoproszku ZnO i zaproponowali sposób termicznej modyfikacji produktu w celu poprawy jego właściwości optycznych. Wykorzystywana przez nich metoda syntezy określana jest mianem żelowo-wzorcowanej syntezy spaleniowej. Polega ona na wykorzystaniu w roli paliwa substancji zdolnej do żelowania wodnych roztworów azotanów metali (utleniacz). Podczas suszenia żelu, substancja żelująca zapobiega nadmiernemu wzrostowi kryształów utleniacza, gwarantując tym samym wysoki stopień rozdrobnienia tlenku powstałego po spaleniu kompozycji.

Zhou i in. żelowali ok. 10% wodne roztwory azotanu cynku za pomocą żelatyny. Po wysuszeniu uzyskanego żelu, ogrzewano go najpierw w 200°C przez 2 godz., a następnie w $400\text{--}600^\circ\text{C}$ przez 3 godz. Tworzący się w pierwszym etapie głównie amorficzny ZnO krystalizował podczas późniejszego wygrzewania. Wyraźny wzrost wymiarów kryształitów obserwowano dopiero w temperaturach wyższych od 600°C . Na Rys. 10 przedstawiono zdjęcia TEM kryształów ZnO otrzymanych w wyniku reakcji żelatyny z azotanem cynku i ogrzewanych w 600°C .



Rysunek 10. Zdjęcie TEM kryształów ZnO otrzymanych w reakcji żelatyny z azotanem cynku [21]

Uzyskane tą metodą proszki ZnO są jednorodne pod względem kształtu i wymiarów. Średni wymiar cząstek wzrasta od ok. 20 do ok. 50 nm wraz ze wzrostem temperatury krystalizacji od 300 do 600°C.

Nagaveni i in. wykorzystali syntezę spalenkową do otrzymania nanoproszków ditlenku tytanu. Wodny roztwór stechiometrycznych ilości azotanu tytanu ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) i glicyny ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) umieszczano w piecu ogrzanym wstępnie do 350°C. Bezpośrednio po odparowaniu wody następował samozapłon mieszaniny i bezpłomienne spalanie próbki:



Produkt tej reakcji okazał się czystym chemicznie i fazowo, dobrze wykrystalizowanym ditlenkiem tytanu (anataz), o średnicach cząstek 10 ± 2 nm (XRD) i powierzchni właściwej BET równej $156 \text{ m}^2/\text{g}$. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię, wysoki stopień krystaliczności oraz dużą ilość powierzchniowych grup hydroksylowych, jego aktywność fotokatalityczna jest kilkakrotnie większa od aktywności komercyjnych katalizatorów TiO_2 .

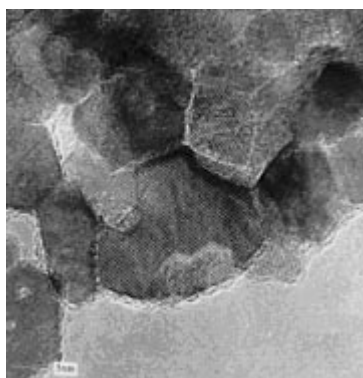
Jiu i in. [23] zastosowali poli(alkohol winylowy) (PVA) w roli paliwa i jednocześnie czynnika żelującego wodny roztwór azotanu kobaltu w spalenkowej syntezie nanostrukturalnego tlenku kobaltu Co_3O_4 . PVA dobrze rozpuszcza się w wodzie, a ponadto zawiera dużą ilość izolowanych grup hydroksylowych, które kompleksują kationy metalu ograniczając tym samym procesy aglomeracji i wzrostu cząstek podczas suszenia i spalania kompozycji. Wyjściową mieszaninę sporządzano wprowadzając nasycony roztwór azotanu kobaltu do 10% roztworu PVA. Molowy stosunek jonów kobaltu do monomeru (alkohol winylowy) wynosił 1:4. Uzyskany żel ogrzewano w temperaturze 200–250°C w celu usunięcia rozpuszczalnika i zainicjowania spalania. Surowe produkty kalcynowano w 400 lub 500°C. Otrzymano proszek tlenku kobaltu Co_3O_4 o średnim wymiarze krystalitów równym 33 nm.

Yang i in. [24] opisali syntezę tlenku neodymu Nd_2O_3 o wymiarach krystalitów 20–30 nm. Produkt ten otrzymano w wyniku spalania suchego żelu zawierającego azotan neodymu, PVA i kwas cytrynowy. Ten ostatni wprowadzano w celu regulacji kwasowości wyjściowego roztworu, ponieważ najlepszy produkt (jednorodny pod względem wymiarów i kształtów cząstek) powstawał, gdy wskaźnik pH wynosił od 0,5 do 1.

Syntezę nanokrystalicznego ditlenku toru opisano w pracy [25]. Autorzy rozpuszczali azotan(V) toru(IV) i glicynę (paliwo i czynnik kompleksujący kationy toru) wzięte w stosunku molowym 1:2,22 (skład stechiometryczny) lub 1:1,2 (nadmiar azotanu toru) w możliwie małej ilości wody. Roztwór zateżano w temperaturze 80°C, a następnie ogrzewano do 200°C w celu zainicjowania spalania. Surowe produkty spalania kalcynowano w 500°C (4 godz.). Monofazowy ThO_2 o średniej wielkości cząstek 15 nm i powierzchni właściwej równej $90 \text{ m}^2/\text{g}$ uzyskano spalając mieszaninę bogatą w utleniacz. Produkt można zgrzewać w gęste (93% maksymal-

nej gęstości) i wytrzymałe mechanicznie kształtki w niezbyt wysokich temperaturach (1300°C).

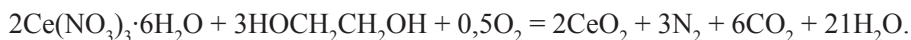
Purohit i in. [26] otrzymali tlenek ceru(IV) w reakcji pomiędzy azotanem(V) ceru(III) i glicyną. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanej syntezy ThO_2 , spalanie kompozycji zbilansowanej na pełne utlenienie glicyny ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 0,55\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) daje produkt o gorszych parametrach niż ten uzyskany w wyniku spalania mieszanin zawierających nadmiar utleniacza ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 0,3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Cytowani autorzy przypisują ten efekt zbyt wysokiej temperaturze (ok. 1200°C) panującej w fali spalania stechiometrycznych kompozycji. Ich zdaniem, może ona powodować lokalne zgrzewanie krystalitów i w związku z tym, zmniejszanie stopnia rozdrobnienia i powierzchni właściwej proszków (Rys. 11).



Rysunek 11. Zdjęcia HRTEM nanokrystalitów CeO_2 otrzymanych z mieszaniny zawierającej nadmiar utleniacza (a) i stechiometrycznej (b)

Do innych wniosków dochodzą autorzy pracy [27]. Uważają, że podstawowe znaczenie dla zapobiegania aglomeracji cząstek tlenku ceru ma generowanie jak największej ilości produktów gazowych. Proponują więc spalanie stechiometrycznej kompozycji, tzn. zawierającej ok. 0,55 mola glicyny na 1 mol azotanu ceru(III) i następnie kalcynowanie produktów spalania w 550°C w strumieniu tlenu, aby usunąć organiczne pozostałości. W tych warunkach otrzymali zarówno czysty tlenek ceru, jak i mieszane tlenki cerowo-gadolinowe i cerowo-samarowe o wymiarach krystalitów ok. 10 nm.

Chen i in. [28] także zajmowali się spalenią syntezą tlenku ceru oraz mieszanych tlenków cerowo-neodymowych, gadolinowych, samarowych i itrowych. Jednak autorzy ci po raz pierwszy w roli paliwa zastosowali glikol etylenowy. Zmieniając stosunek molowy glikolu do azotanu ceru stwierdzili, że samopodtrzymujące się procesy spalania można zainicjować, gdy parametr ten ma wartość większą od 3/4. Przy stosunku 3/2 mieszanina ma skład odpowiadający stechiometrii poniższej reakcji:



Wraz ze zwiększaniem ilości glikolu w mieszaninie reakcyjnej obserwowano wzrost wymiarów krystalitów tlenku ceru. Autorzy przypisują ten efekt rosnącej temperaturze syntezy. Podobny skutek rejestrowano wydłużając czas i podwyższając temperaturę wygrzewania surowych produktów syntez. Proszki uzyskane w wyniku spalania stechiometrycznych mieszanin i kalcynowane przez 2 godz. w 500°C miały średnie wymiary cząstek od ok. 5 do ok. 14 nm i powierzchnie właściwe od ok. 45 do ok. 60 m²/g.

Fu i Lin [29] opisali syntezę nanoproszku tlenku cerowo-cyrkonowego o ogólnym wzorze Ce_xZr_{1-x}O₂. Spalali stechiometryczne mieszaniny azotanu ceru(III) i azotanu cyrkonylu ZrO(NO₃)₂·2H₂O z mocznikiem. Do suszenia wodnego roztworu tych substancji i inicjowania spontanicznego procesu ich spalania wykorzystano promieniowanie mikrofalowe. Surowy produkt zawierał cząstki o wymiarach z przedziału 10–20 nm i powierzchni właściwej równej ok. 45 m²/g.

Shen i in. w 2004 r. [30] otrzymali stały roztwór tlenków ceru i miedzi, o ogólnym wzorze Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_y w procesie, który nazwali „spalaniem z kompleksowaniem” (*complexation-combustion process*). Prekursor do syntezy spalenkowej uzyskiwano przez zmieszanie 1 M roztworów wodnych azotanów(V) ceru(III) i miedzi(II) wziętych w stosunku objętościowym 9/1 z roztworem wodnym kwasu cytrynowego. Stosunek molowy kwasu cytrynowego od azotanów metali wynosił 1,2. Uzyskany roztwór zateżano przez odparowanie wody (70°C, 2 godz.), a powstały żel szybko ogrzewano do 150°C, w celu zainicjowania spalania. Stałe produkty reakcji ogrzewano w 450°C przez 5 godzin, w atmosferze powietrza. Po tej operacji uzyskano proszek tlenku Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_y o powierzchni właściwej BET 92,2 m²/g i rozmiarach cząstek około 6 nm.

Anthonsamy i in. w pracy z 2000 r. [31] opisali spalenkową syntezę stałych roztworów ditlenków uranu i toru U_yTh_{1-y}O₂. Ich celem było uzyskanie homogenicznych mieszanin, które mogłyby być zaprasowywane bez zastosowania jakichkolwiek dodatków i zgrzewane w możliwie niskich temperaturach do gęstości przekraczających 95% gęstości teoretycznej. Wymagania te spełniły nanoproszki otrzymane w wyniku spalania mieszaniny azotanu uranylu z azotanem toru i kwasem cytrynowym. Proces inicjowano poprzez mikrofalowe ogrzewanie wodnego roztworu tych substancji. Surowe produkty syntezy kalcynowano w atmosferze powietrza, w 700°C w ciągu 5 godz. Produkt o największej powierzchni właściwej i najmniejszych wymiarach krystalitów (ok. 7 nm) uzyskano, gdy stosunek molowy kwasu cytrynowego do azotanów wynosił od 0,75 do 1,5. Zgrzewanie takich proszków w 1300°C w strumieniu argonu z wodorem (2% obj.) pozwala uzyskać materiał o gęstości równej 96% gęstości teoretycznej.

2.2. NANOSTRUKTURALNE PROSZKI MATERIAŁÓW MAGNETYCZNYCH

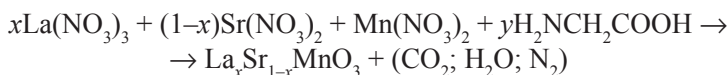
Synteza spalenkowa przez długi czas nie była wykorzystywana do otrzymywania materiałów aktywnych magnetycznie, ponieważ wysokie temperatury panujące w fali spalania (przekraczające temperaturę Curie) powodowały utratę właściwości magnetycznych produktu. Dopiero odkrycie wspomnianej wcześniej niskotemperaturowej syntezy spalenkowej umożliwiło wykorzystanie tej techniki do otrzymywania nanostrukturalnych materiałów wykazujących właściwości ferromagnetyczne, w tym spineli magnetycznych oraz materiałów wykazujących tzw. kolosalny efekt magnetorezystancyjny.

Yan i in. [32] opisali zmodyfikowaną, spalenkową syntezę nanokompozytu magnetycznego o ogólnym wzorze $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4/SiO_2$. Prekursorami manganu, cynku i żelaza były azotany(V) tych metali, natomiast krzemionka powstawała w wyniku rozkładu tetraetoksylanu (TEOS). Najpierw przygotowywano wodno-etanolowy roztwór TEOS o stosunku molowym składników $H_2O/EtOH/TEOS = 7/4/1$. Roztwór zakwaszono kwasem cytrynowym tak, aby jego pH wynosiło ok. 2 i ogrzewano w $50^\circ C$ przez 2 godziny, w celu zhydrolizowania TEOS. Równolegle sporządzano wodny roztwór azotanów(V) manganu, cynku i żelaza oraz kwasu cytrynowego. Na jeden mol jonów metali przypadał jeden mol kwasu cytrynowego. Roztwór azotanów i kwasu cytrynowego zobojętniano amoniakiem, i mieszano z roztworem TEOS, wziętym w takiej ilości, aby zawartość krzemionki w końcowym produkcie wynosiła 30, 40, 50 lub 60%. Uzyskany roztwór zatężano przez odparowanie rozpuszczalnika w $70^\circ C$, a następnie żelowano w $110^\circ C$ w ciągu 24 godz. Samopodtrzymujące się spalanie próbek inicjowano po ogrzaniu ich do temperatury $250^\circ C$, w atmosferze powietrza.

Surowy produkt zawierał monokryształy ferrytu manganowo-cynkowego o strukturze spinelu, równomiernie rozproszone w amorficznej krzemionce. Kryształy ferrytu miały sferoidalny kształt, a ich wymiary ulegały zmniejszeniu wraz ze wzrostem udziału krzemionki w mieszaninie (ok. 18 nm przy 30% SiO_2).

Pingbo i in. [33], jako pierwsi, otrzymali na drodze niskotemperaturowej syntezy spalenkowej, materiał magnetyczny wykazujący tzw. kolosalny efekt magnetorezystancyjny (CMR) polegający na gwałtownej zmianie rezystancji materiału (nawet o kilka rzędów wielkości) po umieszczeniu próbki w polu magnetycznym.

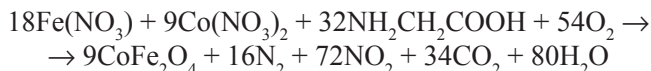
Synteza polega na ogrzewaniu wodnych roztworów zawierających azotany(V) lantanu, strontu i manganu oraz glicynę na płycie grzejnej. Reakcja zachodzi zgodnie ze schematem:



Autorzy zauważyli, że zmieniając ilość glicyny w mieszaninie reakcyjnej można wpływać na wielkość kryształów $La_xSr_{1-x}MnO_3$. Kompozycje bogate w paliwo (glicyna) spalają się w wyższej temperaturze, ale wydziela się w tym przypadku więcej

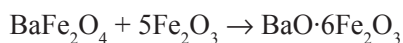
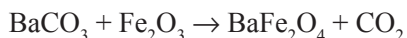
produktów gazowych, które zapobiegają aglomeracji cząstek i szybko schładzają reagenty, dając tym samym produkt o większym rozdrobnieniu. Proszki o średnim wymiarze cząstek równym ok. 80, 40 i 20 nm otrzymano, gdy molowy stosunek glicyny do jonów azotanowych wynosił odpowiednio 0,8, 1,0 i 1,1.

