

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2023

(77)

9 - 10

(915 – 916)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

RADA REDAKCYJNA

IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI, BOGUSŁAW BUSZEWSKI
(PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GÓRECKI, MIETEK JARONIEC,
ANATÓL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JERZY LESZCZYŃSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH,
JANUSZ PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,
MAREK POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

MARCIN DRAĞ, ADAM JEZIERSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

REDAKTOR NACZELNY

PIOTR J. CHMIELEWSKI

P. O. SEKRETARZA REDAKCJI

DAGMARA JACEWICZ

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

BIURO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO (FINANSE)

e-mail: biuro@ptchem.pl

MARTA PAWLAK (KOLPORTAŻ)

e-mail: kolportaz@ptchem.pl

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

ADRES STRONY INTERNETOWEJ

<https://ptchem.pl/pl/chem-news>

©Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

Warszawa 2019

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Obsługa artykułów:

Joanna Drzeżdżon

Skład i przygotowanie do druku:

Mateusz Drzeżdżon

Druk:

Sowa Sp. z o.o.

ul. Raszyńska 13, 05-500 Piaseczno

Tel.: +48(22) 431 81 40

Fax. +48(22) 431 81 50

e-mail: sowadruk@sowadruk.pl

WALTHER H. NERST – CHEMIK, INNOWATOR, CZŁOWIEK

Prof. dr hab. Bogusław Buszewski

*Kujawsko Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne
im. prof. Jana Czochralskiego
ul. Parkowa 1, 87-134 Przysiek k/Torunia
e-mail: bbusz@umk.pl*

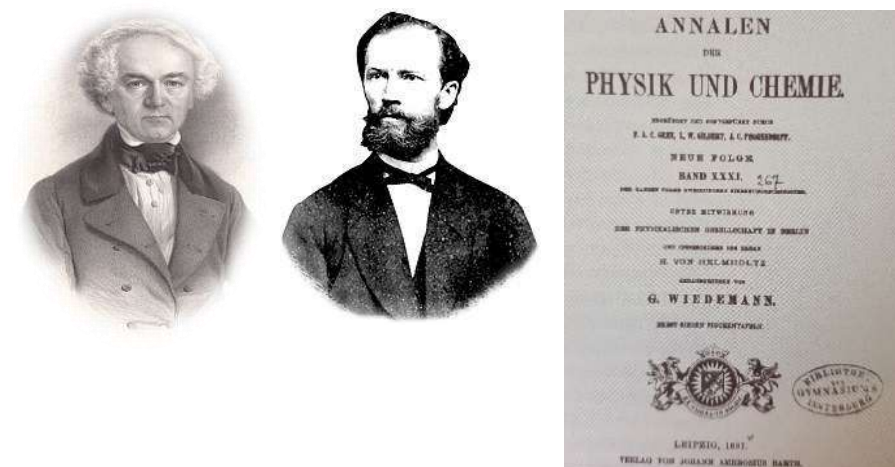
Niniejsze opracowanie jest skróconą wersją referatu, wygłoszonego podczas Sesji Naukowej, która odbyła się w *Collegium Humanisticum* UMK w Toruniu 19 listopada 2022 roku w 80. rocznicę śmierci Walthera Hermanna Nernsta. W pewnym sensie stanowić będzie to uzupełnienie informacji zawartych w części opisanej przez prof. Józefa Szudego [1], poświęconej roli i znaczeniu Nernsta oraz jego odkryć dla współczesnej fizyki. Prof. W.H. Nernst jako fizykochemik pracował na pograniczu obu dziedzin chemii i fizyki, a jego osiągnięcia mają fundamentalne znaczenie dla podstaw teoretycznych zjawisk przebiegających na granicy faz, w roztworach i procesów jednostkowych związanych z termodynamiką tych zjawisk. Artykuł ten jest modyfikacją i uzupełnieniem mojej pracy zatytułowanej *Znaczenie Walthera Nernsta dla i w chemii*, która ukazała się w **Roczniku Grudzińskim** vol. XXX, 2022, s. 61–75.

Wszystko zaczęło się na obecnych ziemiach polskich, w dawnych Prusach Wschodnich, w miejscowości Wąbrzeźno (z niem. *Briesen*), gdzie 25 czerwca 1864 roku na świat przyszedł Walther Herman Nernst. Rodzina pochodziła z Brandenburgii. Ojciec, Gustaw, był urzędnikiem sądowym. Matka, Ottylia z domu Nerger, pochodziła z rodziny ziemiańskiej. Nernstowie mieli piątkę dzieci, wśród których Walther był trzecim pod względem starszeństwa. W Grudziądzu rozpoczął (1874) i ukończył edukację na poziomie średnim. Tu w Ewangelickim Gimnazjum Królewskim (obecnie Liceum Ogólnokształcące im. Bolesława Chrobrego) (rys. 1) złożył wymagane egzaminy i z wyróżnieniem uzyskał maturę jako *primus omnium* (1883) [2].



Rys. 1. Ewangelickie Gimnazjum Królewskie w Grudziądzu, obecnie Liceum Ogólnokształcące im. Bolesława Chrobrego

Jak pisze W.H. Nernst w swoich wspomnieniach – dzięki nauczycielowi matematyki, fizyki i przyrody Christianowi Fridrichowi Röhlowi [2] rozwinął zainteresowania naukami ścisłymi. Właśnie z inspiracji C.F. Röhla wybrał studia na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu w Zürichu, by – jak stwierdził w swoim zyciorysie – poświęcić się studiowaniu studiom fizyki, chemii i matematyki [3]. Przejawem poszukiwań edukacyjnych i chęci zdobywania coraz głębszej wiedzy było kontynuowanie nauki w Berlinie i Grazu, gdzie pracowali i wykłady prowadzili najwybitniejsi uczeni tej miary co: Heinrich Weber, Ludwik Boltzmann czy Albert von Ettingshausen. Ten ostatni był promotorem doktoratu W.H. Nernsta, przy znaczącym udziale Fredricha Kohlrauscha, jednego z pionierów elektrochemii. Nernst obronił doktorat 11 maja 1887 roku na Uniwersytecie w Würzburgu z najwyższą oceną (*summa cum laude*) (rys. 2) [2, 3].



Rys. 2. Albert von Ettingshausen i Fredrich Kohlrausch – promotorzy doktoratu W.H. Nernsta oraz strona tytułowa czasopisma, w którym Nernst publikował wyniki swoich badań

Uzyskany dyplom otworzył mu drzwi do najlepszych uniwersyteckich laboratoriów badawczych w Europie: w Würzburgu, Lipsku, Heidelbergu, Rydze, Berlinie czy Getyndze, a w konsekwencji umożliwił podjęcie współpracy z takimi uczonymi jak: Fredrich Kohlrausch, Jacobus van't Hoff (Laureat Nagrody Nobla 1901), Svante Arrhenius (Laureat Nagrody Nobla 1903) czy Wilhelm Oswald (Laureat Nagrody Nobla 1909) (rys.3). Uчени ci byli tzw. *jonistami* – pionierami w opracowaniu teorii dotyczącej przepływu prądu w roztworach elektrolitów [4], dając podstawy współczesnej elektrochemii, ważnego działu chemii fizycznej (rys. 3). Nernst opracował w tym czasie i opublikował teorię rozpadu związków jonowych w wodzie [5].



Rys. 3. *Joniści*, profesorowie: Fredrich Kohlrausch, Jacobus van't Hoff, Svante Arrhenius, Wilhelm Oswald i Walther H. Nernst

W 1889 roku na Uniwersytecie w Lipsku Walther Nernst uzyskał habilitację (termodynamika, fizykochemia roztworów). Wkrótce zapoczątkował wiele ambitnych projektów badawczych w różnych dziedzinach nauki, głównie z pogranicza chemii i fizyki. Wraz z badaniami w zakresie chemii i fizyki (elektrologia) pracował nad modyfikacją i opracowaniem nowej generacji lampy żarowej (1897), tzw. *lampy Nernsta* [1, 2]. Opatentował ją, a technologię skomercjalizował uzyskując znakomite zabezpieczenie finansowe. Konsekwencją tego sukcesu i osobistych kontaktów z wybitnymi uczonymi (*joniści*) było otrzymanie wielu ofert objęcia stanowiska profesora. Został zaproszony do kierowania Katedrą Fizyki na Uniwersytecie w Monachium, na Uniwersytecie w Berlinie a także do kierowania Katedrą Chemii Fizycznej na Uniwersytecie w Getyndze. Wybrał Getyngę, gdzie w 1890 roku został najpierw docentem, a w 1894 roku profesorem zwyczajnym. Tam też utworzył Instytut Chemii Fizycznej i Elektrochemii, którego został dyrektorem (Rys. 4).



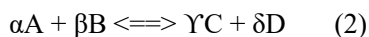
Rys. 4. Walther Nernst – jako profesor Uniwersytetu w Getyndze (1894–1905). A – budynek główny Uniwersytetu, B – Aula, C – Instytut Chemii Fizycznej i Elektrochemii

Początkowo Nernst pracował nad zagadnieniami teoretycznymi, zainicjowanymi przez swoich poprzedników (grupę *jonistów*), próbując rozwiązać i modyfikować istniejące równania. Następnie zaczął podejmować nowe tematy. Jednym z nich była termodynamika reakcji chemicznej. Kontynuował pionierskie badania w zakresie magneto- i termochemii. Wykorzystując wcześniej uzyskane wyniki wspólnych prac z Kohlrauschem i Arrheniusem, bazując na badaniach van't Hoffa oraz niemieckiego fizjologa Adolfa Ficka (twórcy teorii dyfuzji), podjął prace w zakresie elektrochemii. Nernst w głównej mierze przyczynił się do opracowania ogólnej teorii przewodnictwa roztworów elektrolitycznych. Wyprowadził ogólne równanie, pozwalające wyrazić potencjał elektrody E za pomocą parametrów charakteryzujących elektrolity. Równanie to, zwane w literaturze *równaniem Nernsta*, stanowi klasyczny element opisu stanu równowagi dla reakcji elektrochemicznej[6].