Yan i in. w 2002 r. [34] opublikowali wyniki badań nad spalenkową syntezą nanostrukturalnego spinelu żelazowo kobaltowego CoFe_2O_4 w reakcji pomiędzy azotanami żelaza i kobaltu a glicyną. Przy stechiometrycznym stosunku azotanów i glicyny równanie reakcji może być zapisane następująco:



Autorzy pracy [34] zalecają jednak stosowanie mieszanin z niedomiarem glicyny, w przypadku gdy pożądanym jest produkt o jak największym rozdrobnieniu. Zmieniając stosunek molowy glicyny do azotanów od 0,2 do 1,0 uzyskali cząstki CoFe_2O_4 o średnich wymiarach z przedziału 4–85 nm. Na tej podstawie stwierdzają, że decydujące znaczenie dla stopnia rozdrobnienia produktu ma temperatura spalania, a nie ilość produktów gazowych.

Huang i in. w pracy z 2004 r. [35] donoszą o możliwości otrzymywania nanokrystalicznego heksaferrytu baru $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ na drodze niskotemperaturowej syntezy spalenkowej. Substratami tej syntezy były azotany(V) baru(II) i żelaza(III) oraz kwas cytrynowy. Spalanie inicjowano przez ogrzanie zatężonego wodnego roztworu tych substancji do 250°C. Surowe produkty spalania ogrzewano najpierw w 450°C, w celu usunięcia organicznych pozostałości, a następnie kalcynowano w 850°C w ciągu 1 godziny, aby uzyskać kryształy heksaferrytu baru w dwuetapowej reakcji przebiegającej w fazie stałej:

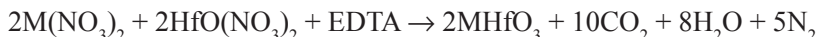


Stechiometryczna mieszanina ma skład $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10,56\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, jednak produkt o najlepszych właściwościach magnetycznych uzyskano spalając kompozycję o stosunku molowym $\text{Ba}^{+2}/\text{Fe}^{+3}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ równym 1/11,5/25. Otrzymane wówczas kryształy $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ miały nieregularne kształty i średnice od 80 do 120 nm.

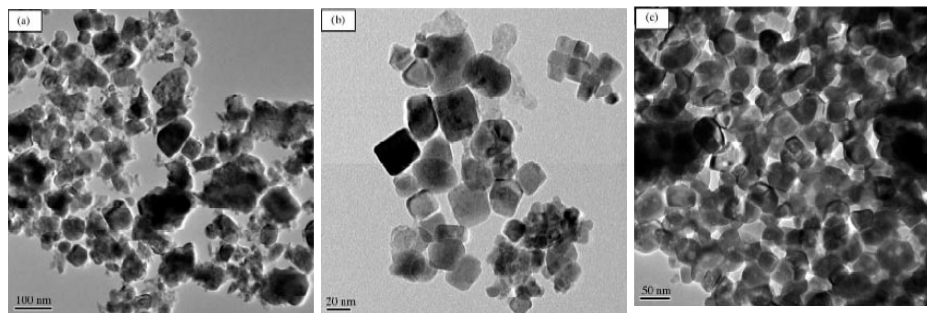
2.3. NANOSTRUKTURALNE MATERIAŁY DOMIESZKOWANE PIERWIASTKAMI ZIEM RZADKICH

Syntezę spalenkową wykorzystano także do otrzymywania soli nieorganicznych domieszkowanych metalami ziem rzadkich, takimi jak cer, europ czy dysproz, które są coraz częściej stosowane w optyce, elektronice i fotonice. Właściwości jonów Ce^{+3} jako efektywnych dodatków luminescencyjnych są znane od dawna, ale nanoprozszki materiałów domieszkowanych cerem to odkrycie ostatnich lat.

W pracy z 2005 r. Ji i in. [36] opisali otrzymywanie hafnianów(IV) wapnia, strontu i baru domieszkowanych cerem(III). Jako materiały wyjściowe stosowano azotany(V) baru, strontu, wapnia, ceru i hafnylu $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2$ oraz kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA). Najpierw sporządzano wodny roztwór zawierający stechiometryczne ilości azotanu hafnylu i azotanu danego metalu (1% atom. jonów tego metalu zastępowano jonami ceru) i mieszano go z amoniakalnym roztworem EDTA. Mieszaninę odparowywano w 80°C w celu uzyskania żelu, a następnie wstawiano do pieca ogrzanego wstępnie do $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Spalanie przebiegało zgodnie z równaniem:



Krystality hafnianów strontu i wapnia miały regularne kształty i średnie wymiary ok. 30 nm, natomiast cząstki BaHfO_3 były mniej jednorodne, zarówno pod względem kształtów, jak i wymiarów (Rys. 12). Różnice w morfologii produktów syntez wynikają, zdaniem autorów, z różnic w trwałości kompleksów poszczególnych kationów metali z EDTA.



Rysunek 12. Zdjęcia TEM hafnianów baru (a), strontu (b) i wapnia (c) domieszkowanych cerem [36]

Konwencjonalne metody syntezy materiałów laserujących typu YAG oparte są na reakcjach w fazie stałej i wymagają bardzo wysokiej temperatury (1600°C) oraz długiego czasu. Autorzy pracy [37] utrzymują, że niskotemperaturowa synteza spaleniowa może dostarczyć ultra dyspersyjnych, homogenicznych proszków materiałów laserujących, które mogą być spiekane w temperaturach niższych od 1000°C . Dobrze wykryształizowana faza YAG o stechiometrii $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ powstaje, na przykład po wygrzewaniu w temperaturze 900°C surowego produktu samopodtrzymujących się reakcji pomiędzy azotanami glinu, itru, ceru i kwasem cytrynowym. Prekursor tej syntezy uzyskuje się przez zateżenie wodnego roztworu azotanów metali (wziętych w wymaganych ilościach) i kwasu cytrynowego. Podstawową zaletą materiału otrzymanego tą metodą jest równomierność rozproszenia jonów ceru w matrycy YAG. Umożliwia to znaczące zwiększenie stężenia domieszki (a zatem intensywno-

ności emitowanego promieniowania), bez obawy gaszenia luminescencji wskutek zbytniego zbliżenia aktywnych jonów.

Kottaisamy i in. [38] otrzymali tlenek itru(III) domieszkowany Eu^{3+} w reakcjach redoks pomiędzy azotanami itru i europu oraz dihydrazidem oksailu lub mocznikiem.

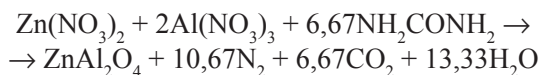


Synteza polegała na ogrzewaniu wodnego roztworu substratów w piecu, w którym utrzymywano temperaturę 500°C . Pomimo tego, że w obydwu przypadkach powstaje podobna ilość gazów, stałe produkty pierwszej reakcji miały prawie dwukrotnie większą powierzchnię właściwą (ok. $49 \text{ m}^2/\text{g}$) i niemal dwukrotnie mniejszą średnicę cząstek (ok. 14 nm). Cytowani autorzy przypisują to wyższej temperaturze spalania kompozycji zawierających mocznik. Po 6 godzinach spiekania w 1300°C wymiary kryształitów ulegają ujednorodnieniu. Produkt zawierający sferoidalne cząstki i mający najlepsze właściwości optyczne uzyskano prowadząc spiekanie w 1100°C w obecności fluorków litu i sodu (7% mas.).

Xiu i in. [39] opisali syntezę nanostrukturalnego fosforanu(V) lantanu(III) domieszkowanego jonami Eu^{3+} . Związek ten powstaje w wyniku ogrzewania wodnego roztworu zawierającego azotany lantanu i europu, wodorofosforan diamonu oraz mocznik. Surowy produkt kalcynowano przez 1 godz. w 700°C . Otrzymano wydłużone monokryształy $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ o średnicy kilku nanometrów i długości od 20 do 70 nm.

Spaleniową syntezę monokryształów tlenku magnezu domieszkowanego jonami dysprozu Dy^{+3} zaproponowano w pracy [40]. W roli substratów stosowano azotany magnezu i dysprozu (0–2,5% atom. w stosunku do Mg^{+2}) oraz mocznik. Roztwór tych substancji w najmniejszej możliwej ilości wody wstawiano na 20 minut do pieca ogrzanego do temperatury 550°C . Produkt zawierał sześciennie monokryształy o wymiarach z przedziału 20–25 nm.

Ten sam zespół naukowców [41] wykorzystał reakcję azotanów cynku i glinu z mocznikiem do otrzymania spinelu ZnAl_2O_4 domieszkowanego jonami Dy^{+3} (1% mol w stosunku do Zn^{+2}).



Reakcję prowadzono w ciągu 15 min. w temperaturze 350 lub 450°C . Uzyskano produkty o wymiarach cząstek wynoszących odpowiednio 13 i 18 nm.

PODSUMOWANIE

Odkryta stosunkowo niedawno możliwość spaleniowej syntezy materiałów nanostrukturalnych sprawiła, że jej badania i rozwój są kontynuowane z niemalejącym zaangażowaniem. Po 2000 r. ukazało się kilkaset prac poświęconych głównie niskotemperaturowej syntezie spaleniowej i jej odmianom, np. syntezie spaleniowej z kompleksowaniem i wzorcowaniem żelowym lub inicjacją mikrofalową. Przytoczone w niniejszej pracy najciekawsze przykłady zastosowań pozwalają uznać ją za niezwykle użyteczne narzędzie inżynierii materiałowej. Umożliwia bowiem otrzymywanie zaawansowanych materiałów o pożądanym składzie, strukturze i właściwościach w prosty i tani sposób.

Wśród produktów niskotemperaturowej syntezy spaleniowej na uwagę zasługują przede wszystkim nanowymiarowe proszki prostych, złożonych i domieszkowanych tlenków oraz innych związków nieorganicznych o niezwykle interesujących właściwościach elektrycznych, optycznych, magnetycznych. Niskotemperaturowa redukcja tlenków metali za pomocą niskokalorycznych reduktorów w obecności chlorków litowców jest z kolei źródłem nanoproszków metali. Produktami syntezy spaleniowych mogą być także nanomateriały o bardziej złożonej morfologii, np. nanowłókna węgla krzemu i azotku krzemu, a nawet fulereny i nanorurki węglowe.

Zaskakujące w syntezie spaleniowej jest to, że tę niezwykle różnorodność składów, struktur i właściwości uzyskuje się poprzez łatwą w realizacji kontrolę parametrów procesu, np. rodzaj prekursorów i dodatków, sposób i temperatura inicjacji reakcji, obecność katalizatorów, itp.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang, *Adv. Chem. Eng.*, 1998, **24**, 78.
- [2] R. Pampuch, *Siedem wykładów o ceramice*, Wyd. AGH, Kraków 2001.
- [3] P. Mossino, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 311.
- [4] H. Chen, Y. Cao, X. Xiang, J. Li, Ch. Ge, *J. Alloys Compd.*, 2001, **325**, L1.
- [5] A. Huczko, H. Lange, G. Chojecki, S. Cudziło, Y. Qiu Zhu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2519.
- [6] A. Huczko, M. Bystrzejewski, H. Lange, A. Fabianowska, S. Cudziło, A. Panas, M. Szala, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 16244.
- [7] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *J. Mater. Res.*, 2002, **17**, 2859.
- [8] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38**, 1135.
- [9] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *Int. J. SHS*, 2003, **12**, 149.
- [10] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, S.I. Lee, C.W. Won, *Combust. Flame*, 2003, **135**, 539.
- [11] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **89**, 283.
- [12] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won, *Combust. Flame*, 2005, **142**, 241.
- [13] X. Feng, Y.-J. Bai, B. Lu, Ch.-G. Wang, Y.-X. Liu, G.-L. Geng, L. Li, *J. Cryst. Growth*, 2004, **264**, 316.
- [14] X. Feng, L.-Y. Shi, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**, 58.

- [15] H. Nersisyan, H. Won, C. Won, J. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**, 153.
- [16] A. Khanra, L. Pathak, S. Mishra, M. Godkhindi, *Mater. Lett.*, 2004, **58**, 733.
- [17] D. Radey, M. Marinov, V. Tumbalev, I. Radev, L. Konstantinov, *Physica C*, 2005, **418**, 53.
- [18] E. Koch, *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 2005, **30**, 209.
- [19] E. Koch, Patent Niemiecki DE 101 22 750 A1, 2002.
- [20] V. Sousa, A. Segadaes, M. Morelli, R. Kiminami, *Int. J. Inorg. Mater.*, 1999, **1**, 235.
- [21] J. Zhou, Y. Wang, F. Zhao, Y. Wang, Y. Zhang, L. Yang, *J. Lumin.*, 2003, **119–120**, 248.
- [22] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. Hedge, G. Madras, *Appl. Catal. B. Environ.*, 2004, **48**, 83.
- [23] J. Jiu, Y. Ge, X. Li, L. Nie, *Mater. Lett.*, 2002, **54**, 260.
- [24] W. Yang, Y. Qi, Y. Ma, X. Li, X. Guo, J. Gao, M. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **84**, 52.
- [25] R. Purohit, S. Saha, A. Tyagi, *J. Nucl. Mater.*, 2001, **288**, 7.
- [26] R. Purohit, B. Sharma, K. Pillai, A. Tyagi, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 2711.
- [27] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M. Einarsrud, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 5489.
- [28] W. Chen, F. Li, J. Yu, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 57.
- [29] Y. Fu, Ch. Li, *J. Alloys Compd.*, 2003, **354**, 232.
- [30] W. Shan, Zhaochi, Z. Li, J. Zhang, W. Shen, C. Li, *J. Catalysis*, 2004, **228**, 206.
- [31] S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, V. Chandramouli, I. Kaliappan, P. Rao, *J. Nucl. Mater.*, 2000, **278**, 346.
- [32] S. Yan, W. ling, E. Zhou, *J. Cryst. Growth*, 2004, **273**, 226.
- [33] X. Pingbo, Z. Weiping, Y. Kuo, J. Long, Z. Weiwei, X. Shangda, *J. Alloys Compd.*, 2000, **311**, 90.
- [34] C. Yan, Z. Xu, F. Cheng, Z. Wang, L. Sun, C. Liao, J. Jia, *Solid State Comm.*, 1999, **111**, 287.
- [35] J. Huang, H. Zhuang, W. Li, *Mater. Res. Bull.*, 2004, **38**, 149.
- [36] Y. Ji, D. Jiang, Z. Wu, T. Feng, J. Shi, *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**, 1521.
- [37] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, J. Xu, *J. Cryst. Growth*, 2005, **279**, 357.
- [38] M. Kottaisamy, D. Jeyakumar, R. Jagannathan, M. Rao, *Mater. Res. Bull.*, 1996, **31**, 1013.
- [39] Z. Xiu, S. Liu, M. Lü, H. Zhang, G. Zhou, *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**, 642.
- [40] F. Gu, S. Wang, M. Lü, W. Zou, G. Zhou, D. Xu, D. Yuan, *J. Cryst. Growth*, 2004, **260**, 507.
- [41] S. Wang, F. Gu, M. Lü, X. Cheng, W. Zou, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, *J. Alloys and Compd.*, 2005, **394**, 255.
- [42] A.G. Merzhanov, *Adv. Space Res.*, 2002, **29**, 487.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 listopada 2006

**ROLA CIECZY JONOWYCH W REAKCJACH
TWORZENIA WIĄZAŃ C–C Z UDZIAŁEM
KATALIZATORÓW PALLADOWYCH
– SZCZEGÓLNY WPŁYW HALOGENKÓW
IMIDAZOLIOWYCH**

**THE ROLE OF IONIC LIQUIDS IN PALLADIUM
CATALYZED C–C BOND FORMING REACTIONS
– SPECIAL INFLUENCE OF IMIDAZOLIUM
HALIDES**

Anna M. Trzeciak

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

Abstract

Wstęp

1. Ciecze jonowe jako środowisko reakcji katalitycznych
2. Zastosowanie cieczy jonowych jako środowiska reakcji tworzenia wiązań C–C
 - 2.1. Reakcja karbonylacji halogenków arylowych
 - 2.2. Reakcja Sonogashiry
 - 2.3. Reakcja Hecka
 - 2.4. Reakcja Suzuki
3. Mechanizm inhibitującego działania halogenków imidazoliowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Anna M. Trzeciak ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie Wrocławskim w 1977 r. (dr 1981, dr hab. 1991, prof. 2000), obecnie jest profesorem zwyczajnym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, kieruje Zakładem Dydaktycznym Chemii Nieorganicznej i Zespołem Badawczym Katalizy Homogenicznej.