Wychodząc z klasycznej termodynamiki, energia swobodna Gibbsa (ΔG) jest powiązana ze zmianą energii swobodnej w stanie standardowym (ΔG_0) co można opisać za pomocą prostego równania:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln a \quad (1)$$

w którym a wyraża aktywność reagentów (równanie 2)



Stałą podziału (K_D) definiuje się go jako stosunek aktywności (lub stężeń molowych) produktu do aktywności form reagenta biorących udział w reakcji chemicznej. W stanie równowagi stała podziału K_D jest wielkością stałą w czasie i jest równa stałej równowagi.

$$K_D = a_C^{\gamma} a_D^{\delta} / a_A^{\alpha} a_D^{\beta} \quad (3)$$

Odpowiada to ilościowym procesom utleniania (a_{ox}) i redukcji (a_{red}) zachodzącym np. na elektrodzie (półogniwie)

$$E_{red} = E^{\circ}_{red} - RT/zF \ln a_C^{\gamma} a_D^{\delta} / a_A^{\alpha} a_D^{\beta} \quad (4)$$

Zmianę potencjału półogniwa E związany z reakcją elektrochemiczną definiuje się jako spadek energii swobodnej Gibbsa w przeliczeniu na kulomb przenieszonego ładunku (C), co prowadzi do zależności

$$C = N q$$

gdzie N jest stałą Avogadro a q jest podstawowym ładunkiem. Równanie to stanowi uproszczone równanie Nernsta, które dla elektrochemicznego półogniwa (elektrody) można wyrazić jako:

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad (5)$$

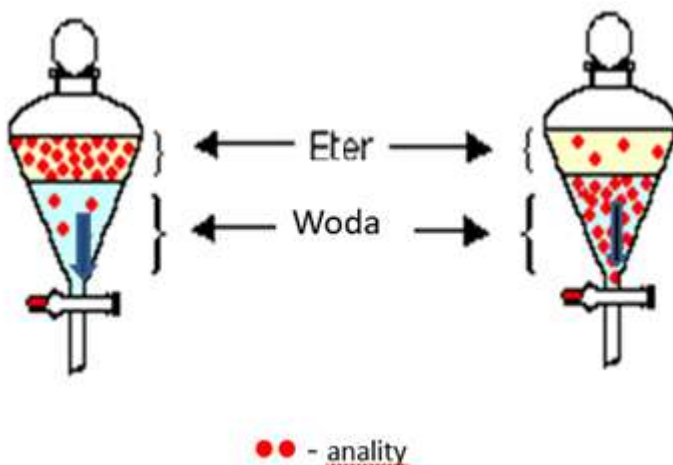
Konsekwencją interpretacji tego równania (5) było opracowane przez Walthera Nernsta prawa podziału, które w przypadku roztworów określa, w jaki sposób dowolna substancja chemiczna (substancja rozpuszczona) ulega podziałowi pomiędzy dwie niemieszające się fazy (rozpuszczalniki) tak, że w stanie równowagi stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w tych obu fazach jest stały w danej temperaturze i nie zależy od ogólnego stężenia substancji [6].

$$K_D = c/c_0 = \mu x_A = \mu x_B, \quad \text{gd}y \quad T = \text{const}, \text{ i } p = \text{const} \quad (6)$$

c – stężenie ogólne, c_0 – stężenie początkowe

Prawo to ma wiele swoich konsekwencji nie tylko dla współczesnej chemii, ale jest podstawą układów, które ogólnie określa się chemią i/lub technologią zrównoważonego rozwoju. Stanowi ono również fundament, ważnych w chemii analitycznej metod rozdzielania, w których zarówno ekstrakcja jak i chromatografia,

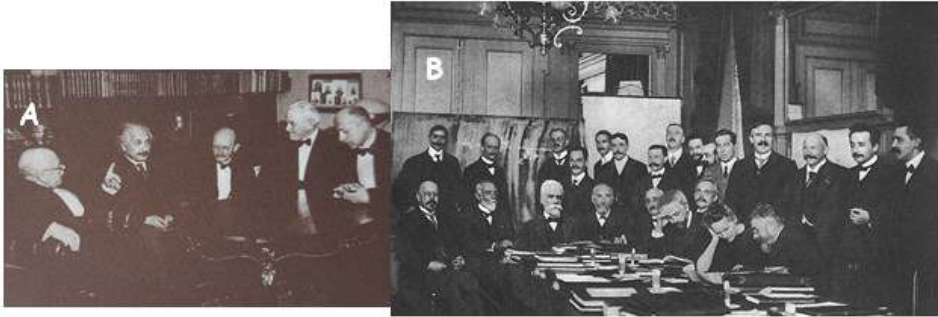
ale też i flotacja i elutriacja są technikami wiodącymi. Zwrócić tu trzeba uwagę, że właśnie chromatografia odkryta i zaprezentowana została 150 lat temu (21 marca 1903 roku) przez Michała S. Cwieta, profesora botaniki, na Carskim Uniwersytecie Warszawskim [7]. Nernst, dzięki prawu podziału, stał się ojcem-prekursorem technik ekstrakcyjnych. Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz odegrała i odgrywa kolosalną rolę w izolowaniu substancji w formie czystej ze złożonych matryc [8]. Generalnie ekstrakcja jest metodą rozdzielania, wykorzystującą zjawisko podziału substancji między dwie nie mieszające się fazy lub, inaczej mówiąc, „przechodzenia” substancji ekstrahowanej z jednej fazy do drugiej (Rys. 5).



Rys. 5. Graficzny schemat idei ekstrakcji nernstowskiej w układzie ciecz – ciecz

Piętnaście lat, które Walther Nernst spędził w Getyndze, było najbardziej twórczym okresem naukowym tego wybitnego uczonego. Stał się niepodważalnym autorytetem w dziedzinie chemii jak i fizyki. Uzyskał państwowe finansowanie na budowę infrastruktury naukowo-badawczej. Utrzymywał intensywne kontakty i regularnie spotykał się z najwybitniejszymi uczonymi tamtych czasów (Rys. 6). Aktywnie uczestniczył w Kongresach Solvayowskich w Hotelu Bristol w Brukseli. Kongresy te skupiały aktualnych i przyszłych noblistów. Jediną kobietą, z którą „męski świat nauki” się wtedy liczył była oczywiście podwójna laureatka Nagrody Nobla Maria Skłodowska-Curie. W 1894 roku Walther Nernst otrzymał wiele propozycji objęcia kierownictwa najbardziej prestiżowych instytucji naukowych w Austrii i Prusach, w tym w Instytucie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Berlińskiego. Z propozycji tej skorzystał. W 1905 roku, po 15 latach pracy w Getyndze, został mianowany profesorem chemii fizycznej Uniwersytetu Fryderyka Wilhelma w Berlinie, a także dyrektorem drugiego Instytutu Chemicznego. Na uni-

wersytecie tym pracowali uczeni tej miary co Max Planck, Albert Einstein, Otto Warburg czy Erwin Schrödinger, którzy tworzyli trzon tzw. *berlińskiej szkoły termodynamiki*. W tym samym roku Nernst został wyróżniony przez cesarza Wilhelma II Orderem Czerwonego Orła i powołano go na stałego członka Pruskiej Akademii Nauk [2–4].



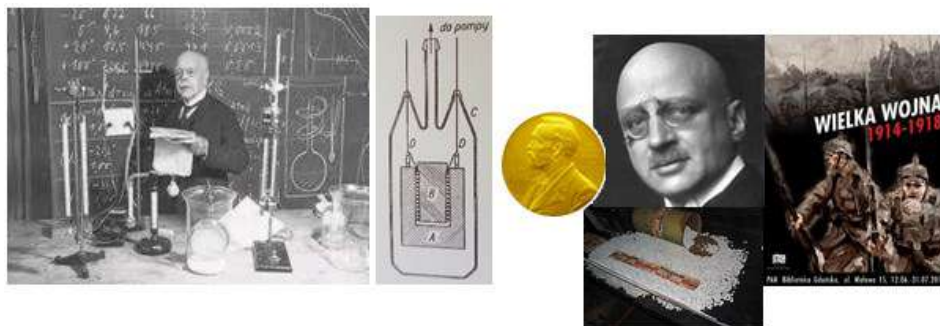
Rys. 6. A – jedno ze spotkań tuzów naukowców przełomu XIX i XX w; od lewej: W. Nernst, A. Einstein, M. Planck, R.M. Millikan i M. von Laue. B – pierwsza konferencja solvayowska w 1911 roku; wśród uczestników Maria Skłodowska-Curie

Współpraca z Maxem Planckiem, który nadał końcowy kształt jego koncepcji, zaowocowała największym odkryciem naukowym Waltera Nernsta – opisem teoretycznym zjawisk termochemicznych zwanym **III zasadą termodynamiki**. Jej założeniem jest to, że przy określonych warunkach entropia doskonałego układu termodynamicznego dąży do zera, gdy wartość bezwzględna temperatury tego układu również dąży do zera:

$$\Delta S, \Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad \text{gdy} \quad \Delta F \rightarrow \Delta H = 0 \quad (7)$$

ΔH - entalpia układu, ΔS – entropia układu, ΔF – energia swobodna, T – temperatura

Ma to istotne znaczenie praktyczne w przypadku konstrukcji i wyznaczenia sprawności układów chłodzących np. lodówki. Ponadto konsekwencją jest, że w temperaturze zera absolutnego zamierają wszystkie procesy, a ciepło właściwe i rozszerzalność termiczna ciał stałych dąży do zera absolutnego tak jak temperatura zbliża się do zera absolutnego [6].