Specjalność naukowa: chemia nieorganiczna, chemia koordynacyjna, kataliza homogeniczna i nanokataliza.

ABSTRACT

The strategy of modification in chemical processes in order to ensure a safer, cleaner environment in the future is one of the main goal of green chemistry. The basic twelve principles of green chemistry were formulated by P. Anastas and J. Warner in 1998 and accepted by society. Following these principles chemists designing a new process should pay special attention to select substrates and chemicals that minimize their harm to the environment and to human health. Also existing chemical technologies should be modified in a similar way. One approach to achieve this goal is replacement of traditional toxic solvents (mainly VOC's volatile organic solvents) with ionic liquids presenting a group of liquids or low-temperature melting solid salts of no vapour pressure. Application of ionic liquids in processes catalyzed by transition metal complexes meets two (or in some cases even three) green chemistry rules. The presence of ionic liquids as a solvent in catalytic systems for C–C bond forming reactions like Heck, Sonogashira, Suzuki and carbonylation offers many spectacular advantages including facilitation of catalyst separation from organic products. Elimination even traces of metals from the products of C–C coupling reactions which are used as medicines or agricultural chemicals is extremely important. An article presents catalytic systems containing palladium catalyst precursors, both soluble and heterogenized complexes as well as palladium nanocol-loids applied in C–C bond forming processes performed in ionic liquids. The applicability of ionic liquids and influence of their molecular structure on the reaction course is discussed. A special attention is paid to the reactions of ionic liquids with palladium precursors leading to the formation of new species and modification of catalytic properties of the system. It is shown that in many catalytic systems a strong inhibiting effect of imidazolium halides was observed. This fact can be explain on the basis of experimental data by the reaction of imidazolium halide with palladium–aryl intermediate leading to *N*-heterocyclic carbene complex of lower catalytic activity. Decomposition of palladium–aryl intermediates with formation of phosphonium salts in the presence of imidazolium halide was also observed. In both above mentioned cases a key intermediate in C–C bond forming reactions, that is palladium–aryl halide complex, is eliminated from the reaction mixture causing to decrease of the final product yield.

An article presents a state of knowledge in the field of ionic liquids application in catalysis and formulates expectations for future designing of catalytically active and environmentally friendly palladium based systems for C–C bond forming reactions.

Keywords: green chemistry, palladium, C–C cross coupling, Heck, Suzuki, Sonogashira, carbonylation, *N*-heterocyclic carbenes, ionic liquids

Słowa kluczowe: zielona chemia, pallad. reakcje tworzenia wiązań C–C, reakcja Hecka, reakcja Suzuki, reakcja Sonogashiry, karbonylacja, karbeny *N*-heterocykliczne, ciecze jonowe

WSTĘP

Pojęcie „zielona chemia” zostało użyte po raz pierwszy przez P. Anastasa w *Programie Agencji Ochrony Środowiska USA (EPA)* jako określenie nowego podejścia do zagadnień ochrony środowiska i nowego sposobu widzenia roli chemii [1]. Zasady zielonej chemii, sformułowane przez P. Anastasa i J. Warnera [2] i uzupełnione przez N. Wintertona [3] w trosce o zachowanie zrównoważonego rozwoju, zwracają uwagę na konieczność projektowania przemysłowych procesów chemicznych tak, aby były one jak najmniej uciążliwe dla środowiska. W obszarze zainteresowań zielonej chemii znajduje się cały proces technologiczny, zaczynając od wyboru surowców, w miarę możliwości nietoksycznych, poprzez media reakcyjne (np. rozpuszczalniki, media grzewcze), do produktów finalnych i ewentualnych odpadów. Na każdym etapie projektowanego procesu technologicznego należy analizować wszelkie możliwe zagrożenia, aby im skutecznie zapobiegać lub minimalizować szkodliwe skutki. Myślenie o reakcjach chemicznych w kategoriach zielonej chemii jest bardzo inspirujące i skłania nie tylko do projektowania nowych procesów, ale także do modyfikacji już znanych procesów i reakcji chemicznych oraz eliminacji z nich toksycznych i szkodliwych związków (substratów, rozpuszczalników). Widocznym skutkiem myślenia kategoriami zielonej chemii jest wykorzystanie w reakcjach chemicznych energii ultradźwięków i mikrofal a także poszukiwanie nietoksycznych rozpuszczalników lub nawet całkowita ich eliminacja z reakcji chemicznej. Obszerne omówienie zasad zielonej chemii zostało przedstawione w języku polskim w monografiach [4, 5] i w artykule przeglądowym [6].

Szczególną rolę w zielonej chemii odgrywają katalizatory i procesy katalityczne, które są czasem nazywane jej filarem, a nawet fundamentem. W tym artykule dyskutowane są zagadnienia i problemy dotyczące tylko reakcji wybranych spośród wielu znanych procesów katalizowanych przez związki metali przejściowych.

Zastosowanie katalizatorów zazwyczaj umożliwia znaczną oszczędność energii, ponieważ procesy katalityczne na ogół przebiegają w łagodniejszych warunkach, w porównaniu z procesami niekatalizowanymi. Bardzo często katalizatory umożliwiają uzyskanie pożądanego produktu z wysoką wydajnością i selektywnością, co sprzyja realizacji zasady oszczędności atomów i otrzymaniu maksymalnej ilości produktów przy minimalnej ilości odpadów. Niezwykle ważnym obszarem zastosowań katalizatorów metaloorganicznych, związanym m.in. z przemysłem farmaceutycznym, jest synteza asymetryczna, dzięki której otrzymuje się określony izomer optyczny związku. Jest to bardzo ważne, ponieważ najczęściej aktywność biologiczna izomerów optycznych tego samego związku znacznie się różni i zwykle tylko jeden izomer ma działanie farmakologiczne.

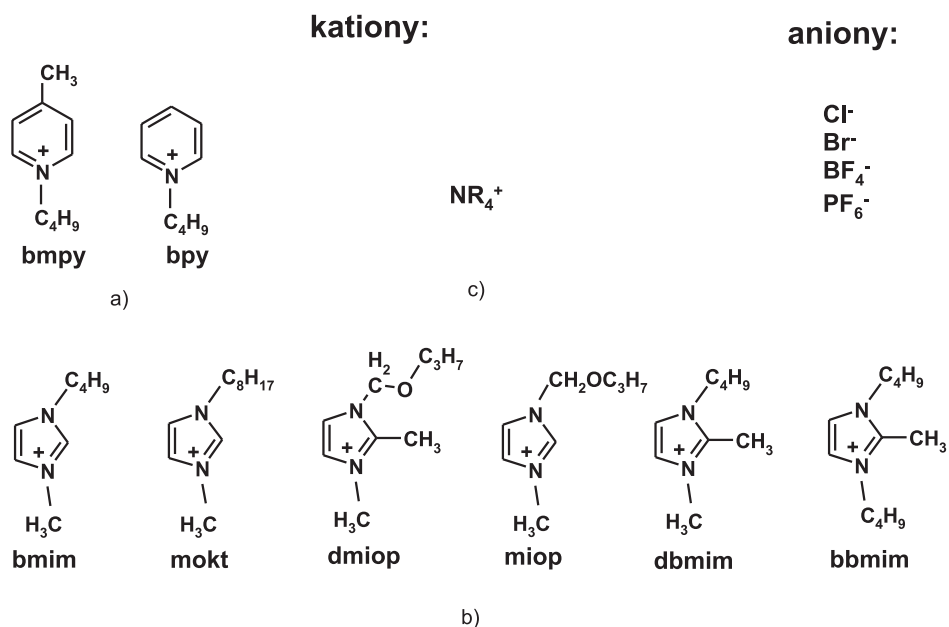
Prowadzenie procesu katalitycznego w przyjaznym dla środowiska rozpuszczalniku pozwala na dalsze zmniejszenie jego uciążliwości i spełnienie kolejnych reguł zielonej chemii. W tej strategii doskonale mieści się rezygnacja z lotnych organicznych rozpuszczalników (ang. *volatile organic compounds*, VOC) na rzecz wody

lub cieczy jonowych. Stosowanie rozpuszczalników organicznych powoduje zanieczyszczenie atmosfery, do której związki te, jako lotne, mogą się przedostawać, oraz – w mniejszym stopniu – zanieczyszczenie wód. Niewątpliwie najbardziej ekologicznym i najbardziej zalecanym rozpuszczalnikiem jest woda, jednak prowadzenie reakcji organicznych katalizowanych związkami metali w wodzie nie jest proste [7–10]. Reagenty organiczne przeważnie nie rozpuszczają się w wodzie, podobnie jak katalizatory metaloorganiczne, które dodatkowo są często w obecności wody nietrwałe. Trudności te można częściowo ominąć stosując środki powierzchniowo czynne i katalizatory przeniesienia fazowego ułatwiające mieszanie reagentów. Stosuje się także rozpuszczalne w wodzie ligandy modyfikujące sferę koordynacyjną jonów metali, najczęściej funkcjonalizowane fosfiny [9, 10], których wytworzenie jest dość skomplikowane i kosztowne. Ponadto stosowanie fosfin zwiększa zagrożenie związane z możliwością ich przedostania się do środowiska. Dlatego tam, gdzie to możliwe, preferowane są układy katalityczne, które nie zawierają ligandów fosforowych.

Ostatnio bardzo intensywnie badane są ciecze jonowe, jako nowe „zielone” rozpuszczalniki [11–18]. Zainteresowanie tymi związkami wyraźnie rośnie, a prowadzone badania zmierzają między innymi w kierunku ich zastosowania jako środowiska reakcji chemicznych, także w procesach katalitycznych a nawet w przemyśle [11–18]. Przedmiotem badań były także inne właściwości cieczy jonowych, np. bakteriobójcze [19] i antyelektrostatyczne [20].

1. CIECZE JONOWE JAKO ŚRODOWISKO REAKCJI KATALITYCZNYCH

Pierwszy związek o właściwościach cieczy jonowej, $[\text{HNEt}_3]\text{NO}_3$, o temperaturze topnienia 12°C , został otrzymany w roku 1914 [21], jednak dopiero w ostatnich latach intensywnie prace badawcze doprowadziły do otrzymania wielu soli, głównie pirydyniowych i imidazoliowych, które reprezentują najbardziej znaną grupę cieczy jonowych o temperaturach topnienia poniżej 100°C (Schemat 1). Szacuje się, że związków typu cieczy jonowych może być nawet 10^{18} , a ich właściwości, w tym także temperatury topnienia, mogą być zmieniane w szerokim zakresie poprzez modyfikację anionów i podstawników w kationach. Niestety, nie istnieje prosta korelacja między strukturą cieczy jonowej a jej temperaturą topnienia, co utrudnia projektowanie cieczy o oczekiwanych właściwościach [11–18].



Schemat 1. Ciecze jonowe: a) sole pirydyniowe, b) sole imidazoliowe, c) sole tetraalkiloamoniowe

Najważniejsze cechy, które zdecydowały o zainteresowaniu cieczami jonowymi jako środowiskiem reakcji katalitycznych, to:

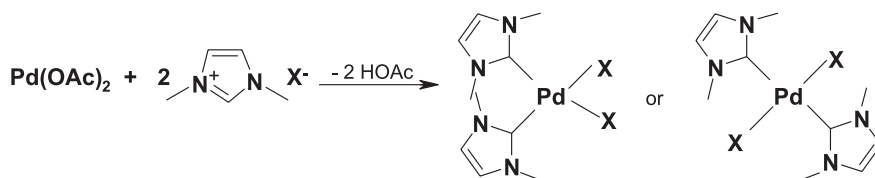
- duża trwałość termiczna w zakresie ponad 200°,
- znikoma prężność par,
- dobre właściwości rozpuszczania związków organicznych, nieorganicznych i metaloorganicznych,
- zdolność rozpuszczania wielu gazów (w tym H₂, O₂, CO),
- zmienna polarność i lipofilowość w zależności od kationu i anionu,
- możliwość stosowania w układach dwufazowych (rozpuszczalnik organiczny/ciecz jonowa lub woda/ciecz jonowa).

Warto podkreślić możliwość konstruowania układów dwufazowych, w których jedną fazę stanowią reagenty organiczne, a drugą ciecz jonowa z rozpuszczonym w niej katalizatorem. Jeżeli substraty i produkty organiczne mieszają się z cieczą jonową, to podczas reakcji katalitycznej układ może być jednofazowy, co sprzyja efektywności procesu katalitycznego. Po reakcji fazę organiczną można ekstrahować rozdzielając w ten sposób produkty od katalizatora pozostającego w cieczy jonowej. Zaletą takiej procedury jest możliwość wielokrotnego użycia katalizatora, a także otrzymanie produktów organicznych praktycznie nie zawierających zanieczyszczeń w postaci związków metali. Ekstrakcję prowadzi się przy użyciu rozpuszczalników organicznych lub nadkrytycznego CO₂. Ta druga procedura, chociaż kosztowna i technologicznie bardziej skomplikowana wydaje się bardzo obiecująca i możliwa do zastosowania w szerszym zakresie [22].

W odróżnieniu od wielu rozpuszczalników organicznych, ciecze jonowe w układach katalitycznych nie są obojętnymi składnikami mieszanin reakcyjnych i mogą reagować z katalizatorami metaloorganicznymi tworząc nowe związki o zmienionej reaktywności. Przy rozpatrywaniu właściwości cieczy jonowych, jako rozpuszczalników i potencjalnych ligandów modyfikujących, trzeba wziąć pod uwagę przynajmniej dwa parametry:

- zdolności koordynacyjne cieczy jonowej (zależne od rodzaju kationu i anionu) oraz
- szczególną zdolność imidazoliowych cieczy jonowych do tworzenia z metalami przejściowymi kompleksów z karbenami *N*-heterocyklicznymi generowanymi przez zdeprotonowane pierścienie imidazoliowe.

Kompleksy karbenowe (kompleksy z karbenami *N*-heterocyklicznymi) mogą powstawać w reakcji kompleksu metalu z halogenkiem imidazoliowym [23, 24]. Szczególnie łatwo proces taki zachodzi, jeśli jeden z ligandów skoordynowanych do metalu ulega łatwo protonacji. Reakcja tworzenia kompleksu karbenowego polega wtedy na odszczepieniu protonu w pozycji C2 i utworzeniu wiązania M-C2. Przykładem takiej reakcji jest reakcja $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ z $[\text{bmim}]\text{I}$, której produktem jest $\text{Pd}(\text{bmim-y})_2\text{I}_2$ [25].



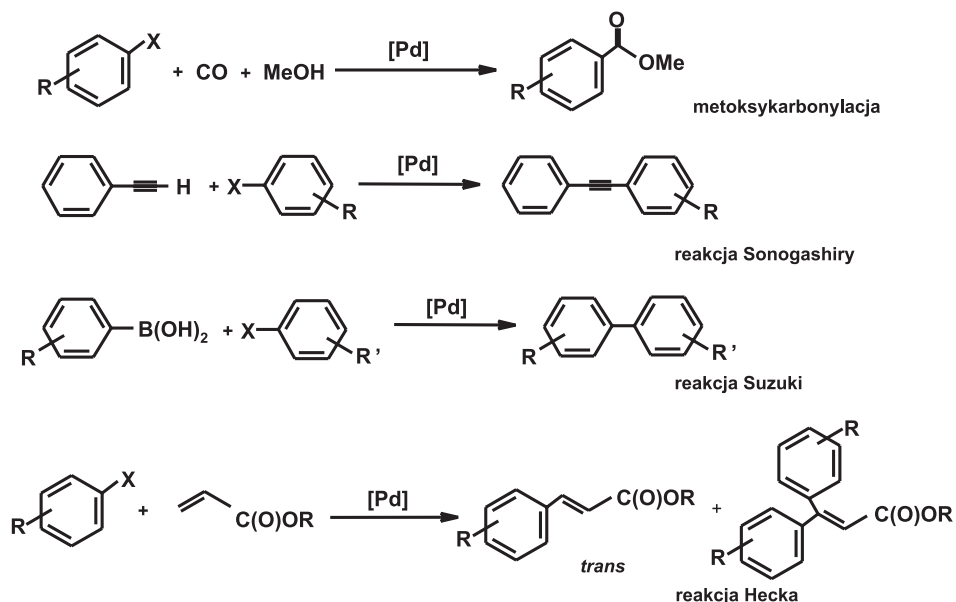
Schemat 2. Reakcja syntezy kompleksów karbenowych Pd(II)

Kompleksy karbenowe palladu znalazły zastosowanie jako katalizatory wielu reakcji organicznych, takich jak hydrosililowanie alkenów, alkinów i ketonów, uwodornienie i hydroformylacja alkenów, reakcje Hecka, Suzuki oraz metateza alkenów [28, 29].

2. ZASTOSOWANIE CIECZY JONOWYCH JAKO ŚRODOWISKA REAKCJI W SYNTEZACH OPARTYCH NA TWORZENIU NOWYCH WIĄZAŃ C-C

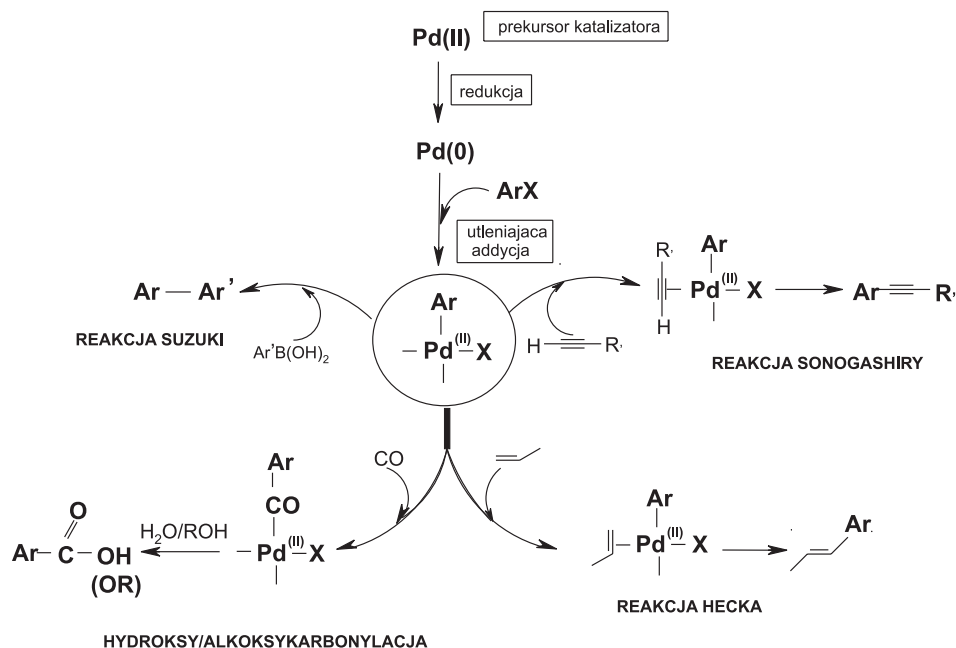
Współczesna synteza organiczna dysponuje szeregiem reakcji, które prowadzą do otrzymania nowych wiązań C-C. Należą do nich takie reakcje, jak alkoksycarbonylacja, reakcja Sonogashiry, Suzuki oraz reakcja Hecka, które są często wykorzystywane do syntezy półproduktów dla przemysłu farmaceutycznego. Są to reakcje katalizowane przeważnie kompleksami palladu, przy czym jako prekursorzy sto-

sowane są zarówno kompleksy Pd(II), jak i związki Pd(0), w tym także koloidalny Pd(0). We wszystkich wymienionych reakcjach substratem jest halogenek arylowy, a produktami odpowiednio estry (alkoksykarbonylacja), difenyloacetyleny (reakcja Sonogashiry), bifenyle (reakcja Suzuki) i estry kwasu cynamonowego lub fenylocynamonowego (reakcja Hecka) (Schemat 3). Zastosowanie cieczy jonowych jako środowiska tych reakcji umożliwia otrzymanie czystych produktów organicznych praktycznie bez śladów palladu.



Schemat 3. Reakcje tworzenia wiązań C–C katalizowane związkami palladu

Katalizowane związkami palladu reakcje tworzenia nowych wiązań C–C w procesach, w których substratem jest halogenek arylowy, bieżą według nieco różnych mechanizmów, jednak pierwszy etap tych reakcji jest identyczny i polega na aktywacji substratu w procesie utleniającego przyłączenia [30]. W tym procesie Pd(0) w postaci kompleksu monomolekularnego lub koloidalnego Pd(0) reaguje z halogenkiem arylowym, co prowadzi do utworzenia arylowego kompleksu Pd(II) (Schemat 4).

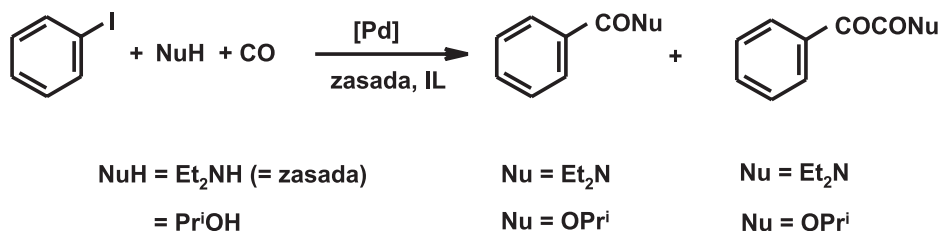


Schemat 4. Mechanizmy reakcji tworzenia wiązań C-C katalizowanych związkami palladu

Ten kompleks reaguje z drugim substratem reakcji, np. alkenem, alkinem lub CO, tworząc poprzez kolejne etapy reakcji produkt końcowy.

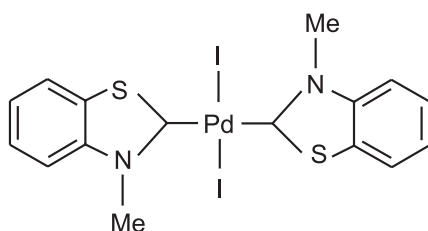
2.1. REAKCJA KARBONYLACJI HALOGENKÓW ARYLOWYCH

Pierwsza praca dotycząca karbonylacji halogenków arylowych w cieczach jonowych została opublikowana w 2001 roku [31]. Przedstawiono w niej wyniki pojedynczej i podwójnej alkoksy- i aminokarbonylacji bromobenzenu i jodobenzenu katalizowanej przez Pd(OAc)₂ z czterokrotnym nadmiarem PPh₃ w [bmim]BF₄ i [bmim]PF₆ (Schemat 5). Zaobserwowano, że w porównaniu do reakcji prowadzonych w alkoholach (MeOH, EtOH), reakcje w cieczach jonowych biegły z wyższą wydajnością, jednak w kolejnych cyklach wydajność estru obniżała się. Gdy zwiększono stężenie PPh₃ do 20 w stosunku do palladu, wydajność estru zarówno w pierwszym, jak i w kolejnych czterech cyklach wzrosła i wynosiła 99% w pierwszej reakcji i 74–78% w czwartej.



Schemat 5. Reakcje alkoksy- i amidokarbonylacji jodobenzenu

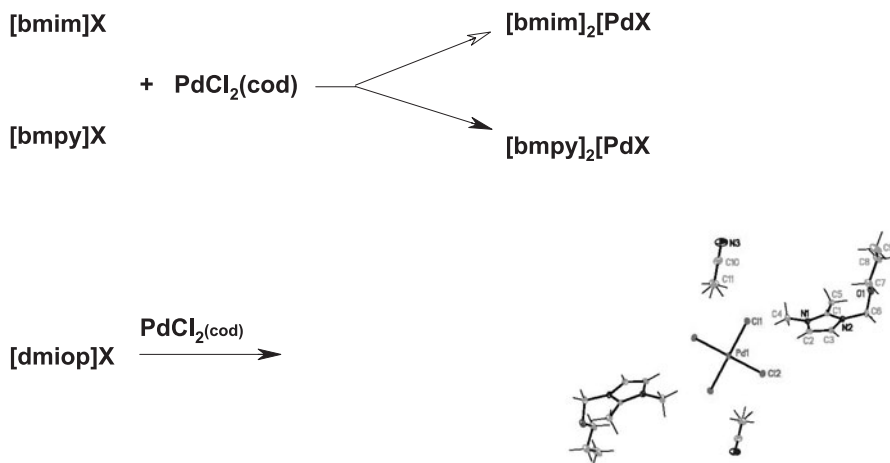
W 2002 roku opisano reakcję butoksykarbonylacji 4-bromoacetofenonu katalizowaną przez karbenowy kompleks palladu(II) z ligandem benzotiazolowym w środowisku cieczy jonowych ($[\text{bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{bmim}]\text{Cl}$, $[\text{bmim}]\text{Br}$, Aliquat[®] (chlorek trikaprylometyloamoniowy) lub soli amoniowej $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$) (Schemat 6) [32]. Najwyższą wydajność estru (78%) otrzymano w obecności bromku tetrabutylamoniowego ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$), natomiast w solach imidazoliowych wydajność reakcji wynosiła najwyżej 16%. Także tosyłan *N*-butylopirydyniowy okazał się nieodpowiednim rozpuszczalnikiem, ponieważ otrzymano w nim < 5% produktu.



Schemat 6. Kompleks Pd(II) z ligandem karbenowym, pochodną benzotiazolu

Stwierdzono, że $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ z 20-krotnym nadmiarem PPh_3 katalizował hydroksykarbonylację jodobenzenu, bromobenzenu oraz pochodnych chlorku benzylu w środowisku rozpuszczalników organicznych lub cieczy jonowych $[\text{bmim}]\text{PF}_6$, $[\text{bmim}]\text{BF}_4$, Aliquat 336[®] ($[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}_3\text{N})\text{Cl}]$) [32]. W porównaniu do procesów prowadzonych w standardowych rozpuszczalnikach takich jak benzen, dichlorometan, THF, DMF, zastosowanie cieczy jonowych powodowało wzrost wydajności kwasu benzoowego do 83% w $[\text{bmim}]\text{PF}_6$, natomiast w $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ i Aliquat 336[®] wydajność wynosiła odpowiednio 55 i 50%. Wykorzystując fakt, że $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ nie miesza się z wodą, opracowano sposób oddzielenia produktów reakcji od katalizatora poprzez ekstrakcję wodą kwasu benzoowego, jodowodoru aminy i aminy, a katalizator znajdujący się w cieczy jonowej użyto do następnych reakcji. W pięciu kolejnych cyklach zanotowano jedynie niewielki spadek wydajności. Ten sam układ katalityczny w $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ z NaOH , jako zasadą, zastosowano do hydroksykarbonylacji pochodnych chlorków benzylowych otrzymując z dobrą wydajnością pochodne kwasu fenylloctowego [33].

Reakcję metoksykarbonylacji jodobenzenu, której produktem jest benzoesan metylu, prowadzono w cieczach jonowych stosując jako prekursor kompleks Pd(II)–PdCl₂(*cod*) [34]. Kompleks ten reaguje z cieczami jonowymi typu halogenków imidazoliowych lub pirydyniowych, a produktami tych reakcji są anionowe kompleksy typu [kation]₂[PdX₄] (Schemat 7) [34].

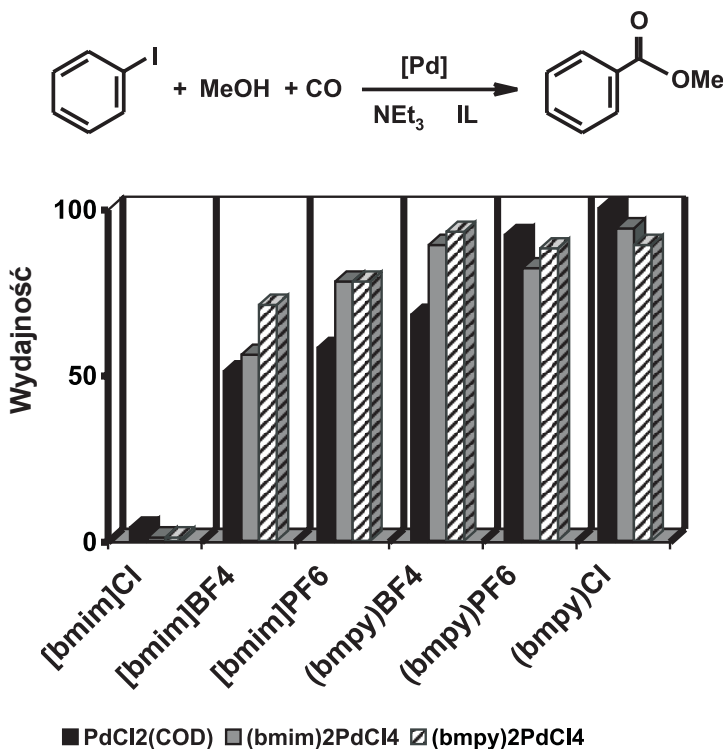


Schemat 7. Reakcje syntezy kompleksów Pd(II) typu [IL]₂[PdX₄]

Związki te wydzielono, a dla niektórych wyznaczono struktury krystaliczne, które potwierdziły obecność płasko kwadratowych anionów [PdX₄]²⁻ oddziałujących z kationami imidazoliowymi lub pirydyniowymi (Schemat 7).