Rys. 7. Od lewej: Walther Nernst podczas jednego ze swoich wykładów; schemat kalorymetru Nersta do eksperymentów termochemicznych; Medal Noblowski; Fritz Haber oraz jego cyklon B

Sukcesy naukowe nie osłabiły aktywności Walthera Nernsta. Z dużym zapałem prowadził wykłady dla studentów Uniwersytetu Berlińskiego (Rys. 7). Rozwijał nowe kierunki badań w zakresie termochemii, elektrochemii i chemii elektrolitów. Niestety wraz z wybuchem I-ej wojny światowej znacząco zaangażował się na rzecz przemysłu wojennego Rzeszy. Podjęta z prof. Fritzem Haberem (laureatem Nagrody Nobla 1918) współpraca w zakresie otrzymywania nowej generacji materiałów wybuchowych oraz nowych śmiertelnych gazów bojowych (na bazie fosgenu) doprowadziły do uzyskania wysokich odznaczeń państwowych, w tym Krzyża Żelaznego. Pomimo powszechnej krytyki, emigracji do Szwecji i Szwajcarii związanych z jego zaangażowaniem na rzecz przemysłu zbrojeniowego (ściśle współpraca z Fritzem Haberem w opracowaniu gazów bojowych), a zwłaszcza obwinianiu za masakrę żołnierzy na granicy belgijsko-niemieckiej, biorąc pod uwagę jego wielkie zasługi dla nauki i mediacji pokoju po przegranej wojnie powrócił do Niemiec i kontynuował swoje badania naukowe. W tym miejscu należy dodać, że wśród licznych nagród i wyróżnień akademickich Walter Nernst uzyskał godność *doktora honoris causa* pięciu europejskich uczelni w tym Technische Hochschule w Gdańsku (aktualnie Politechnika Gdańska) w 1904 roku [2, 3].

Zmiana poglądów politycznych wynikała nie tylko z porażki Rzeszy, ale osobistych doświadczeń Walthera Nernsta: obaj jego synowie (miał pięcioro dzieci) zginęli podczas działań wojennych, będąc ofiarami właśnie opracowanej przez ojca broni chemicznej. To oraz inne wydarzenia rodzinne (dwie córki wyszły za mąż za Niemców pochodzenia żydowskiego i wyemigrowały z Rzeszy) spowodowały wycofanie się Nernsta z aktywnej działalności politycznej i akademickiej. Tę ostatnią Walther Nernst zakończył z dniem 1 października 1933 roku na Uniwersytecie Berlińskim rezygnując również z członkostwa w Akademii Nauk. Nie popierał polityki III Rzeszy i Hitlera. Dużo podróżował, w tym do: USA, Szwecji, Szwajcarii i Anglii. Na stałe wraz z rodziną przeniósł się do zakupionego wcześniej majątku

Ober-Zibelle (dzisiaj Niwica na Dolnym Śląsku). Tam oddał się nabytej w młodości pasji: uprawie i zarządzaniu dobrami rolnymi (to mu pozostało z okresu grudziądzkiego), hodowlą ryb (zwłaszcza karpia) oraz łowiectwu. Innym realizowanym przez niego hobby był automobilizm (kochał samochody) oraz muzyka, a zwłaszcza prace konstruktorskie nad elektronicznym fortepianem. Zmarł w dniu 18 listopada 1941 roku w Niwicy, a pochowany został w Berlinie-Neukölln. Jego drugi pogrzeb i złożenie prochów obok żony Emmy odbyło się w dniu 1 listopada 1951 roku w Getyndze. Spoczął na cmentarzu obok Maxa Plancka, Ottona Hahna i Maxa von Lauego [2–4].

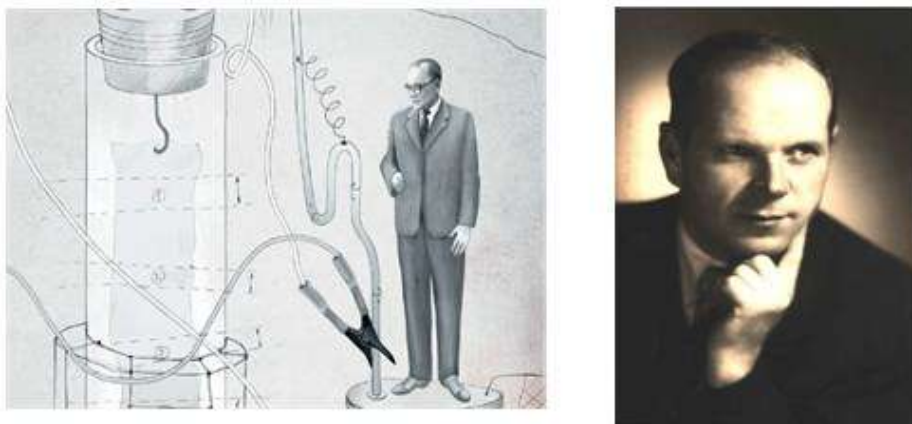
Do najważniejszych osiągnięć naukowych Waltera Nernsta z zakresu chemii należy zaliczyć:

- Teorię osmotyczną ogniw galwanicznych – równanie opisujące potencjał ogniwa galwanicznego (1889),
- Wprowadzenie pojęcia iloczynu rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych,
- Opracowanie koncepcji roztworów buforowych,
- Opracowanie prawa podziału substancji chemicznej rozpuszczonej w dwu kontaktujących się cieczach, które (nie mieszają się wzajemnie – ekstrakcja,
- Badania równowag gazowych w wysokich temperaturach – $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$,
- Badania kinetyki reakcji chemicznych w układach niejednorodnych,
- Sformułowanie III zasady termodynamiki (1906 – 1912), która mówi: *ze dla układów doskonałych (pierwiastków i związków chemicznych) entropia jest równa zeru, w temperaturze zera absolutnego,*
- Uzyskanie Nagrody Nobla w zakresie chemii „*in recognition of his work in thermochemistry*” (10 grudnia 1920 roku).

Z analizy tych osiągnięć, poza głównym nurtem badań w zakresie chemii fizycznej, przede wszystkim w elektrochemii i termochemii, szczególne znaczenia dla chemików, zwłaszcza chemików-analityków, odgrywają zagadnienia związane z chemią roztworów oraz prawem podziału i ekstrakcją jako techniką rozdzielania. Zarówno w przeszłości jak i aktualnie, w sposób bezpośredni lub pośredni, z Waltherem Nernstem i reprezentowanymi przez niego tematyką badań związani byli uczeni, którzy wnieśli znaczący wkład w i dla polskiej nauki. Prof. Józef Szudy w jednym z swoich artykułów przeglądowych [4] dokonał usystematyzowania tych zależności. Bazując na tych zależnościach i po uzupełnieniu danych z opracowania A. Śródki [9] – skonstruowałem swoiste drzewo genealogiczne wpływu osiągnięć Nernsta, bez którego nie byłoby postępu, rozwoju i światowych sukcesów w fizykochemicznych technikach rozdzielania (chromatografia, ekstrakcja, flotacja i techniki membranowe). Oczywiście skompletowanie tych gałęzi nie jest proste i je-

dnoznaczne. Wprawdzie czytelnik zainteresowany śledzeniem tworzenia i rozwoju szkół naukowych w ośrodkach akademickich linii wywodzącej się od Walthera Nernsta a transferowanej do Polski przez prof. Karola S. Olszewskiego i prof. Stanisława Tołłoczkę znajdzie na stronie domowej [10]. W tym dość szczegółowo rozbudowanym drzewie genealogicznym można wyróżnić gałąź lwowską, jako główny nurt, a z niej wywodzącą się gałąź: krakowską, wrocławską i warszawską. Z gałęzi tych wyrosły odnóże: opolskie, lubelskie i toruńskie. Wszystkie te ośrodki akademickie specjalizowały się opracowaniami z zakresu podstawowych problemów chemii nieorganicznej, chemii fizycznej i analitycznej. Większość realizowanych badań odnosiła się do zjawisk powierzchniowych przebiegających na granicy faz, elektrochemii czy technik separacyjnych.

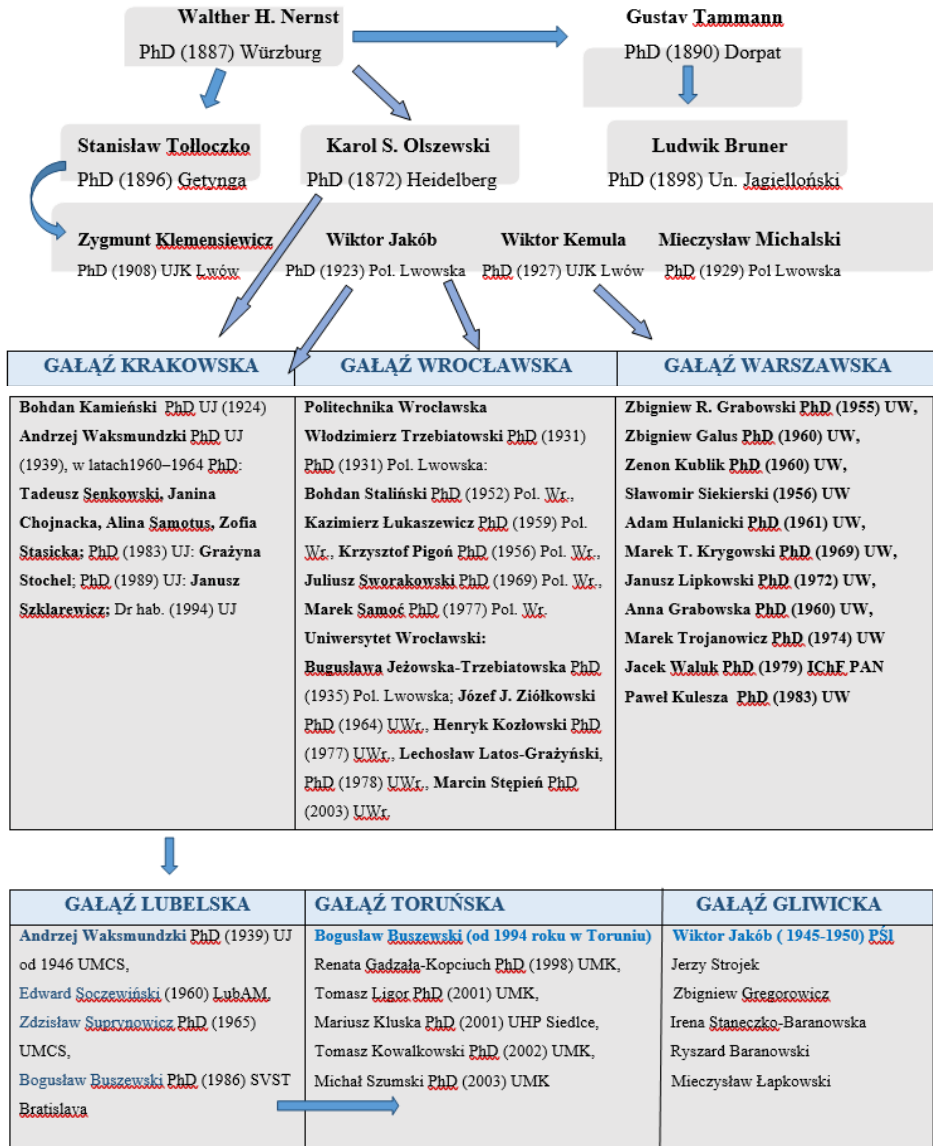
Metody separacyjne i elektrochemiczne z dużym powodzeniem były rozwijane na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przez prof. Wiktora Kemulę i jego uczniów (Fig. 8) [7].



Rys. 8. Wiktor Kemula (1902–1985) i jego oryginalne rozwiązanie chromatopolarografii oraz twórca *Lubelskiej Szkoły Chromatografii* Andrzej Waksmundzki

Profesor Kemula i jego współpracownicy z dużym powodzeniem wprowadzili do światowej literatury (w 1952 roku) chromatopolarografię, jako połączenie intensywnie rozwijającej się polarografii (Jaroslav Heyrovský – Nagroda Nobla w 1956 roku) oraz chromatografii [7,8]. Ta druga technika bazująca na prawie podziału Nernsta, swoje korzenie ma w Polsce na Uniwersytecie Warszawskim (Michał S. Cwiet)[7].

**POLSKIE GAŁĘZIE W FIZYKO-CHEMICZNYM DRZEWIE
GENEALICZNYM WALTHERA H. NERST**





Rys. 9. Zasada chromatografii wg. idei M.S. Cwieta A – przykładowe rozdzielanie mieszaniny chlorofilu i chloroplastów; B – zasada ekstrakcji ciecz-ciecz; C – ekstrakcji ciecz-ciało stałe (SPE)

Polega ona na rozdzielaniu mieszanin, w których składniki ulegają podziałowi między dwie pozostające w kontakcie nie mieszające się ze sobą fazy: stacjonarna (FS) i ruchoma (FR). FS oznacza ciało stałe, ciecz osadzona na stałym nośniku lub żel. Przeszczanie gazowej lub ciekłej FR powoduje migracje składników mieszaniny z szybkościami określonymi przez ich współczynniki podziału (k). Współczynnik k reprezentuje tzw. retencje netto analitu oddziaływującego między FS i FR. Główne mechanizmy w chromatografii polegają na: adsorpcji, podziale, wymianie jonowej i ekskluzji (efekt sitowo-molekularny). Zwykle występują mechanizmy mieszane [7, 8].

Technika ta stała się polską specjalnością, co do opracowań teoretycznych, i stanowi obecnie podstawowe narzędzie w nowoczesnej chemii analitycznej, w jakościowym i ilościowym oznaczaniu całej gamy związków chemicznych o zróżnicowanej budowie i charakterze. Jednakże, dzięki swojej pozycji i osiągnięciom za centrum badań nad fizykochemią zjawisk powierzchniowych, gdzie z dużym powodzeniem rozwijane były fizykochemiczne metody rozdzielania (chromatografia, flotacja, ekstrakcja, eluciacja, itd.) należy uznać Lublin. W mieście tym, na UMCS i Akademii Medycznej (aktualnie Lubelski Uniwersytet Medyczny), dzięki charyzmie i zaangażowaniu prof. dr hab. Andrzej Waksmundzki stworzył *Lubelską Szkołę Chromatograficzną* [7]. Profesor, wychowanek Uniwersytetu Jagiellońskiego, skoligacony rodzinie z wybitnym lwowskim matematykiem prof. Stefanem Banachem, w tamtych trudnych latach (1960–1980), potrafił doprowadzić do powstania w Lublinie pionierskich opracowań teoretycznych, opisujących zjawiska adsorpcji na granicy faz: ciecz-ciało stałe, ciecz-ciecz, gaz-ciecz czy gaz-ciało stałe oraz procesy rozdzielania. Pod kierunkiem naszego Mentora powstało ponad 40 rozpraw doktorskich, tyle samo habilitacji jak również ponad 20 Jego uczniów uzyskało tytuł profesora (w tym autor tego artykułu). Tu powstały pierwsze

opracowania nowej generacji adsorbentów i wypełnień do chromatografii gazowej (na bazie rodzimych diatomitów, węgla i adsorbentów mieszanych) czy kwarcowe kolumny kapilarne. Kolumny te były impulsem i inspiracją opracowań polskich światłowodów. To tu opracowano oryginalne jedne z pierwszych na świecie chemicznie związane fazy oraz wysokosprawne kolumny do HPLC czy wypełnienia do technik ekstrakcyjnych (*solid phase extraction – SPE*) [11,12]. Ta ostatnia technika, wywodząca się z założeń Walthera Nernsta, była pionierskim w tamtym czasie, opatentowanym, oryginalnym opracowaniem, które z powodzeniem zostało wdrożone na skalę przemysłową zarówno w kraju i zagranicą [7,11,12]. Aktualnie technika ta stanowi podstawę selektywnego przygotowania próbek przed analizą medyczną, farmaceutyczną produktów naturalnych, spożywczych, przemysłowych czy środowiskowych. Tu, w Lublinie, na przełomie lat 50 i 60 XX wieku, zbudowano pierwszy w Polsce chromatograf gazowy (prof. Zdzisław Suprynowicz) i aparat do technik elektromigracyjnych. W Lublinie prof. Edward Soczewiński opublikował podwaliny swojej teorii dotyczącej opisu mechanizmu retencji w adsorpcyjnej chromatografii cieczowej (słynne równanie Soczewińskiego-Snydera) [13].

$$\log k = \log k_w - S\varphi \quad \text{gdzie} \quad k = t_R - t_0/t_0 \quad (8)$$

k_w – współczynnik podziału dla czystej wody, φ – skład binarnej fazy ruchomej wynikający z ułamka molowego, S – współczynnik korelacyjny, t_R – czas retencji oznaczanego analitu, t_0 - czas retencji substancji niezatrzymanej

Tu też, przez profesorów: Jarosława Ościka, Mieczysława Jarońca, Wojciecha Rudzińskiego, Romana Lebołę, Antoniego L. Dawidowicza, Jacka Goworka, Jarosława Gawdzika i Jana K. Różyło czy Monikę Waksmundzką-Hajnos, Tadeusza H. Dzido i Kazimierza Głowniaka rozwijane były w oparciu o zjawisko adsorpcji teoretyczne opracowania na temat opisu mechanizmu rozdzielania w chromatografii zarówno gazowej jak i cienkowarstwowej czy kolumnowej chromatografii cieczowej oraz technikach elektromigracyjnych [14–17].

W regionie kujawsko-pomorskim rozwój metod separacyjnych przypada na aktywność naukową uczennicy prof. Antoniego Basińskiego, niedawno zmarłej prof. Anny Narębskiej (czł. rzecz. PAN) z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu [18]. Zbudowała ona uznaną w Polsce i świecie, szkołę membranową która w swoich badaniach skupiała się na różnych rozwiązaniach zarówno teoretycznych jak i praktycznych w zakresie separacji z użyciem różnych technik membranowych. Faktyczny rozwój i postęp na UMK w opracowaniach zarówno teoretycznych jak i praktycznych w ekstrakcji i chromatografii datowany jest od momentu przyścia do Torunia (1994) prof. Bogusława Buszewskiego. Zbudował on na UMK w Toruniu

Centrum Metod Separacyjnych i Bioanalitycznych – *BioSep* z silną reprezentacją uczniów-specjalistów (45 doktoratów, 25 habilitacji i 7 tytułarnych profesur). Realizowali i realizują oni badania w zakresie opisu mechanizmów retencji w elucji chromatograficznej, preparatyce faz stacjonarnych i kolumn czy ich miniaturyzacji. Najnowsze badania zmiernają ku chemii materiałowej i nanotechnologii, a zwłaszcza nanokompozytom (białko-metal), jako układy selektywne i specyficzne. Ważnym elementem aktywności były i są badania w zakresie wykorzystania technik elektromigracyjnych (ITP, CZE) i frakcjonowania w zmiennym polu (FFF) w rozdzielaniu białek i/czy mikroorganizmów (biokoloidy). Oryginalne rozwiązania metodyczne i technologiczne w przygotowaniu próbek, to kolejne tematy uzupełniające paletę zainteresowań toruńskiej grupy. Poszukiwanie markerów wczesnego wykrywania chorób nowotworowych czy cywilizacyjnych w obszarze – *omic*, to kolejne ważne zagadnienia związane z wykorzystaniem technik separacyjnych w analizie biomedycznej, farmaceutycznej, z pogranicza chemii, biologii, medycyny czy nauk o środowisku (*life sciences*) [17,19].

Pamięci dokonań Walthera Nernsta i Michaiła S. Cwieta, w zakresie nowoczesnej chemii fizycznej i analitycznej, a zwłaszcza fizykochemicznych technik rozdzielania, w roku 2002 Centralno-Europejska Grupa Metod Separacyjnych (CEGSS) oraz Europejskie Towarzystwo Metod Separacyjnych (EuSSS), ufundowało i przyznaje doroczną Europejską Nagrodę im. Cwieta i Nernsta [20] (Rys. 10).