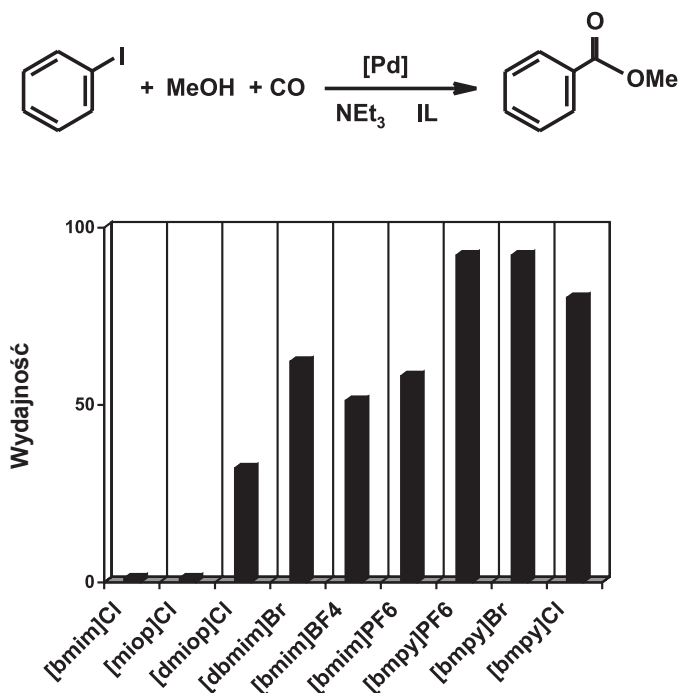
Kompleksy te są również aktywne w reakcji metoksykarbonylacji jodobenzenu, a ich aktywność okazała się podobna do aktywności PdCl₂(*cod*) w tych samych warunkach (Schemat 8) [34].

To sugerowało, że związki te ulegają w warunkach reakcji katalitycznej podobnym przemianom do form katalitycznie aktywnych, którymi mogły być związki Pd(0) lub, co bardziej prawdopodobne, koloidalny Pd(0) w postaci nanocząstek. Dla wszystkich użytych prekursorów zaobserwowano podobną zależność wydajności reakcji metoksykarbonylacji od struktury użytej cieczy jonowej. Halogenki imidazoliowe działały wyraźnie inhibująco i dla wszystkich prekursorów wydajność reakcji prowadzonych w [bmim]Cl nie przekraczała 5% (Schemat 8).



Schemat 8. Metoksykarbonylacja jodobenzenu w różnych cieczach jonowych

Analogiczne cieczy jonowe, ale z anionami BF_4^- lub PF_6^- , pozwalały uzyskać 70–80% produktu, natomiast najlepiej reakcja biegła w solach pirydyniowych, niezależnie od anionu znajdującego się w tej soli. Warto podkreślić, że halogenki pirydyniowe w odróżnieniu od imidazoliowych, stanowią bardzo dobre środowisko dla reakcji metoksykarbonylacji [34]. Oznacza to, że same jony chlorkowe nie powodują efektu inhibującego, ale dopiero w połączeniu z kationem imidazoliowym efekt taki pojawia się. Okazało się, że inhibujący wpływ chlorków imidazoliowych można znacznie zmniejszyć wprowadzając podstawnik alkilowy przy węglu C2 pierścienia imidazoliowego. W reakcji metoksykarbonylacji prowadzonej w $[\text{dmiop}]\text{Cl}$ i $[\text{dbmim}]\text{Br}$ otrzymano odpowiednio 47 i 58% estru, a więc wyraźnie więcej niż w analogicznych cieczach z protonem przy węglu C2 – $[\text{bmim}]\text{Cl}$ i $[\text{miop}]\text{Cl}$ (Schemat 9).

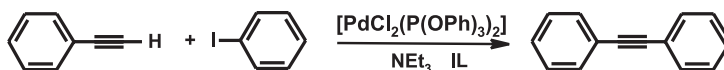


Schemat 9. Metoksykarbonylacja jodobenzenu w cieczach jonowych katalizowana przez PdCl₂(cod)

Reakcje metoksykarbonylacji jodobenzenu w cieczach jonowych [bmim]X i [bmpy]X (X = Cl, BF₄, PF₆) lub w środowisku stopionych soli amoniowych [R₄N]X (R = ⁿBu, Et, Me; X = Cl, Br, I) przy zastosowaniu jako katalizatora koloidalnego Pd(0) otrzymanego przez redukcję [Pd(η^3 -allyl)₂Cl]₂ za pomocą Vcp₂ i stabilizowanego PVP (PVP = poliwinylpirolidon), wykonane zostały dla porównania [35]. Podobnie jak dla wcześniej omawianych prekursorów, wydajność reakcji w cieczach jonowych zależała wyraźnie od ich struktury, przy czym sole pirydyniowe były znacznie lepsze niż sole imidazoliowe. Zwiększanie stężenia metanolu w mieszaninie reakcyjnej powodowało spadek wydajności reakcji od ok. 60% przy [MeOH] : [bmpy] = 2,8 do 2% przy [MeOH] : [bmpy] = 4,1. Przy optymalnym stężeniu metanolu wydajność metoksykarbonylacji katalizowanej przez koloidalny Pd(0) malała w szeregu: [ⁿBu₄N]Br > [ⁿBu₄N]I > [ⁿBu₄N]Cl > [bmpy]PF₆ > [Et₄N]Br > [bmpy]Cl > [bmpy]BF₄ >> [Et₄N]Cl > [bmim]PF₆ > [bmim]BF₄ > [bmim]Cl. Reakcje w solach tetrabutylamoniowych przebiegały z wyższą wydajnością, jednak w kolejnych reakcjach z tym samym (odzyskanym) katalizatorem wydajność szybko obniżała się. Inaczej było jeśli środowiskiem reakcji był [bmpy]BF₄, gdzie katalizator użyto z powodzeniem wielokrotnie [35] obserwując tylko niewielki spadek aktywności.

2.2. REAKCJA SONOGASHIRY

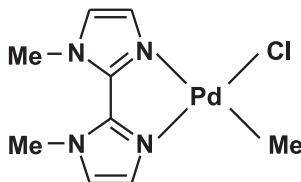
Inhibujący wpływ halogenków imidazoliowych był widoczny nie tylko w reakcji metoksykarbonylacji jodobenzenu, ale także w reakcji jodobenzenu z fenyloacetylenem (reakcja Sonogashiry). W tej reakcji, prowadzonej w solach imidazoliowych $[bmim]PF_6$, i $[mokt]PF_6$ i katalizowanej przez $PdCl_2[P(OPh)_3]_2$, otrzymano 83–100% wydajności, natomiast w $[mokt]Cl$ reakcja nie zachodziła wcale (Schemat 10) [36].



IL	% [Pd]	Wydajność %
$[bmim]PF_6$	1	83
$[bmim]PF_6$	2	100
$[mokt]Cl$	1	0
$[mokt]PF_6$	2	100

Schemat 10. Reakcja Sonogashiry w cieczach jonowych

Katalizator bez ligandów fosforowych, kompleks Pd(II) z ligandem *bis*-imidazolowym, (*bisimidazole*)PdCl(Me) (Schemat 11), katalizował reakcję Sonogashiry sprzężenia jodobenzenu i innych jodoarenów z fenyloacetylenem w $[bmim]PF_6$ w 120°C bez ko-katalizatora miedziowego i bez dodatku liganda fosforowego (Schemat 11) [37].

Schemat 11. Kompleks *bis*-imidazolowy Pd(II)

Przebieg reakcji wyraźnie zależał od rodzaju użytej zasady (np. Et_3N , iPr_2NH , piperodyna, K_2CO_3 , Cs_2CO_3) i najwyższe wydajności produktów (difenylacetylenów) otrzymano stosując aminy. Przyczyną nieefektywnego działania soli nieorganicznych mogła być ich słaba rozpuszczalność w środowisku reakcji. Wykazano

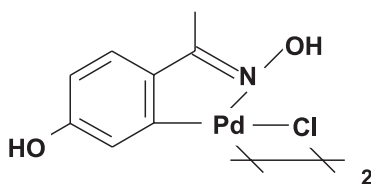
także, że zastosowanie piperydyny jako zasady umożliwia przeprowadzenie kilku kolejnych reakcji z tym samym katalizatorem rozpuszczonym w cieczy jonowej, a wydajność reakcji tylko nieznacznie spadała.

PdCl_2 został użyty jako prekursor katalizatora reakcji Sonogashiry z substratami jodoarenowymi w imidazoliowych cieczach jonowych z anionami Cl , Br , BF_4 , PF_6 , ClO_4 , w warunkach aktywacji ultradźwiękami o częstotliwości 50 kHz, w temperaturze 30°C [38]. Uzyskano wysokie wydajności difenyloacetylenów (85–93%), niezależnie od użytej cieczy jonowej i nie obserwowano inhibującego wpływu halogenków imidazoliowych. Przeprowadzono pięć kolejnych reakcji w tym samym układzie w cieczy jonowej, a wydajność zmniejszyła się niewiele, od 93% w pierwszym cyklu do 85% w piątym. Metodą TEM wykazano, że podczas reakcji PdCl_2 ulega redukcji do nanocząstek $\text{Pd}(0)$, które prawdopodobnie katalizują reakcję [38].

Klasyczny układ katalityczny, złożony z $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oraz PPh_3 i CuI , był zastosowany z dobrymi rezultatami w reakcji sprzęgania jodobenzenu z fenyloacetylenem w różnych imidazoliowych cieczach jonowych z anionami PF_6 i BF_4 w 80°C [39]. Wysokie wydajności difenyloacetyleny otrzymano także w kolejnych eksperymentach z tym samym katalizatorem po oddzieleniu produktów i wprowadzeniu nowej porcji substratów.

Szereg różnych kompleksów palladu, zarówno z ligandem fosforowym ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), jak i bez ligandów fosforowych ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$) zastosowano w reakcji sprzęgania jodobenzenu z fenyloacetylenem w $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ z $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ jako zasadą [40]. W kilku przypadkach wydajność reakcji w cieczy jonowej była wyższa niż w rozpuszczalnikach organicznych, np. w toluenie czy THF. Ciecz jonowa $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ okazała się także dobrym środowiskiem dla reakcji sprzężenia pochodnych jodobenzenu z fenyloacetylenem. Ponadto ze względu na to, że $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ nie miesza się z wodą, warstwę cieczy jonowej z rozpuszczonym w niej katalizatorem przemywano wodą przed kolejnym użyciem, co pozwoliło usunąć produkty uboczne (sole amoniowe) i uzyskać dobrą wydajność w następnych cyklach. Testy wielokrotnego powtarzania reakcji przeprowadzono w mikroreaktorze w procesie ciągłym [40].

Imidazoliowe ciecze jonowe nie są natomiast dobrymi rozpuszczalnikami w reakcjach Sonogashiry katalizowanych przez karbapalladacykliczny kompleks, pochodzący od oksymu 4-hydroksyacetofoenu (Schemat 12) [41].



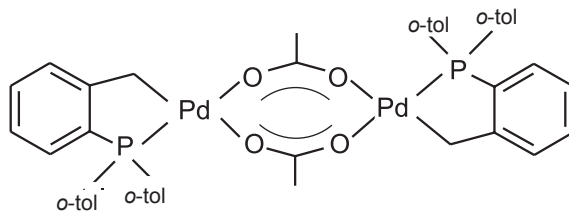
Schemat 12. Dimeryczny kompleks $\text{Pd}(\text{II})$ z ligandem – pochodną oksymu 4-hydroksyacetofoenu

W modelowej reakcji 4-jodo- lub 4-bromoacetofenonu z fenyloacetylenem w $[bmim]PF_6$ obserwowano rozkład prekursora do koloidu lub czerni palladowej, a wydajność reakcji wyniosła 57%. W $[bmim]Cl$ prekursor katalizatora nie tworzył koloidalnych nanocząstek Pd(0) ale połączenia jonowe z anionem $PdCl_4^{2-}$, a wydajność reakcji była znacznie niższa, ok. 6%. Lepsze wyniki (38–52%) uzyskano stosując sól imidazoliową podstawioną przy węglu C2 ($[dbmim]PF_6$), w której prekursor katalizatora był trwały. W konkluzji Autorzy zauważyli, że reakcje prekursora z cieczami jonowymi są niekorzystne dla procesu katalitycznego [41].

2.3. REAKCJA HECKA

Pierwszy przykład relacjonujący dobre wyniki reakcji Hecka bromobenzenu z akrylanem butylu w cieczach jonowych typu soli tetraalkiloamoniowych lub fosfoniowych ($Bu_3PC_{16}H_{33}Br$) pochodzi z 1996 r. [43]. Stosując katalizator $PdCl_2(PPh_3)_2$ i Et_3N jako zasadę i ewentualny reduktor uzyskano wysokie wydajności *trans*-cynamonianu butylu, a użyte sole amoniowe i fosfoniowe spełniały rolę środowiska reakcji oraz działały stabilizująco na katalizator palladowy, nie dopuszczając do jego rozkładu.

Stopione bezwodne sole, głównie $[Bu_4N]Br$, okazały się świetnym środowiskiem dla przeprowadzenia reakcji Hecka, szczególnie mało reaktywnych chloroarenów (np. chlorobenzenu) katalizowanej przez palladacykl (*trans*-di(μ -acetato)-*bis*[*o*-(*di*-*o*-toluilo fosfino)benzyl]dipallad(II)) oraz inne związki palladu(II) (Schemat 13) i Pd(0) [43].



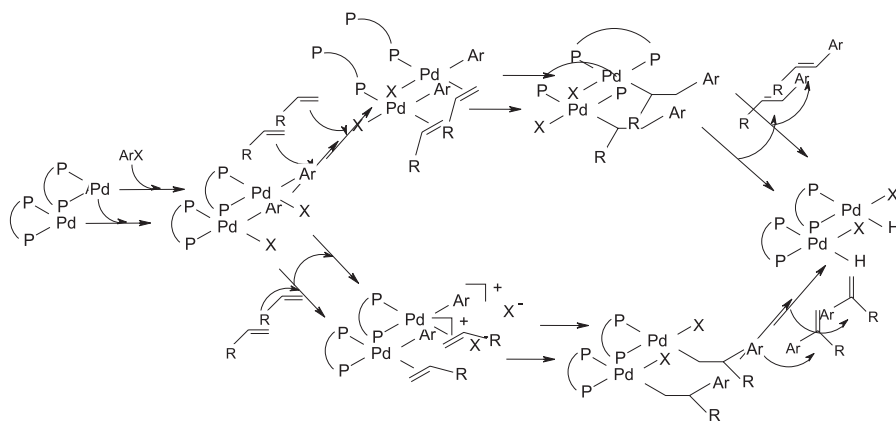
Schemat 13. Karbapalladacykliczny kompleks Pd(II)

W tej samej reakcji, sprzęgania chlorobenzenu ze styrenem, sole imidazoliowe okazały się mało przydatne, niezależnie od obecnego w nich anionu. Prekursory palladowe zawierające fosfiny jako ligandy dawały lepsze wyniki niż te bez fosfin w $[Bu_4N]Br$, chociaż niezły wynik, 20% wydajności stilbenu, uzyskano z samym $Pd(OAc)_2$ [43].