Rys. 10. Statuetka im. M.S. Cwieta–W. Nernsta wraz z dyplomem jako Europejska Nagroda Towarzystwa Metod Separacyjnych

Laureatami są wybitni specjaliści, którzy w znaczący sposób przyczynili się do rozwoju i postępu w opracowaniach teoretycznych i praktyce w zakresie technik separacyjnych i im pokrewnych, jak też popularyzacji tych niezwykle użytecznych metod instrumentalnych. Jury nagradza jednego naukowca z Centralnej Europy i jednego z Europy Zachodniej. Lista laureatów oraz informacja o działalności zarówno CEGSS jak i EuSSS znajduje się na stronach domowych tych Towarzystw [21-23].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Szudy, *Walther Nernst – pionier współczesnej fizyki*, Rocznik Grudziadzki, t. XXX, **2022**.
- [2] M. Niedzielska, J. Szudy; *Walther Herman Nernst Noblista z Pomorza*, Wyd. TNT Toruń, **2014**.
- [3] H.G. Bartel, R.P. Huebener, *Walther Nernst: Pioneer of Physics and Chemistry, World Scientific*, Singapore, **2007**.
- [4] J. Szudy, *Analecta*, R. XXVIII, **2019**, z.1
- [5] W. H. Nernst, *Über die elektromotorischen Kräwelche durch den Magnetismus in von einem Wärmestrome durchflossenen Metalplatten geweckt warden*, *Annalen der Physik und Chemie, Neue Folge*, Band 31, 760-789 (**1887**).
- [6] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemia Ogólna*, PWN Wars:
- [7] B. Buszewski, *Separation Sciences in Poland*, *Separations*, **9** (2022) 50
- [8] B. Buszewski, M. Szultka-Młyńska, *Crit. Rev in Anal. Chem.*, **42** (3) (2012) 198
- [9] A. Śródka, *Uczeni Polscy XIX - XX stulecia*, Tomy 1-3, Wyd. Aries, Warszawa (1994-1997).
- [10] <https://academictree.org/chemistry/tree.php?pid=66714>
- [11] B. Buszewski, K. Šebeková, P. Božek, D. Berek, *J. Chromatogr.*, **367** (1986) 171
- [12] B. Buszewski, R. Lodkowski, Z. Suprynowicz, K. Pomorska, Patent RP. Nr. 36051 (**1981**).
- [13] E. Soczewiński, *Anal. Chem.*, **41** (1969) 179
- [14] B. Buszewski, S. Noga, *Anal. Biochem. Chem.*, **402** (2012) 231
- [15] B. Buszewski, Sz. Bocian, A. Felinger, *Chem. Rev.* **112** (2012)2629
- [16] B. Buszewski, E. Dziubakiewicz, M. Szumski, *Electromigration techniques, Theory and practice*. Springer, **2013**.
- [17] B. Buszewski, I. Baranowska; *Handbook of Bioanalytics*, Springer, **2022**.
- [18] R. Dąbek, *Toruński Słownik Biograficzny*, t. 1., ToMiTo, UMK Toruń **1998**.
- [19] P. Žuvela, M. Skoczylas, J. Jay Liu, T. Bączek, R. Kaliszan, M. Wong Wah, B. Buszewski, *Chem. Rev.* **119** (2019) 3674
- [20] B. Buszewski, *J. Sep. Sci.*, **33** (2010) 1361.
- [21] <https://cegss.ptchem.pl/>
- [22] <https://www.mett.hu/eusss/index.php/2-uncategorised/16-nernst-tswett-award>.

NOWOCZESNE SPOJRZENIE NA KONFIGURACJE ELEKTRONOWE I UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW, CZYLI O EFEKTACH RELATYWISTYCZNYCH W CHEMII

A MODERN LOOK AT ELECTRON CONFIGURATIONS AND THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS, OR RELATIVISTIC EFFECTS IN CHEMISTRY

Marek Orlik

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej
Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Nierelatywistyczna mechanika kwantowa a konfiguracje elektronowe
 - 1.1. Energie orbitali w atomach wieloelektronowych
 - 1.2. Energie konfiguracji elektronowych atomów i jonów
2. Relatywistyczna mechanika kwantowa a konfiguracje elektronowe
 - 2.1. Wpływ sprzężeń spinowo-orbitalnych na energie orbitali
 - 2.2. Efekty relatywistyczne w atomach „ciężkich” pierwiastków
 - 2.2.1. Pierwotne i wtórne skalarne efekty relatywistyczne
 - 2.2.2. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości chemiczne pierwiastków i ich związków
3. Perspektywy i granice rozwoju układu okresowego pierwiastków

Uwagi końcowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Marek Orlik, absolwent i profesor zwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jest fizykochemikiem, którego zainteresowania naukowe ewoluowały od badań mechanizmów reakcji elektrodowych związków kompleksowych (doktorat 1990 r, promotor: Prof. dr hab. Z. Galus), poprzez kinetykę szybkich reakcji elektrodowych, do dynamiki nieliniowej w układach chemicznych i elektrochemicznych (habilitacja 2001 r, tytuł nauk. profesora 2010 r). Przebywał na stypendiach na Uniwersytecie J. Keplera w Linzu (Austria) w zespole Prof. dr. G. Gritznera, był stypendystą (1996-1998 r.) Fundacji Humboldta w Instytucie Fritza Habera w Berlinie, w zespole Dr. K. Doblhofer i Prof. dr. G. Ertla. Poza kilkudziesięcioma oryginalnymi i przeglądowymi publikacjami naukowymi jest m. in. autorem monografii „*Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*” (WNT 1996) oraz dwutomowej monografii „*Self-organization in electrochemical systems*” (Springer 2012). Prowadzi wykłady z chemii ogólnej, nieorganicznej oraz z kinetyki chemicznej z dynamiką nieliniową. Zaangażowany w promowanie edukacji chemicznej, jest obecnie przewodniczącym Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, a także redaktorem naczelnym czasopisma „*Chemia w Szkole*”.



<https://orcid.org/0000-0002-1146-6573>

ABSTRACT

The article describes in an accessible, conceptual way various types of relativistic effects, which are an important part of modern chemical education, practically absent in textbooks, however allowing for a better understanding of the properties of chemical elements and their compounds. This description was preceded by a concise non-relativistic characterization of electrons in multi-electron atoms, in terms of radial probability densities, in order to explain the dependence of electron energies on the principal (n) and orbital (l) quantum numbers. The results of recent quantum chemical calculations are discussed, which show the improved energy sequence of ns and $(n-1)d$ orbitals in transition elements and explain the electron configurations of both neutral atoms and cations of the $3d$ and $4d$ block elements. The description of the relativistic effects begins with early Dirac concept of spin-orbit coupling as causing the splitting of the degenerate p , d and f orbitals for two sets of spinors. The role of this splitting in the stability of the respective oxidation states of the cations is discussed. Another important type of relativistic effects, confirmed only in the 1970s, operates in atoms of high nuclear charge (starting from 6. period) in which electrons move at a speed close to the speed of light. The resulting relativistic increase in the mass of the moving electron causes the stabilization of s and p orbitals, and destabilization of d and f orbitals. Representative examples of the influence of all relativistic effects on the properties of elements and their compounds are given (including mercury liquidity or the color of gold). In particular, relativistic effects specific for blocks $5d$, $6p$, $4f$, $5f$, $6d$, and $7p$ were discussed. The possibilities of predicting further expansion of the periodic table with elements up to the atomic number of about 170 are outlined, based on taking into account both the relativistic effects for electrons and the stability of superheavy atomic nuclei. The article is addressed to chemists of all branches of this discipline.

Keywords: periodicity law, Moseley's law, electronic configurations, spin-orbit couplings, relativistic effects, periodic table of the elements

Słowa kluczowe: prawo okresowości, prawo Moseleya, konfiguracje elektronowe, sprzężenia spin-orbita, efekty relatywistyczne, układ okresowy pierwiastków

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

Symbol	Znaczenie
n	główna liczba kwantowa
l	poboczna liczba kwantowa
m	magnetyczna liczba kwantowa
s	spinowa liczba kwantowa ($\frac{1}{2}$)
m_s	magnetyczna liczba spinowa ($\pm \frac{1}{2}$)
e	ładunek elementarny
Z	liczba atomowa pierwiastka
$Z_{ef} = Z - s$	efektywny ładunek jądra atomowego, mniejszy od Z o stałą ekranowania s (w jednostkach ładunku elementarnego e).
h	stała Plancka
\hbar	$h/2\pi$
ν	częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego
a, b	empiryczne stałe w równaniu Moseleya $\nu^{1/2} = a(Z-b)$
E, ε	całkowita energia elektronu w atomie
r	odległość elektronu od jądra atomowego
v	prędkość ruchu elektronu w atomie
c	prędkość światła
$m_{e,0}$	masa spoczynkowa elektronu
m_e	masa relatywistyczna elektronu
e	ładunek elementarny
$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$	wektor \mathbf{J} sprzężenia wektorów \mathbf{L} i \mathbf{S} typu Russella-Saundersa
$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$	wektor \mathbf{j} sprzężenia spin-orbita wektorów \mathbf{l} i \mathbf{s} typu $j-j$
j	liczba kwantowa całkowitego momentu pędu elektronu
$s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}, f_{7/2}$	symbole spinorów (orbitali) powstających w wyniku sprzężeń spinowo-orbitalnych
ε_0	przenikalność elektryczna próżni

WPROWADZENIE

Niniejsze opracowanie powstało na podstawie moich akademickich wykładów z „Chemii Nieorganicznej” oraz trzech prezentacji, wygłoszonych w latach 2019 i 2021 w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego oraz na Politechnice Warszawskiej, w ramach seminarium Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, pod tytułem „Triumf wiedzy i intuicji, czyli o ewolucji systemów klasyfikacji pierwiastków chemicznych”. Okazją do wzrostu zainteresowania tymi zagadnieniami były obchody 150. rocznicy opublikowania przez Dymitra Mendelejewa (1834-1907) jego pierwszej wersji układu okresowego, w ramach których Zgromadzenie Ogólne Narodów Zjednoczonych uznało rok 2019 za „Międzynarodowy Rok Układu Okresowego Pierwiastków”.

W szczególny sposób znaczenie prac Mendelejewa ujął Polski Komitet ds. UNESCO, pisząc: „*Układ okresowy pierwiastków chemicznych jest czymś więcej niż tylko katalogiem wszystkich znanych pierwiastków we wszechświecie. Stanowi on w istocie okno na wszechświat, pomagające ujrzeć go w pełnym wymiarze i zrozumieć sposób jego funkcjonowania.*” [1]. John Emsley, w swoim niezwykłym kompendium pierwiastków chemicznych [2] uznał, że układ okresowy będzie funkcjonować tak długo, jak długo będą trwały badania w dziedzinie chemii i – co więcej - jeśli pewnego dnia nawiążemy kontakt z inną częścią wszechświata, to z pewnością kwestią wspólną dla obu kultur będzie uporządkowany system pierwiastków jako natychmiast rozpoznawalny przez obie inteligentne formy życia.

Przytoczone wyżej sformułowania pokazują, iż układ okresowy pierwiastków jest jedną z tych kluczowych konstrukcji intelektualnych, które powinny być znane oraz w miarę możliwości rozumiane tak przez przyrodników różnych specjalności, jak i humanistów. Jednak trzeba zdawać sobie sprawę również z tego, że ta fundamentalna konstrukcja, nawet z uwzględnieniem wszystkich jej dotychczasowych korekt, wymaga ciągłej konfrontacji z nowymi osiągnięciami nauki, w szczególności – chemii teoretycznej. W ciągu ostatniego półwiecza nasza wiedza o konfiguracjach elektronowych i czynnikach na nią wpływających uległa bowiem pogłębieniu w tak istotnym stopniu, że tradycyjny układ okresowy, choć nadal bardzo użyteczny, jawi się już jako raczej uproszczony system klasyfikacji pierwiastków, nieujawniający wielu niuansów konfiguracji elektronowych. Ponadto, w związku z prawdopodobnym syntetyzowaniem kolejnych nowych pierwiastków układ okresowy będzie podlegał rozbudowie, której granic nie można przewidzieć bez odwołania się właśnie do najnowszych osiągnięć naukowych.

Zasadniczym celem tego opracowania jest zatem zaznajomienie chemików różnych specjalności z aktualnym stanem wiedzy na temat konfiguracji elektronowych, ze szczególnym uwzględnieniem **efektów relatywistycznych**, w tym takich, których potwierdzenie w latach 70-tych ubiegłego wieku powinno już dawno zrewolucjonizować treść podręczników chemii nieorganicznej, ale niestety dotychczas tak się nie stało. Pre-

zentowane opracowanie jest próbą wypełnienia tej istotnej luki w edukacji chemicznej w sposób postrzegany nie przez chemika-teoretyka, lecz fizykochemika-nieorganika.

W toku analizy niniejszego opracowania niejednokrotnie może pojawić się pytanie, czy postęp w rozwoju systemów klasyfikacji pierwiastków, przekładających się na analizę konfiguracji elektronowych, to domena tylko chemii, czy także fizyki. Podobno fizyk Ernest Rutherford (1871 – 1937) twierdził [3], iż „istnieją tylko dwa rodzaje nauki: fizyka i kolekcjonowanie znaczków”, co jednak nie przeszkodziło mu w roku 1908 w odebraniu Nagrody Nobla z... chemii. Myślę, że przedstawione poniżej opracowanie pokaże po raz kolejny skądinąd dość oczywistą tezę, że granica między tymi dwiema dziedzinami nauki jest nieostra.

1. NIERELATYWISTYCZNA MECHANIKA KWANTOWA A KONFIGURACJE ELEKTRONOWE

1.1. ENERGIE ORBITALI W ATOMACH WIELOELEKTRONOWYCH

Jak wiadomo, prawo okresowości D. Mendelejewa z 1869 r., choć w oryginalnej wersji postulowało nie do końca ściśle porządkowanie pierwiastków według ich rosnącej masy atomowej, pozwoliło jednak na skonstruowanie pierwszych wersji układu okresowego jeszcze przed powstaniem chemii kwantowej. Z kolei przełomowe eksperymenty Henry'ego Moseleya (1887 - 1915) z 1913 roku [4] stworzyły przesłanki do uszeregowania pierwiastków w kolejności odpowiadającej monotonicznej zmienności ich widm rentgenowskich. Nadały one tej sekwencji ścisły opis w postaci liniowej zależności między $\nu^{1/2}$ (ν - częstotliwość emitowanego przez pierwiastek promieniowania rentgenowskiego) a charakterystyką tego pierwiastka polegającą na przypisaniu mu odpowiedniej liczby porządkowej Z : $\nu^{1/2} = a(Z-b)$. Rychłe powstanie i rozwój chemii kwantowej, w tym sformułowanie równania Schrödingera (1926 r.), pozwoliło na zrozumienie źródła skorygowanego prawa okresowości jako konsekwencji periodycznej zmienności konfiguracji elektronowych atomów, uszeregowanych według liczby Z interpretowanej jako liczba protonów w jądrze atomowym. Oddajmy sprawiedliwość – było to zgodne z wcześniejszymi koncepcjami m. in. Antoniusa van den Broeka (1870 - 1926). Pozwoliło to opracować rozwinięte wersje układu okresowego z podziałem na bloki s , p , d i f , przy czym kolejność pierwiastków je tworzących odpowiadać miała tzw. regule Madelunga [3]:

$$ns, (n-2)f, (n-1)d, np \quad (1)$$

Ta prosta w formie sekwencja, odzwierciedlająca zasadniczą strukturę układu okresowego w jego dzisiejszej (rekomendowanej także przez IUPAC) formie, nie

uwzględnia jednak odbiegających od niej wyjątków w zapisie konfiguracji niektórych pierwiastków, a ponadto sugeruje nieprawidłową (w niektórych obszarach) kolejność energetyczną poszczególnych orbitali¹. Pozostawiając na razie tę kwestię do wyjaśnienia w dalszej części tekstu, przypomnijmy, jak nierelatywistyczna mechanika kwantowa, oparta na rozwiązaniach równania Schrödingera (a nie na nieco późniejszych, opisanych w 1928 r., relatywistycznych równaniach Diraca), tłumaczy ogólną zależność energii elektronów w atomach wieloelektronowych od pobocznej liczby kwantowej, dla danej wartości głównej liczby n : $ns < np < nd < nf$.

Przeanalizujmy przykładowo przyczyny różnic między energiami orbitali $3s$, $3p$ i $3d$, przy czym analogiczny sposób rozumowania dotyczyłby orbitali $2s$ i $2p$ albo $4s$, $4p$, $4d$ i $4f$. Rozpatrzmy zatem atom wieloelektronowy z jądrem o ładunku Z , w którym elektrony walencyjne w stanie podstawowym opisane są główną liczbą kwantową $n=3$. Promienie orbitali $1s$ i $2s$ oraz $2p$, obliczone na podstawie przestrzennego rozkładu ich radialnych gęstości prawdopodobieństwa, są znacznie mniejsze niż dla $n = 3$ i w tym sensie elektrony o $n = 1$ i $n = 2$ są geometrycznie wewnętrzne, stanowiąc istotną część tzw. rdzenia atomowego. Umowną geometryczną granicę tego rdzenia pokazują zacienione prostokąty na rys. 1. Elektrony, które nie znajdują się w bezpośredniej bliskości jądra atomowego, doznają więc przyciągania przez jądro o ładunku Z zmniejszonym przez odpychające oddziaływanie wewnętrznych elektronów, które w tym sensie ekranują jądro. Całkowita energia zewnętrznych elektronów może być formalnie wyrażona proporcją:

$$E \sim - \frac{Z_{ef}}{r} \quad (2)$$

gdzie r jest odległością elektronu od jądra atomowego o efektywnym ładunku Z_{ef} , będącym całkowitym ładunkiem Z , pomniejszonym o stałą ekranowania s : $Z_{ef} = Z - s$. zgodnie z formalizmem stosowanym m. in. w tzw. orbitalach Slater'a.

Dla ustalonej wartości r energia wybranego elektronu w atomie pozostawałaby stała. Jednak przestrzenny rozkład funkcji falowych Schrödingera jest bardziej złożony niż postulowała to teoria Bohra dla atomu wodoropodobnego. Jak pokazuje przebieg radialnych gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali $3s$, $3p$ i $3d$ (rys. 1),

¹ w tym opracowaniu konfiguracje elektronowe będą podawane, zgodnie z obecnie rekomendacjami, nie w wersji Madelunga (1), lecz w notacji „spektroskopowej”, w której orbitale łączone są w grupy o tej samej głównej liczbie kwantowej n i szeregowane zgodnie ze wzrostem tej liczby. Taki zapis odpowiada odwróconej kolejności odbierania elektronów od atomu w procesie jonizacji.

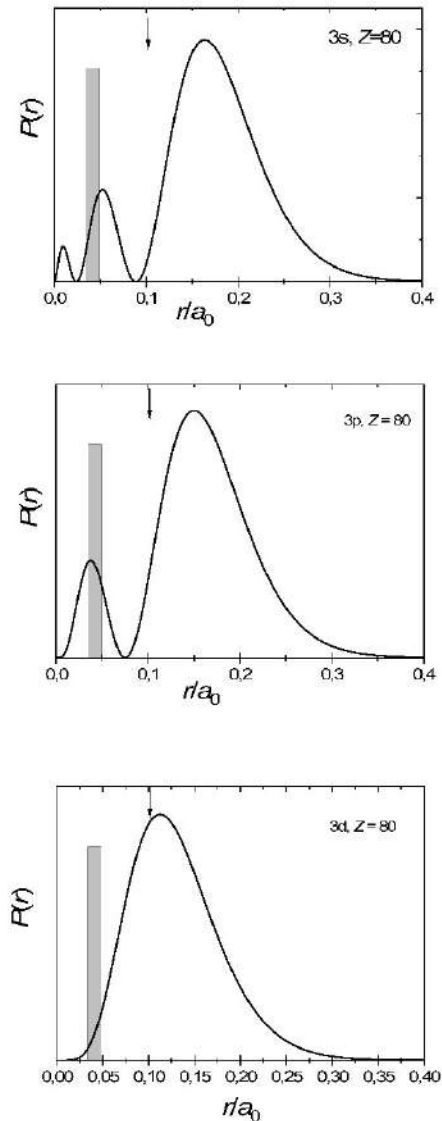
osiągają one niezerowe wartości także w pobliżu jądra atomowego. Decydujące jest to, że różny stopień penetracji rdzenia atomowego przekłada się na różną energię orbitali $3s$, $3p$ i $3d$. Szczególnie silne zbliżenie elektronu $3s$ (ogólnie – ns) do jądra, zilustrowane małym lokalnym maksimum $P(r)$ w pobliżu praktycznie nieosłoniętego jądra atomowego, stanowi relatywnie największy wkład do obniżenia całkowitej energii elektronu, zarówno poprzez słabe ekranowanie jądra, czyli względnie wysoką wartość $Z-s$, jak i małą wtedy odległość r elektronu $3s$ od niego. Orbital $3p$ ma z analogicznych powodów nieco wyższą, a orbital $3d$ – najwyższą energię².