Warto zauważyć, że bardzo dobre wyniki w reakcji Hecka bromobenzenu z akrylanem butylu otrzymano stosując proste prekursory palladowe bez ligandów fosforowych, $PdCl_2$, $PdCl_2(PhCN)_2$, $Pd(OAc)_2$, w stopionym $[Bu_4N]Br$ [44]. Jeśli reakcję prowadzi się w nieobecności zasad, otrzymuje się wyłącznie cynamonian

butylu, przy czym wydajność reakcji zależy nieliniowo od stężenia prekursora. W obecności zasad fenylcyanoamionian butylu jest głównym produktem w większości układów, chociaż dobierając odpowiednio zasadę, można otrzymać mieszaninę obu produktów. Prawdopodobnie reakcje te są katalizowane przez nanocząstki Pd(0), które powstają w warunkach reakcji Hecka i są stabilizowane solą tetrabutylamoniową. Bardzo prawdopodobna jest także reakcja Pd(0) z bromobenzenem i z solą amoniową, która prowadzi do utworzenia rozpuszczalnych kompleksów Pd(II) typu $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{Ph})\text{Br}_3]$. W rezultacie w procesie katalitycznym może brać udział kilka różnych form aktywnych palladu [45].

W reakcjach Hecka, w których substratami są bogate elektronowo alkeny, takie jak etery winylowe, enamidy, allilotrimetylosilan, problemem jest uzyskanie wysokiej selektywności reakcji do jednego produktu α lub β . W oparciu o wyniki badań przeprowadzonych przez różnych Autorów [46–48] zaproponowano, że obojętny kompleks alkenowy Pd(P–P)(Ar)(X)(alken) jest formą pośrednią, prowadzącą do tworzenia głównie liniowego produktu (β -podstawionego alkenu), podczas gdy droga jonowa z udziałem kompleksu prowadzi do rozgałęzionego produktu α (Schemat 14).



Schemat 14. Mechanizm powstawania izomerycznych alkenów w reakcji Hecka katalizowanej kompleksem palladu

W konsekwencji oczekiwano, że zastosowanie cieczy jonowych będzie preferowało tworzenie raczej kationowego a nie obojętnego kompleksu alkenowego. Faktycznie $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ okazał się bardzo dobrym rozpuszczalnikiem, w którym otrzymano bardzo wysoką (> 99%) regioselektywność w reakcjach sprzęgania pochodnych bromobenzenu i jodobenzenu z eterami winylowymi. W tym samym układzie katalitycznym zawierającym $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ i difenylfosfinopropan (*dppp*) produkt α -arylacji otrzymano z selektywnością 99% w reakcji 1-bromonaftalenu z eterem butylowo-winylovym w $[\text{bmim}]\text{BF}_4$. Dla porównania warto zauważyć, że w rozpuszczalnikach organicznych otrzymywano zawsze mieszaninę α i β izomerów [49].

Do selektywnej syntezy produktów α arytacji nienasyconych alkoholi konieczna była modyfikacja układu katalitycznego polegająca na użyciu mieszaniny $[bmim]BF_4$ i DMSO. Pozwoliło to na uzyskanie z wysoką regioselektywnością produktów arytacji alkoholu allilowego oraz nienasyconych alkoholi o dłuższych łańcuchach węglowych ($CH_2=CH-(CH_2)_n-OH$) z różnymi pochodnymi bromobenzenu i bromonaftalenu [50].

W niektórych reakcjach Hecka bromek imidazoliowy ($[bmim]Br$) okazał się lepszym środowiskiem niż tetrafluoroboran ($[bmim]BF_4$). Przykładów takich reakcji jest raczej niewiele, a jednym z nich może być reakcja pochodnych bromobenzenu i jodobenzenu z akrylanami lub ze styrenem, prowadzona z $Pd(OAc)_2$ jako prekursorem [51]. Wyższe wydajności reakcji uzyskane w $[bmim]Br$ autorzy uzasadnili transformacją prekursora palladowego do kompleksu karbenowego, który zidentyfikowano w mieszaninie reakcyjnej a następnie wyizolowano. Interesujące, że kompleks karbenowy okazał się dobrym katalizatorem reakcji w $[bmim]Br$, gdzie otrzymano 64–94% produktów, natomiast w $[bmim]BF_4$ wydajność była znacznie niższa [51].

Karbenowy kompleks Pd(II) z ligandem benzotiazolowym był zastosowany jako prekursor katalizatorów reakcji Hecka bromków arylowych i aktywowanych chlorków arylowych z alkoholami allilowymi w $[bmim]Br$, jednak lepsze wyniki uzyskiwano prowadząc reakcje w $[Bu_4N]Br$. Także w reakcji 4-bromotoluenu z *trans*-etylocynamonianem wydajność reakcji (22%) była znacznie niższa niż w $[Bu_4N]Br$ [52]. Metodą TEM wykazano, że podczas reakcji kompleks ulega rozkładowi do nanocząstek Pd(0), które najprawdopodobniej katalizują reakcję Hecka [53].

Nanocząstki Pd(0) naniesione na matrycę chitosanową (chitosan jest naturalnym polimerem) katalizują reakcję Hecka bromobenzenu z akrylanem butylu w środowisku cieczy jonowej $[bmpy]BF_4$ z wydajnością 76% w ciągu 2,5 h [53]. Jeśli zamiast $[bmpy]BF_4$ użyto $[bmim]BF_4$ lub $[bmim]Br$ to nawet po 24 h otrzymywano produkt z wydajnością mniejszą niż 1%. Natomiast w bromku tetrabutylfosfonowym wydajność wynosiła 95%.

Koloidalny Pd(0), stabilizowany na PVP, zawierający nanocząstki o średnicy 19,8 nm, katalizuje reakcję jodobenzenu z akrylanem butylu w stopionym $[Bu_4N]Br$ [54]. Dobierając odpowiednio warunki reakcji poprzez zmianę temperatury, czasu lub rodzaju zasady (Et_3N , $NaHCO_3$, $HCOONa$) można w tej reakcji otrzymywać z wysoką wydajnością i selektywnie produkt monoarylowy (cynamonian butylu) lub diarylowy (fenylocynamonian butylu) [54].

Dobre wyniki w reakcji Hecka prowadzonej w cieczy jonowej uzyskano, stosując jako katalizator kompleks Pd(II) z ligandem *bis*-imidazolowym [55].

2.4. REAKCJA SUZUKI

Katalizatorami syntezy związków bifenylowych w reakcji Suzuki, podobnie jak innych reakcji z udziałem halogenków arylowych, mogą być zarówno kompleksy

palladu z ligandami fosforowymi, jak i kompleksy nie zawierające fosfin, a także koloidalny Pd(0). W zależności od struktury katalizatora i warunków prowadzenia reakcji układy katalityczne różnią się aktywnością względem wiązań C-X, przy czym najaktywniejsze mogą być stosowane do reakcji chlorobenzenu i jego pochodnych jako substratów.

Różne prekursorzy palladowe zawierające skoordynowaną fosfinę PPh₃ lub z dodatkiem wolnej fosfiny zastosowano w reakcji Suzuki bromobenzenu w 110°C w różnych cieczach jonowych [56]. Reakcja wymagała inicjowania, które polegało na ogrzewaniu prekursora katalizatora przez 1 h w obecności bromobenzenu przed wprowadzeniem drugiego substratu, kwasu boronowego. Uzyskane wyniki pozwoliły rozróżnić dwa rodzaje cieczy jonowych. W [bmim]BF₄ i [bbmim]BF₄ prekursor Pd(PPh₃)₄ rozpuszczał się w czasie ogrzewania i nie ulegał rozkładowi, natomiast w [dbmim]BF₄ i w [bmim]Cl reakcja nie była inicjowana, ponieważ nie tworzyła się katalitycznie aktywna forma kompleksu palladu. Ustalono, że aktywną formą katalizatora jest kompleks karbenowy [(PPh₃)₂Pd(im-y)X]⁺, a najwyższą wydajność reakcji (68,2%) otrzymano w środowisku [bmim]BF₄ [56].

Tworzenie kompleksu karbenowego [Pd(bbim-y)₂]-2BF₄ zaproponowano także w układzie katalitycznym z Pd(OAc)₂ jako prekursorem zastosowanym do reakcji Suzuki halogenobenzenu w mieszaninie [bbim]BF₄/MeOH w warunkach sonochemicznych [57].

W tych warunkach, w temperaturze 30°C, wydajność reakcji Suzuki wynosiła 95% dla pochodnych jodobenzenu i ok. 50% dla pochodnych chlorobenzenu.

Zsyntezowano 2,2'-bisimidazoliowe cieczki jonowe i zastosowano je jako środowisko reakcji Suzuki podstawionych bromobenzenu w 100°C z PdCl₂ jako prekursorem [58]. Katalizator rozpuszczony w tej cieczy jonowej użyto 14 razy w kolejnych reakcjach Suzuki z różnymi substratami, uzyskując w każdej reakcji wydajność równą 82–90%. Po każdej reakcji oddzielano produkty organiczne od warstwy cieczy jonowej zawierającej rozpuszczony w niej katalizator, wprowadzano nowe substraty i prowadzono kolejną reakcję. Wysoka wydajność, otrzymana we wszystkich 14 reakcjach, świadczy o trwałym związaniu i stabilizacji katalizatora przez ciecz jonową [58]. Można przypuszczać, że katalizator nie jest wymywany z cieczy jonowej podczas ekstrakcji produktów reakcji.

Karbapalladacykl, w którym ligandem chelatowym była pochodna oksymu 4-hydroksyacetofenonu, był aktywny w reakcji Suzuki chlorków arylowych w wodzie, jednak najlepsze wyniki uzyskano w glikolu polietylenowym (PEG) [41]. W cieczach jonowych, [bmim]PF₆ i [dbmim]PF₆ reakcja z tym katalizatorem nie zachodziła.

Przykładem nowej metodologii eksperymentalnej w reakcji Suzuki było przeprowadzenie reakcji w wodzie z dodatkiem [Bu₄N]Br, z zastosowaniem ogrzewania mikrofalowego. Katalizatorem tej reakcji był Pd/C. Podobne środowisko (H₂O/[R₄N]BF₄, gdzie R = grupa alkilowa), okazało się korzystne dla reakcji katalizowanej przez PdCl₂, przy czym reakcja biegła w układzie dwufazowym [59].

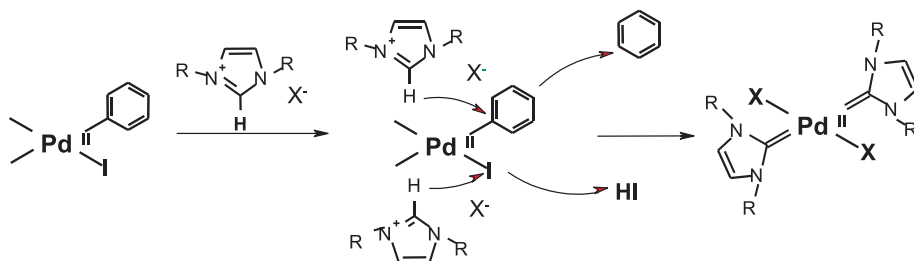
Koloid Pd(0) zsyntezowany przez ogrzewanie Pd(OAc)₂ rozpuszczonego w [Bu₄N]Br z nadmiarem [Bu₄N]OAc zastosowano jako prekursor katalizatora w reakcji Suzuki bromo- i chlorobenzenów [60]. Reakcje prowadzono w różnych solach tetraalkiloamonowych, uzyskując dobrą wydajność zarówno w pierwszej reakcji, jak i w kolejnych reakcjach z tym samym katalizatorem.

Interesujące wyniki otrzymano po wprowadzeniu imidazoli do układu katalitycznego z prekursorem PdCl₂(CH₃CN)₂ i cieczami jonowymi jako rozpuszczalnikami [61]. Najwyższe wydajności (85,3 i 83,4%) zanotowano w tych cieczach jonowych, które nie mogą tworzyć związków karbenowych, [dbmim] i [bumepy], natomiast w [bmim]Cl i [bmim]OSO₂CH₃ reakcja nie zaszła. Zauważono także, że reakcja prowadzona w [bmim]BF₄ jest inhibitowana przez wszystkie imidazole, które zawierają wiązania N–H. Niekorzystnie działa obecność podstawnika w pozycji C2 imidazolu, a najlepsze rezultaty (88,2%) uzyskano z 1-metyloimidazolem [61].

3. MECHANIZM INHIBUJĄCEGO DZIAŁANIA HALOGENKÓW IMIDAZOLIOWYCH [34]

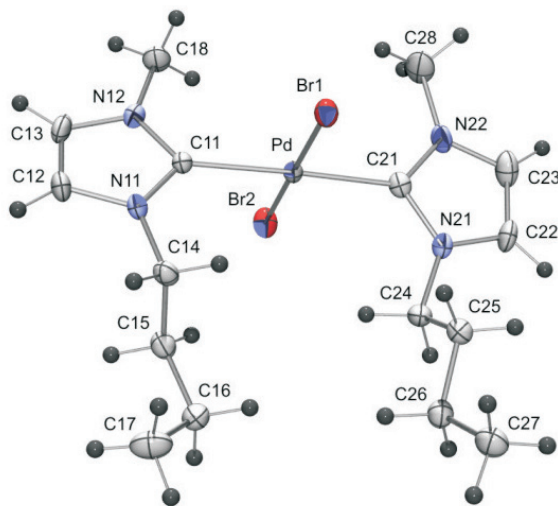
Przedstawione wyżej dane literaturowe pozwalają zauważyć, że stosunkowo rzadko dobre wyniki uzyskiwano w reakcjach katalitycznych prowadzonych w środowisku halogenków imidazoliowych. Znacznie więcej zastosowań znalazły sole imidazoliowe z anionami BF₄ lub PF₆. Szczególnie wyraźnie niekorzystny, inhibitujący wpływ chlorków imidazoliowych był widoczny w reakcji metoksykarbonylacji jodobenzenu dla wszystkich testowanych prekursorów, zarówno kompleksów Pd(II), jak i nanocząstek Pd(0) w formie koloidalnej.

Badania reakcji prekursorów palladowych z halogenkami imidazoliowymi pozwoliły zidentyfikować kompleksy anionowe, które tworzą się w mieszaninie reakcyjnej (Schemat 7). Jednak ich powstawanie nie wyjaśnia inhibitowania reakcji przez halogenki imidazoliowe, ponieważ w innych rozpuszczalnikach aktywność kompleksów anionowych jest wysoka i podobna do aktywności PdCl₂(*cod*). Podczas badań zauważono, że istotną funkcję pełni proton związany z węglem C2 pierścienia imidazoliowego. Chlorki imidazoliowe, w których do węgla C2 była związana grupa alkilowa, nie hamowały tak wyraźnie reakcji metoksykarbonylacji, a wydajność produktów wynosiła ok. 50%. Sugerowało to udział kompleksów karbenowych w mechanizmie inhibitowania reakcji katalitycznej, co znalazło potwierdzenie w badaniach spektroskopowych prowadzonych *in situ*. Na Schemacie 15 przedstawiony jest mechanizm, który opisuje procesy biegnące w układzie reakcyjnym i pozwala zrozumieć, na czym polega inhibitujące działanie chlorków imidazoliowych.



Schemat 15. Mechanizm reakcji kompleksu jodoarylowego Pd(II) z halogenkiem imidazoliowym – tworzenie kompleksu karbenowego

Najistotniejszym etapem tego mechanizmu jest reakcja halogenku imidazoliowego z kompleksem halogenoarylowym Pd(II), kluczowym kompleksem przejściowym w procesie metoksykarbonylacji i innych procesach tworzenia wiązania C–C. Reakcja z halogenkiem imidazoliowym prowadzi do rozkładu tego kompleksu i wydzielenia benzenu co zostało potwierdzone chromatograficznie, i jodowodoru. Rozkład najważniejszej formy przejściowej katalizatora, kompleksu arylowego, zamyka drogę do otrzymania produktów zarówno reakcji metoksykarbonylacji, jak i reakcji Sonogashiry oraz innych reakcji tworzenia wiązania C–C. Zgodnie ze Schematem 15 w reakcji kompleksu arylowego z halogenkiem imidazoliowym powstaje kompleks karbenowy palladu. Aby ocenić udział kompleksów karbenowych w reakcji katalitycznej, związki tego typu otrzymano oddzielnie w reakcji Pd(OAc)₂ z halogenkami imidazoliowymi (Schemat 16). Ustalono strukturę tych związków i zastosowano w reakcji metoksykarbonylacji jako prekursorzy katalizatora [62].

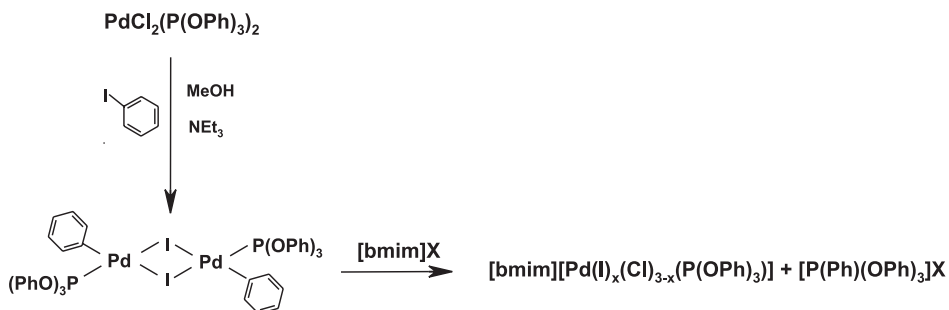


Schemat 16. Kompleks karbenowy Pd(II), PdBr₂(*bmim*-y)₂ [62]

We wszystkich testach ich aktywność katalityczna okazała się niższa od aktywności $\text{PdCl}_2(\text{cod})$.

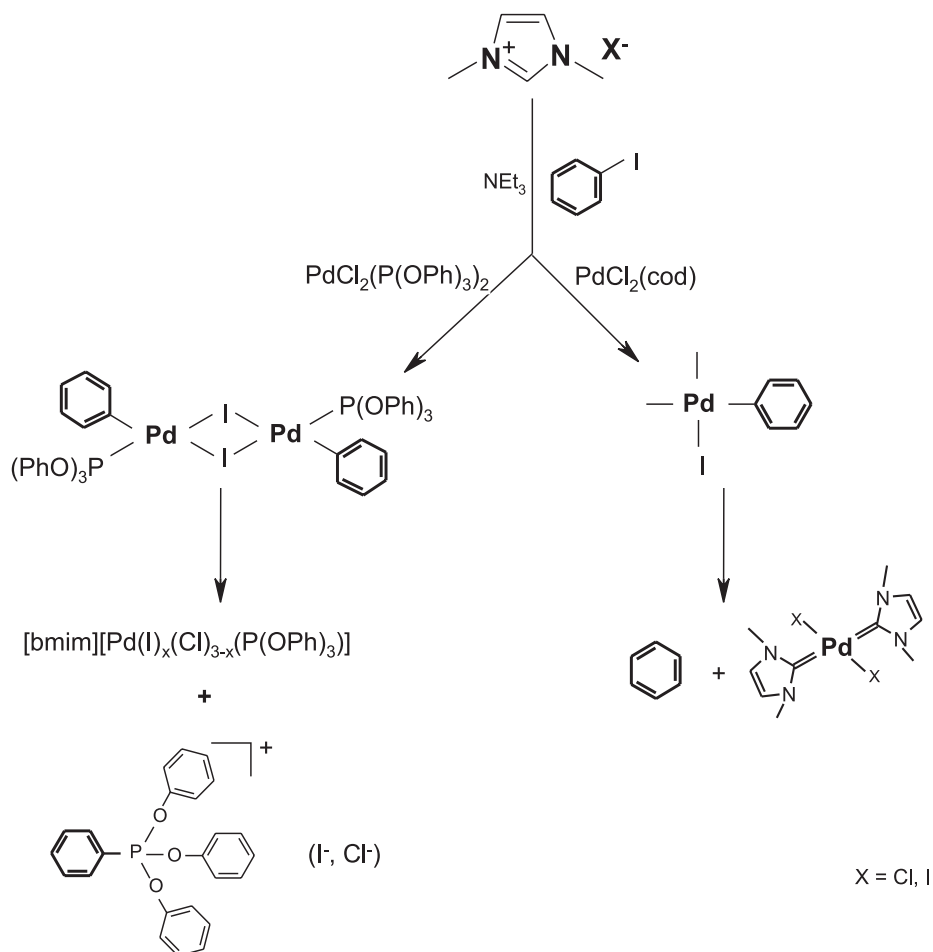
Można zatem podsumować, że na inhibitujący wpływ halogenków imidazoliowych składają się dwa efekty. Po pierwsze, przejściowy kompleks halogenoarylowy ulega rozkładowi i po drugie, pallad tworzy kompleks karbenowy, który jest słabszym katalizatorem reakcji metoksykarbonylacji (Schemat 15). Może to oznaczać, że kompleks karbenowy trudniej od innych prekursorów ulega transformacji do formy katalitycznie aktywnej.

Trochę inny jest mechanizm działania halogenków imidazoliowych w układzie katalitycznym zastosowanym do reakcji Sonogashiry, z kompleksem $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3]_2$ jako prekursorem. Kompleks jodoarylowy, produkt utleniającej addycji PhI do kompleksu $\text{Pd}(0)$ tworzącego się *in situ*, reaguje z $[\text{bmim}]\text{Cl}$ dając jako produkt sól fosfoniową $[\text{P}(\text{Ph})(\text{O}i\text{Pr})_3]\text{Cl}$. Pallad tworzy natomiast kompleks anionowy bez liganda arylowego w sferze koordynacyjnej, $[\text{bmim}][\text{Pd}(\text{I})_x(\text{Cl})_{3-x}(\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3)]$. Rozkład kompleksu arylowego i usunięcie liganda arylowego ze sfery koordynacyjnej palladu musi oznaczać dezaktywację układu katalitycznego (Schemat 17) [34].



Schemat 17. Reakcja dimerycznego kompleksu jodoarylowego $\text{Pd}(\text{II})$ z halogenkiem imidazoliowym

Na Schemacie 18 przedstawiony jest mechanizm inhibitującego działania halogenków imidazoliowych w obu wyżej dyskutowanych układach katalitycznych – zawierających ligand fosforowy i bez takiego liganda. W obu przypadkach halogenek imidazoliowy powoduje rozkład pośredniego kompleksu halogenoarylowego i eliminację liganda arylowego w postaci benzenu lub soli fosfoniowej z grupą arylową.



Schemat 18. Mechanizm inhibitwania reakcji tworzenia wiązań C-C przez halogenki imidazoliowe

PODSUMOWANIE

Przedstawione przykłady ilustrują możliwości zastosowania cieczy jonowych jako przyjaznych dla środowiska mediów do prowadzenia reakcji organicznych katalizowanych związkami palladu. W wielu przypadkach, zarówno w reakcji metoksykarbonylacji, jak i w reakcji Sonogashiry, uzyskano bardzo dobre wydajności produktów. Dzięki zastosowaniu cieczy jonowych produkty organiczne można było praktycznie całkowicie oddzielić od katalizatora. Jednak halogenki imidazoliowe okazały się najmniej przydatne do prowadzenia reakcji katalitycznych, ponieważ reagują one z kompleksami halogenoarylowymi powodując ich rozkład. Równocześnie halogenki imidazoliowe powodują przekształcenie katalizatora palladowego

w mniej aktywnej formie związku karbenowego. Kompleksy karbenowe palladu okazały się mało aktywne w reakcji metoksykarbonylacji, chociaż wiadomo, że są dobrymi katalizatorami np. reakcji Suzuki.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004–2007 jako projekt badawczy 3 T09A 11526

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.T. Anastas, *Green Chem.*, 2003, **5**, G29.
- [2] P.T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry. Theory and Practice*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1998.
- [3] N. Winterton, *Green Chem.*, 2001, **3**, G73.
- [4] B. Burczyk, *Zielona Chemia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- [5] T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Zaborski, *Zielona Chemia*, Agencja Reklamowo-Promocyjna Pretekst, Łódź, 2005.
- [6] B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 2002, **56**, 9.
- [7] C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic reactions in aqueous media*, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1997.
- [8] F. Joo, A. Katho, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **116**, 3.
- [9] B. Cornils, W.A. Herrmann, *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Wiley, Weinheim, 1998.
- [10] A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190–192**, 883.
- [11] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Clean Products and Processes I*, 1999, 223.
- [12] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **182**, 419.
- [13] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772.
- [14] R. Sheldon, *Chem. Comm.*, 2001, 2399.
- [15] J. Dupont, R.F. De Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667.
- [16] C.M. Gordon, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **222**, 101.
- [17] T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
- [18] J. Pernak, *Przem. Chem.*, 2000, **79(5)**, 150.
- [19] J. Pernak, K. Sobaszkiewicz, I. Mirska, *Green Chem.*, 2003, **5**, 52.
- [20] J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Późniak, *Ind. Ing. Chem. Res.*, 2001, **40**, 2379.
- [21] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1914, 1800.
- [22] M.F. Sellin, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Comm.*, 2001, 781.
- [23] W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **40**, 1290.
- [24] T. Weskamp, V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **600**, 12.
- [25] W.A. Herrmann, J. Fisher, G.R.J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2371.
- [26] G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15195.
- [27] M.S. Viciu, R.M. Kissling, F.D. Stevens, S.P. Nolan, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2229.
- [28] W.A. Herrmann, C. Kocher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2162.
- [29] K.J. Cavell, D.S. McGuiness, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 671.
- [30] A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2308.
- [31] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Green Chemistry*, 2001, **3**, 76.
- [32] V. Calo, P. Giannoccaro, A. Nacci, A. Monopoli, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **645**, 152.

- [33] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Topics in Catalysis*, 2004, **29**, 166.
- [34] W. Zawartka, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, T. Lis, Z. Ciunik, J. Pernak, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 1689.
- [35] W. Wojtków, A.M. Trzeciak, R. Choukroun, J.L. Pellegatta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **221**, 81.
- [36] V. Sans, A. M. Trzeciak, S. Luis, J. J. Ziółkowski, *Catal. Lett.*, 2006, 109, 37
- [37] S.B. Park, H. Alper, *Chem. Commun.*, 2004, 1.
- [38] A.R. Gholap, K. Venkatesen, R. Pasricha, T. Daniel, R. J. Lahoti, K.V. Srinivasen, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4869.
- [39] I. Klementova, B. Gotov, V. Gajda, S. Toma, *Monatshefte f. Chem.*, 2003, **134**, 545.
- [40] T. Fukuyama, M. Shinmen, S. Nihitani, M. Sato Ryu, *Org. Lett.*, 2002, **4(10)**, 1691.
- [41] A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9848.
- [42] D.E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett*, 1996, 1091.
- [43] V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6(6)**, 1017.
- [44] I. Pryjomska-Ray, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **257**, 3.
- [45] I. Pryjomska-Ray, A. Gniewek, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, W. Tylus, *Topics in Catal.*, 2006, **40**, 173.
- [46] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 7421.
- [47] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1417.
- [48] J. Mo, L. Xu, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 751.
- [49] L. Xu, W. Chen, J. Ross, J. Xiao, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 295.
- [50] J. Mo, L. Xu, J. Ruan, S. Liu, *Chem. Comm.*, 2006, 3591.
- [51] L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organomet.*, 2000, **19**, 1123.
- [52] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, M. Spinelli, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 1382.
- [53] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 3791.
- [54] A. Gniewek, A. M. Trzeciak, J. J. Ziółkowski, L. Kepiński, J. Wrzyszczyk, W. Tylus, *J. Catal.*, 2005, **229**, 332.
- [55] S.B. Park, H. Alper, *Org. Lett.*, 2003, **5(18)**, 3209.
- [56] F. McLachlan, C.J. Mathews, P.J. Smith, T. Welton, *Organomet.*, 2003, **22**, 5350.
- [57] R. Rajagopal, D.V. Jarikote, K.V. Srinivasan, *Chem. Comm.*, 2002, 616.
- [58] J.-C. Xiao, J.M. Shreeve, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3072.
- [59] R.K. Arvela, N.E. Leadbeater, *Org. Lett.*, 2005, **7(11)**, 2101.
- [60] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, F. Montingelli, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 6040.
- [61] C.J. Mathews, P.J. Smith, T. Welton, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **214**, 27.
- [62] M. Szulmanowicz, A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, dane niepublikowane.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 grudnia 2006

INFORMACJE

V-TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ARTHROPODS: CHEMICAL, PHYSIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL ASPECTS

Stefan Kopeć Memorial Conference
Białka Tatrzańska k. ZAKOPANEGO
Wrzesień 16–21 2007

Międzynarodowy Komitet Naukowy: A. DeLoof (Belgium), G. Gäde (South Africa), G. Goldsworthy (UK), D. Konopińska (Poland), A.B. Lange (Canada), R.J. Nachman (USA), D. Nassel (Sweden), J. Nawrot (Poland), R. Olszak (Poland), I. Orchard (Canada), G. Rosiński (Poland), F. Sehnal (Czech Republic), K. Slama (Czech Republic), C. Wawrzeńczyk (Poland).

Lokalny Komitet Organizacyjny: D. Konopińska (przewodnicząca), S. Ignatowicz, B. Leszczyński, J. Łukasiak, R. Olszak, A. Plech, G. Rosiński, M. Szczepaniak, E. Tęgowska, C. Wawrzeńczyk.

Sekretariat: M. Kuczer, A. Bahyrycz, S. Grodecki, K. Szymanowska.

Konferencja (piąta z tego cyklu) ma charakter międzynarodowy, w której weźmie udział około 150 specjalistów z dziedziny chemii i biologii stawonogów. Przewidujemy udział w niej uczonych z Kanady, USA, Belgii, Czech, Danii, Korei, Iranu, Izraela, Rosji, RPA, Japonii, Hiszpanii, Francji, Słowacji, Tajlandii, Wielkiej Brytanii, Węgier, Szwecji, Niemiec, Egiptu, Taiwanu, Chin, Indii i z Polski. Uczestnikami będą wybitni specjaliści o światowej renomie w dyscyplinach naukowych dotyczących chemii, fizjologii i endokrynologii stawonogów oraz zagadnień ochrony środowiska w aspekcie poszukiwania ekologicznie bezpiecznych metod kontroli szkodliwych stawonogów.