Ciekawostką o znaczeniu już dziś historycznym jest to, że w istocie analogiczne wyjaśnienie istnienia podpoziomów energetycznych, ujawniające się w widmach pierwiastków wieloelektronowych, proponował Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951). Rozwinął on model atomu Bohra o orbity eliptyczne, o różnym stopniu wyciągnięcia, tak aby elektrony, przypisywane podpoziomowi s mogły przejściowo przebywać najbliżej nieekranowanego jądra atomowego, a elektrony z podpoziomu d miały najmniejsze możliwości penetrowania wewnętrznych obszarów rdzenia atomowego (rys. 2).

Interesujące może być także to, że właśnie z tych koncepcji wywodzi się późniejsze oznaczenie orbitali s , p , d i f , pochodzące od angielskich opisów prążków widmowych: *sharp* (ostry), *principal* (główny), *diffuse* (rozmyty) i *fundamental* (podstawowy) [3].

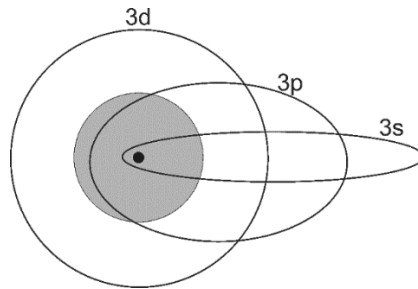
Trzeba zarazem przyznać, że Sommerfeld był także jednym z pionierów rozważań o roli efektów relatywistycznych w energiach elektronów w atomach. Starając się wyjaśnić subtelną strukturę widma najprostszego, jednoelektronowego atomu - wodoru, postulował, iż elektrony krążące po orbitach eliptycznych, w chwilach zbliżenia się do jądra atomowego będą ulegały największemu przyspieszeniu, prowadzącemu wtedy do relatywistycznego przyrostu ich masy, co najbardziej obniży ich energię, w porównaniu z orbitami kołowymi [6].

² Dla atomu *jednoelektronowego* (np. dla atomu wodoru o elektronie wzbudzonym do poziomu o $n = 3$), który nie odczuwałby ekranowania jądra, wszystkim pokazanym na rys. 1 przebiegom radialnych gęstości prawdopodobieństwa, odpowiadałaby – w ramach koncepcji Schrödingera - dokładnie taka sama energia. Byłaby ona także zgodna z teorią Bohra i określona jednoznacznie przez jedyną w nim występującą główną liczbę kwantową n .



Rysunek 1. Zestawienie radialnych gęstości prawdopodobieństwa $P(r)$ obliczonych dla przykładowych nierelatywistycznych wodoropodobnych orbitali $3s$, $3p_z$ i $3d_{xz}$, pokazujące różny stopień penetrowania przez nie strefy elektronów wewnętrznych (do $n = 2$ włącznie), o granicy umownie symbolizowanej prostokątnymi zaciemnionymi obszarami. Pionowe strzałki wskazują wartości promieni orbity w wodoropodobnym atomie Bohra dla $Z = 80$ i $n = 3$ (na podst [3, 5] i obliczeń własnych autora)

Figure 1. List of radial probability densities calculated for the example $3s$, $3p_z$ and $3d_{xz}$ non-relativistic hydrogenic orbitals, showing their different degree of penetration of the inner electron zone (up to $n = 2$ inclusive), with the boundary conventionally symbolized by rectangular shaded areas. The vertical arrows indicate the values of the radii of the orbit in the hydrogenic Bohr atom for $Z = 80$ and $n = 3$ (based on [3, 5] and author's own calculations)



Rysunek 2. Zastosowanie historycznej koncepcji Sommerfelda kołowych i eliptycznych orbit elektronów walencyjnych, w różnym stopniu wnikających do warstwy wewnętrznych elektronów (rdzenia atomowego), do wyjaśnienia ujawnianych w widmach podpoziomów energetycznych, równoważne późniejszemu przypisaniu orbitalom s , p i d różnych energii w wyniku różnego zakresu penetracji rdzenia atomowego (na podst. [3], por. rys. 1)

Figure 2. Application of Sommerfeld's historical concept of circular and elliptical electron orbits of valence electrons, entering to varying extent the zone of inner electrons (atomic core), for explanation of energetic sublevels revealed in electronic spectra, as equivalent to the subsequent assignment of different energies to the s , p , and d orbitals as a result of various degrees of their penetration of the atomic core (based on [3], cf. Fig. 1)

1.2. ENERGIE KONFIGURACJI ELEKTRONOWYCH ATOMÓW I JONÓW

Tradycyjna sekwencja Madelunga (1) sugeruje, że np. w 4. okresie energia orbitali $3d$ jest *zawsze* wyższa od energii orbitali $4s$. Jednak nowsze obliczenia kwantowochemiczne [7-10] pokazały, że ma to miejsce jedynie w bloku $4s$ [9]:

$$\text{K: } 3p \ll 4s < 4p \ll 3d < \dots \quad (3)$$

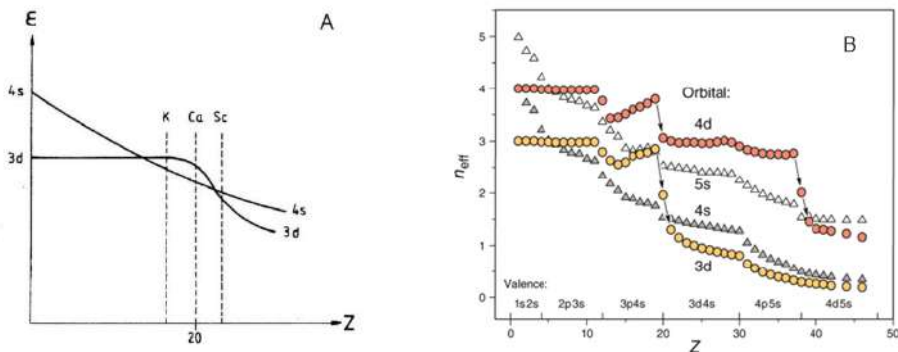
$$\text{Ca: } 3p \ll 4s < 3d < 4p \ll \dots \quad (4)$$

$$\text{Sc i następne: } 3p \ll 3d < 4s < 4p \ll \dots \quad (5)$$

Sekwencje te pozostają oczywiście w zgodzie z dotychczas akceptowanymi konfiguracjami stanu podstawowego $4s^1$ dla K i $4s^2$ dla Ca, ale począwszy od skandium następuje inwersja energii orbitali $4s$ i $3d$, a co więcej - powstająca między nimi różnica energii narasta ze wzrostem Z (rys. 3-A). Istotne jest również znaczne obniżenie energii orbitali $3d$ w porównaniu z $4s$ już na początku bloku $3d$. Bardziej szczegółowy rys. 3-B pokazuje, że analogiczny efekt dotyczy także orbitali $4d$ w zestawieniu z $5s$. Określany on jest mianem *kolapsu orbitali d*, którego źródłem jest gra czynników wynikających z: (1) przyciągania elektronów przez jądro atomowe, (2) nieidealnego ekranowania tego jądra przez wewnętrzne elektrony, a także z (3) wpływu na energię elektronów poprzez tzw. efektywny potencjał, wynikający ze współlistnienia sił elektrostatycznych i sił odśrodkowych działających

na poruszający się wokół jądra elektron (analogicznie do klasycznego opisu ruchu po okręgu ciała mającego moment pędu i podlegającego działaniu siły centralnej). W atomie wektor moment pędu elektronu L jest skwantowany poprzez relację opisującą kwadrat jego długości jako $l(l+1)\hbar^2$, z czego wynika, że dla elektronów d ($l=2$) wartość L^2 jest większa od zera, właściwie jedynie elektronom s ($l=0$).

W świetle diagramów energii z rys. 3-A i 3-B kluczowe dla każdego chemika staje się pytanie, dlaczego konfiguracja stanu podstawowego skandu to $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$, a nie np. $[\text{Ar}] 3d^3$ lub $[\text{Ar}] 3d^2 4s^1$. Należy jednak odróżniać energię nieobsadzonych orbitali od całkowitej energii elektronów o danej konfiguracji (czyli od *energii konfiguracji*), w której należy uwzględnić także dodatni wkład od wzajemnego odpychania się elektronów. Zgodnie z obliczeniami [7] puste orbitale $4s$ mają w bloku $3d$ co prawda wyższą energię niż orbitale $3d$, ale mają też większe rozmiary przestrzenne (w przybliżeniu proporcjonalne do n^2), co sprawia, że 2 elektrony $4s^2$ odpychają się słabiej niż na poziomie $3d$.



Rysunek 3. (A) Schematyczny częściowy diagram energii orbitali (ε) w funkcji ładunku jądra atomowego (Z) dla atomów elektrobojętnych. Przedruk za zgodą z [7]. Copyright 1994 American Chemical Society. (B) Kolaps energetyczny orbitali d (wskazany strzałkami) swobodnych, elektrobojętnych atomów na początku szeregów pierwiastków przejściowych. Z oznacza ładunek jądra atomowego, symbole orbitali powyżej osi odciętych wskazują wypełnienie odpowiednich powłok ($4s$ i $5s$ są podwójnie zapelnione, przed i po częściowym zapelnieniu orbitali d). Energie orbitali ε reprezentowane są przez efektywne liczby kwantowe $n_{\text{eff}} = 1/(\sqrt{|\varepsilon|/13,606 \text{ eV}})$. Komentarz: promienie orbitali zmieniają się w podobny sposób, szczegóły podane są w [10]. Przedruk za zgodą z [9]. Copyright 2010 American Chemical Society

Figure 3. (A) Schematic and partial orbital energy (ε)-diagram as a function of nuclear charge (Z) for the neutral atoms. Reprinted with permission from [7]. Copyright 1994 American Chemical Society; (B) Energetic d -orbital collapse (indicated by arrows) of free neutral atoms at the beginning of the transition rows. Z is the nuclear charge; the orbital symbols above the abscissa indicate shell closing ($4s$ and $5s$ are filled up twice, before and after the intermediate d filling). The orbital energies ε are represented by the effective quantum numbers $n_{\text{eff}} = 1/(\sqrt{|\varepsilon|/13,606 \text{ eV}})$. The orbital radii vary similarly; for details, see ref. 10. Reprinted with permission from [9]. Copyright 2010 American Chemical Society