W konferencji wezmą udział również doktoranci i studenci, reprezentujący najmłodszą generację uczonych zainteresowanych omawianą dziedziną badań. Konferencja będzie zatem miała także charakter szkoleniowy.

Przedmiotem konferencji będą rezultaty najnowszych badań i osiągnięć dotyczących wyżej wymienionych zagadnień. Konferencja jest dedykowana pamięci polskiego uczonego Stefana Kopcia. Pamięć prof. Kopcia zostanie uczczona specjalnym wykładem nt. zagadnień fizjologii owadów, wygłoszonym przez G. Costa (UK).

Program naukowy konferencji przewiduje wykłady plenarne, które zostaną wygłoszone przez zaproszonych uczonych: D. Denlingera (USA), A.B Hendricha (Polska), R.E. Issaka (UK), L.D. Possaniego (Meksyk) i D. Zitnana (Słowacja). Doniesienia naukowe będą reprezentowały aktualny stan wiedzy:

1. z zakresu chemii i będą dotyczyły, a) syntezy nowych analogów hormonów owadów i innych stawonogów o różnorodnej strukturze chemicznej jak steroidy, izoprenoidy, poliaminy i peptydy, b) syntetycznych substancji kontrolujących populację stawonogów, c) badań zależności typu struktura/funkcja biologiczna hormonów owadów i innych stawonogów;

2. fizjologii, dotyczącej mechanizmów regulacji funkcji biologicznych stawonogów przez hormony stawonogów o zróżnicowanej strukturze chemicznej;

3. metod bioracjonalnego zwalczania szkodliwych stawonogów szczególnie ważnych dla ochrony roślin w powiązaniu z możliwością ingerencji w ich funkcje fizjologiczne i selektywne oddziaływanie na określone gatunki stawonogów. Perspektywnie, stwarza to szansę dla znalezienia proekologicznych środków kontroli stawonogów najnowszej generacji. Materiały konferencyjne zostaną opublikowane w formie elektronicznej i w kwartalniku „Pestycydy/Pesticides”.

Prof. dr hab. Danuta Konopińska
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
50-383 Wrocław
tel. (071) 375-7250; fax: (071) 328-2348;
e-mail: dk@wchuwr.chem.uni.wroc.pl
<http://www.varthropods.uni.wroc.pl>

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w czerwcu 2005 roku w Krynicy.

Zgodnie z tą inicjatywą poszczególne ośrodki chemiczne (przede wszystkim uczelniane) w Polsce mogą publikować w „Wiadomościach Chemicznych” informacje o swojej działalności.

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie
Wydział Chemii

zaprasza na studia na kierunkach:

1. C H E M I A

5-letnie magisterskie studia stacjonarne
o specjalności:

- **Chemia podstawowa i stosowana** •
- **Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków** •

3-letnie studia stacjonarne I stopnia:

- **Chemia informatyczna** •

2-letnie studia stacjonarne II stopnia (uzupełniające magisterskie)

- **Analityka chemiczna** •

dwustopniowe studia stacjonarne 3+2 lata
od roku akademickiego 2007/2008

5-letnie studia zaoczne o specjalności:

- **Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków** •

2. O C H R O N A Ś R O D O W I S K A

międzywydziałowe dwustopniowe studia stacjonarne 3+2 lata

www.umcs.lublin.pl
<http://chemia.umcs.lublin.pl/>

AKADEMIA EKONOMICZNA im. Oskara Langego we Wrocławiu



Oferta edukacyjna Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego

Od 50 lat Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny prowadzi kształcenie o charakterze interdyscyplinarnym, łącząc nowoczesną wiedzę i umiejętności inżynierskie z wiedzą ekonomiczną i menedżerską.

Kształcenie jest prowadzone na kierunku o nazwie **zarządzanie i inżynieria produkcji**, w ramach następujących specjalności:

- **zarządzanie i inżynieria produkcji żywności,**
- **zarządzanie i inżynieria w przemyśle chemicznym,**
- **zarządzanie i inżynieria ochrony środowiska.**

Przewiduje się uruchomienie w roku akademickim 2006/2007 kolejnej specjalności – **zarządzanie procesami biotechnologicznymi**.

Proces dydaktyczny jest realizowany w ramach studiów **stacjonarnych** (we Wrocławiu) i **niestacjonarnych** (we Wrocławiu i w zamiejscowych ośrodkach dydaktycznych w Kłodzku, Oleśnie, Przygodzicach i Żłobiznie).

Wybór specjalności następuje w czwartym semestrze studiów. W trakcie nauki studenci mają zajęcia z ogólnych przedmiotów ekonomicznych (zarządzanie strategiczne, zarządzanie produkcją i usługami, zarządzanie jakością (TQM), marketing, badania operacyjne i logistyka, controlling, rachunkowość, ekonomika i organizacja przedsiębiorstwa, zarządzanie finansami) oraz ogólnotechnicznych (fizyka, chemia, wprowadzenie do techniki, podstawy metrologii, materiałoznawstwo, ekologia i ochrona środowiska, podstawy projektowania inżynierskiego).

W programie studiów relacja między przedmiotami ekonomicznymi i technicznymi wynosi około 1:1.

Na IV roku studiów studenci dokonują wyboru odpowiadającego im tematycznie seminarium magisterskiego, które kończy się egzaminem magisterskim.

W ofercie edukacyjnej Wydziału są także niestacjonarne, 1,5-letnie uzupełniające studia magisterskie dla studentów z tytułem zawodowym inżyniera uzyskanym w uczelni akademickiej lub zawodowej, otrzymanym na kierunku – tym samym lub pokrewnym do kierunku realizowanego na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym (oceny stopnia pokrewieństwa kierunku dokonuje dziekan Wydziału).

Informacje o Wydziale

Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego we Wrocławiu
Dziekanat Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego
53-345 Wrocław, ul. Komandorska 118/120

Studia stacjonarne

Bud. A, pok. 127, tel.: (71) 36-80-148 fax.: (71) 36-80-627

Studia niestacjonarne

Bud. A, pok. 129, tel.: (71) 36-80- 149

Serdecznie zapraszamy na studia do Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu na elitarny Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny.



UNIwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny
Instytut Chemii



15-399 Białystok, ul. Hurtowa 1,
tel/fax: (085) 7470113, 7457800; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Instytut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, wspólnie z Instytutem Biologii, wchodzi w skład Wydziału Biologiczno-Chemicznego. W 2005 roku mury Instytutu już po raz dwudziesty ósmy opuścili absolwenci. Do 1997 roku Białostocka Uczelnia funkcjonowała jako Filia Uniwersytetu Warszawskiego.

Przez wiele lat Instytut borykał się z kłopotami lokalowymi. Wiosną 2002 roku przekazany został w użytkowanie nowy budynek. Instytut w dalszym ciągu funkcjonuje w dwóch budynkach, są jednak realne szanse na rozbudowę nowego budynku w ten sposób, by cały Instytut mieścił się w jednym kompleksie.

Kadra samodzielnych pracowników naukowych Instytutu nie jest liczna – obecnie jest to dwanaście osób z tytułem profesora lub stopniem doktora habilitowanego. Chociaż w najbliższym czasie kilkoro naszych pracowników przystąpi do kolokwium habilitacyjnego, to jednak chcemy powiększyć kadre o kilka osób, dotychczas niezwiązanych z naszym Instytutem.

Zwracamy się zatem z propozycją podjęcia pracy w naszym Instytucie przez profesorów i doktorów habilitowanych z innych ośrodków naukowych w Polsce. Nie wykluczamy również podjęcia rozmów o zatrudnieniu z doktorami, którzy po niedługim czasie uzyskają stopień doktora habilitowanego. Liczymy na osoby, które w niedalekiej przyszłości zdecydują się na zamieszkanie w Białymstoku i rozwinięcie tu swojego warsztatu badawczego. Oferujemy nie tylko dobre warunki pracy ale i pomoc w załatwieniu spraw mieszkaniowych. Inne walory województwa podlaskiego są powszechnie znane: czyste powietrze, bliskość wspaniałych lasów i jezior, życzliwi ludzie i dobre połączenia komunikacyjne z innymi regionami Polski.

Kontakt z nami można nawiązać między innymi za pośrednictwem poczty elektronicznej:

Krzysztof Winkler: winkler@uwb.edu.pl

Anatol Kojło: kojlo@uwb.edu.pl

oraz: chemia@uwb.edu.pl

DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2007 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 2007 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 57 1160 2202 0000 0000 2720 2458

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

NOWE WYDAWNICTWA



Bogdan Burczyk, *Zielona Chemia. Zarys*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006, 296 stron, miękka oprawa.

Książka napisana przez profesora Bogdana Burczyka w oparciu o obszerne piśmiennictwo obejmujące najnowsze wyniki badań naukowych w dziedzinie zielonej chemii jest bardzo cenną pozycją na rynku wydawniczym. Autor potraktował szeroko i wnikliwie podjętą problematykę i przedstawił książkę, która na pewno zainteresuje wielu czytelników, szczególnie dlatego, że jest napisana z dużą znajomością tematu a równocześnie przystępnie. Opisane w tekście procesy są ilustrowane czytelnymi schematami, co bardzo ułatwia zrozumienie ich istoty.

Zielona chemia jest stosunkowo młodą dziedziną, której oficjalny początek wiąże się z nazwiskiem P.T. Anastasa, twórcy terminu *green chemistry* i jej podstawowych założeń. Zielona chemia określa strategię prowadzenia badań chemicznych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju w taki sposób, aby chronić środowisko naturalne poprzez modyfikowanie znanych procesów i technologii chemicznych i projektowanie nowych, spełniających wymogi minimalnej szkodliwości. Idee zielonej chemii zasługują na popularyzację i przybliżenie szerokim rzeszom czytelników, a w szczególności studentom chemii i chemikom pracującym w przemyśle. To zadanie z pewnością spełnia książka B. Burczyka.

Pięć głównych rozdziałów książki poświęcono wyjaśnieniu filozofii zielonej chemii, wykorzystaniu surowców odnawialnych w syntezie organicznej, nowym reakcjom oraz zastosowaniu nowych mediów reakcyjnych.

W rozdziale pierwszym, zatytułowanym „ródła i filozofia zielonej chemii” przedstawiono genezę, cele i zasady zielonej chemii oraz umowy i zobowiązania międzynarodowe przyjęte w trosce o zapewnienie bezpieczeństwa chemicznego. Dokładnie zostały omówione i zilustrowane przykładami dwie ważne zasady zielonej chemii – zasada oszczędności atomów i zasada preferencji reakcji z udziałem katalizatorów.

Z rozdziału pod tytułem „Surowce odnawialne w syntezie organicznej” czytelnik dowie się, które produkty naturalne należą do surowców odnawialnych oraz jakie są możliwości ich wykorzystania w technologii chemicznej. Surowce odnawialne mogą w przyszłości zastąpić surowce petrochemiczne w produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych i paliw płynnych, ale będzie to możliwe dopiero po uzyskaniu odpowiedniego poziomu rozwoju metod biotechnologicznych.

Rozdział „Nowe reakcje i alternatywne reagenty” rozpoczyna się od omówienia procesów utleniania ze szczególnym uwzględnieniem możliwości zastosowania czystych utleniaczy, takich jak tlen, ozon, powietrze i nadtlenek diwodoru. Modyfikacje procesów utleniania zmierzają w kierunku eliminacji związków metali ciężkich stosowanych powszechnie jako utleniacze, takich jak ditlenek manganu, nadmanganian potasu, chromiany(VI) i dichromiany(VI). W dalszej części rozdziału przedstawione są postępy

w reakcjach alkilowania, w tym m.in. zastosowanie węgla dimetylu jako czynnika alkilującego. Ten rozdział kończy prezentacja nowych metod syntezy związków organicznych, w których wyeliminowano cyjanowodór, fosgen, płynne kwasy i związki chloru.

Rozdział czwarty, zatytułowany „Niekonwencjonalne sposoby prowadzenia reakcji chemicznych”, przybliży czytelnikowi możliwości prowadzenia reakcji z wykorzystaniem takich źródeł energii jak elektrochemia, fotochemia, promieniowanie mikrofalowe i sonochemia. Z lektury tego rozdziału można się dowiedzieć, że w ostatnich latach nastąpiła ogromna intensyfikacja badań nad stosowaniem energii mikrofal i ultradźwięków w syntezie chemicznej i odnotowano znaczący postęp w konstrukcji odpowiednich reaktorów.

Piąty rozdział przedstawia aktualne prace zmierzające do eliminacji lotnych i toksycznych rozpuszczalników organicznych z mieszanin reakcyjnych. Alternatywą są tutaj woda, ciecze jonowe, nadkrytyczny ditlenek węgla i ciecze fluorowane. Wybrane przez Autora przykłady syntez organicznych prowadzonych w tych rozpuszczalnikach pozwalają poznać możliwości modyfikacji układów reakcyjnych, w tym także trudności związane z zastępowaniem tradycyjnych rozpuszczalników nowymi, mniej uciążliwymi dla środowiska.

Z pełnym przekonaniem polecam książkę B. Burczyka studentom chemii a także chemikom, którym zależy, aby rozwój chemii i technologii chemicznej nie zagrażał środowisku naturalnemu.

Anna M. Trzeciak

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

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.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 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.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

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

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

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

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

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

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

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

SPIS TREŚCI

Sławomir KAŹMIERSKI, Marek J. POTRZEBOWSKI: Badania polimorfizmu związków bioorganicznych metodami spektroskopii NMR w fazie stałej	723
Zofia JANAS: Tio(bisarylokso) kompleksy tytanu – prekatalizatory polimeryzacji etenu	747
Stanisław CUDZIŁO, Zbigniew CHYLEK: 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE), nowy wysokoenergetyczny i mało wrażliwy materiał wybuchowy	763
Stanisław CUDZIŁO, Mateusz SZALA: Spaleniowa synteza materiałów nanostrukturalnych	793
Anna M. TRZECIAK: Rola cieczy jonowych w reakcjach tworzenia wiązań C–C z udziałem katalizatorów palladowych – szczególnie wpływ halogenków imidazoilowych	819
Informacje	845
Nowe wydawnictwa	853

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Profesor Piotr Sobota – 65-lecie urodzin	
Michał KARCHIER, Karol MICHALAK, Jerzy WICHA: Leki przeciw grypie. Synteza Tamiflu® – leku gromadzonego, by zapobiec epidemii ptasiej grypy	
Michał CIOLKOWSKI, Elżbieta BUDZISZ: Kompleksy platyny(IV) jako potencjalne związki przeciwnowotworowe	
Beata PLITTA, Małgorzata GIEL-PIETRASZUK, Jan BARCISZEWSKI: Metody otrzymywania nienaturalnych aminoacylo-tRNA	
Justyna SAMASZKO, Agnieszka ŁAKOMIEC, Janusz MADAJ: Budowa i synteza glikopeptydów	
Maciej ŚMIECHOWSKI, Janusz STANGRET: Hydratacja protonu w roztworze wodnym	
Nowe wydawnictwa	

Informacje