Z tego powodu wypadkowa energia konfiguracji elektronowej skandu $3d^14s^2$ okazuje się niższa niż energia konfiguracji $3d^3$ lub $3d^24s^1$, zgodnie z szeregiem rosnącego wkładu od energii odpychania międzyelektronowego [7]:

$$4s, 4s < 4s, 3d < 3d, 3d \quad (6)$$

W świetle takich rozważań „promocja” elektronu z orbitalu $4s$ na $3d$, np. dla Cr lub Cu oznacza jego przejście na poziom o niższej energii. W przypadku tych dwóch w/w pierwiastków, w wyniku gry różnych czynników energetycznie bardziej korzystna jest konfiguracja $3d$, odpowiednio, w połowie zapełniona $[Ar]3d^54s^1$ i zamkniętopowłokowa $[Ar]3d^{10}4s^1$. Podobnie, dla pierwiastków przejściowych 5. okresu dominuje (począwszy od niobu) konfiguracja typu $[Kr]4d^n5s^1$, co oznacza, iż odległość energetyczna między $4d$ i $5s$ zmieniła się w taki sposób, że wyniesienie drugiego (lub nawet tylko jednego dla Pd o konfiguracji $[Kr]4d^{10}5s^0$) elektronu na poziom $5s$, o energii wyższej od $4d$, byłoby energetycznie niekorzystne. Powrót do konfiguracji typu $[Xe]5d^n6s^2$ dla pierwszych pierwiastków 6. okresu to kwestia bardziej złożona, wymagająca uwzględnienia opisanych w dalszej części tekstu efektów relatywistycznych.

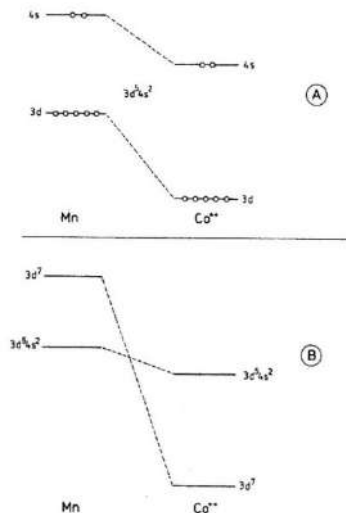
Jednocześnie ze skorygowaną relacją $E(4s) > E(3d)$ w bloku $3d$, zmianie musiało ulec wyjaśnienie przyczyny przyjmowania przez kationy metali przejściowych konfiguracji stanu podstawowego $(n-1)d^mns^0$ zamiast $(n-1)d^{m-2}ns^2$. W miejsce postulowanej wcześniej [11] inwersji energetycznej orbitali $4s$ i $3d$, która miała nastąpić dopiero w miarę wzrostu stopnia utlenienia atomu metalu bloku d , obecnie [7] wskazuje się, iż poziom $4s$ także w kationach ma zawsze wyższą energię niż $3d$. Jednak w wyniku jonizacji atomów, gdy rośnie efektywny ładunek ($Z-s$) coraz słabiej wtedy ekranowanego jądra atomowego, energia elektronów na orbitalu zarówno $4s$, jak i $3d$ się obniża, ale obniżenie to jest większe dla $3d$, ponieważ znaczna część opisującej go radialnej gęstości prawdopodobieństwa $P(r)$ przypada znacznie bliżej jądra atomowego niż dla $4s$. Powyżej pewnej krytycznej różnicy energii 4s i 3d w kationie, przeniesienie elektronów na orbitale $3d$ okazuje się więc energetycznie bardziej korzystne niż ich pozostawianie na orbitalach $4s$, nadal bardziej rozbudowanych przestrzennie, ale mających coraz wyższą (względem $3d$) energię.

Podsumujmy powyższe rozważania konkretnymi przykładami. W elektroobojętym atomie manganu 7 elektronów przyjmuje konfigurację stanu podstawowego $3d^54s^2$, a konfiguracja $3d^7$ odpowiada stanowi wzbudzonemu, mimo że puste orbitale $3d$ mają niższą energię niż orbitale $4s$. Z kolei w kationie Co^{2+} o tej samej liczbie 7 elektronów walencyjnych różnica energii między orbitalami $3d$ i $4s$ jest na tyle powiększona na korzyść $3d$, że najniższą energię ma konfiguracja $3d^7$,

a nie $3d^5 4s^2$ lub $3d^6 4s^1$ (rys. 4) [7]. Analogicznie, na podstawie powyższych rozważań można wskazać schemat procesu odwrotnego do jonizacji, np.: $\text{Sc}^{3+} (3d^0 4s^0) \rightarrow \text{Sc}^{2+} 3d^1 4s^0 \rightarrow \text{Sc}^+ 3d^1 4s^1 \rightarrow \text{Sc}^0 3d^1 4s^2$. Zatem tylko pierwszy elektron jest wprowadzany do Sc^{3+} na najniższy poziom energetyczny $3d$, ale już następny na podpoziom $4s$ i kolejny także, dla zminimalizowania odpychania międzyelektronowego [9].

Należy zwrócić także uwagę na to, że konfiguracje elektronowe swobodnych atomów i jonów mogą różnić się od ich konfiguracji w realnym otoczeniu chemicznym. Przykładowo, jak podaje W. H. E. Schwarz [9], wolny atom niklu(0) w kryształach metalicznych Ni lub w cząsteczce karbonyliku niklu(0) powinien mieć konfigurację $3d^{10}$, a w postaci swobodnych atomów: $3d^9 4s^1$, podczas gdy tradycyjnie przyjmowana konfiguracja stanu podstawowego $3d^8 4s^2$ miałaby energię wyższą o ok. 100 kJ/mol (ok. 1 eV)! Inny podawany przejaw zakłócenia sytuacji elektronów w atomie odwołuje się do chromu, z którego „trywialnej” konfiguracji Cr ($3d^5 4s^1$) może wyłonić się spektrum 504 różnych stanów z 74 zdegenerowanymi poziomami, pokrywającymi zakres energetyczny kilkuset kJ/mol [9].

Powyższe rozważania stanowią istotną część dyskusowanej od wielu lat nietrywialnej problematyki konfiguracji elektronowych w atomach i jonach, ujmowanej często niemiecko-anglojęzycznym terminem *Aufbau principle* [7 - 13]. Tytułem podsumowania można zestawzić 5 zasadniczych czynników decydujących o konfiguracjach atomów metali przejściowych [9]:



Rysunek 4. (A) Porównanie orbitali $3d$ i $4s$ w konfiguracji $3d^5 4s^2$ Mn (po lewej stronie) i Co^{2+} (po prawej). (B) Inwersja energii konfiguracji $3d^5 4s^2$ i $3d^7$ między Mn (po lewej stronie) i Co^{2+} (po prawej). Przedruk za zgodą z [7]. Copyright American Chemical Society 1994

Figure 4. (A) Comparison of the $3d$ and $4s$ orbitals in the $3d^5 4s^2$ configuration of Mn (left) and Co^{2+} (right). (B) Inversion of the configuration energies of $3d^5 4s^2$ and $3d^7$ between Mn (left) and Co^{2+} (right). Reprinted with permission from [7]. Copyright 1994 American Chemical Society

- (1) kolaps energetyczny orbitali d
- (2) odpychanie między elektronami ns i $(n-1)d$
- (3) destabilizacja zewnętrznych przestrzennie orbitali (tzw. orbitali Rydberga) przy oddziaływaniu z innymi atomami, co powoduje przeniesienie elektronów np. z $4s$ na $3d$ w połączeniach;
- (4) zmiana konfiguracji elektronowej atomu w stanie związanym poprzez zakłócenie ruchu elektronów
- (5) wpływ **efektów relatywistycznych**, którym poświęcona będzie dalsza część tej pracy.

2. RELATYWISTYCZNA MECHANIKA KWANTOWA A KONFIGURACJE ELEKTRONOWE

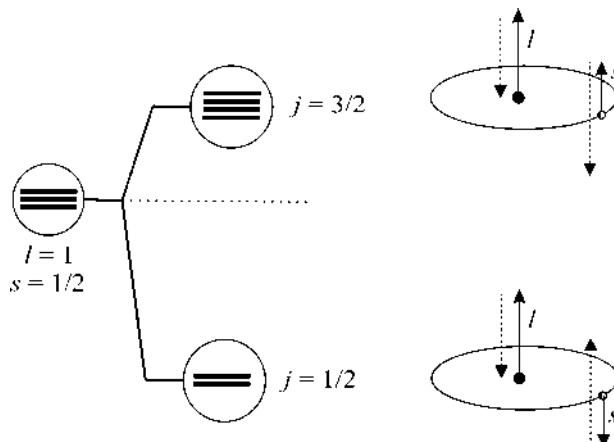
2.1. WPŁYW SPRĘŻEŃ SPINOWO-ORBITALNYCH NA ENERGIE ORBITALI

Kolejnym krokiem służącym zrozumieniu konfiguracji elektronowych atomów i jonów stało się uwzględnienie osiągnięć szczególnej teorii względności Einsteina, poprzez narzucenie ograniczenia na prędkość światła do wartości ok. 3×10^8 m s⁻¹. Rozszerzenia koncepcji Schrödingera o pierwszą grupę efektów relatywistycznej natury dokonał już w 1928 r. P. Dirac, tworząc podwaliny pod relatywistyczną mechanikę kwantową. Od strony empirycznej konieczność rozwijania oryginalnej idei Schrödingera, w której pierwotnie nie pojawiało się pojęcie spinu elektronu, wynikała z analizy subtelnej struktury elektronowych widm pierwiastków – np. żółta linia widmowa D sodu jest w istocie dubletem³ odpowiadającym długościom fal 589,8 nm oraz 589,2 nm [14]. Odpowiadają one przejściom między termami: $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ oraz $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$.

Dla wyjaśnienia tego zjawiska konieczne okazało się przyjęcie koncepcji sprzężeń między wektorami orbitalnego i spinowego momentu pędu elektronu poprzez momenty magnetyczne. Bardziej szczegółowe rozważania wykazały, że dla „lekkich” pierwiastków ($Z \leq 40$) można stosować, bez popełnienia większego błędu tzw. sprzężenie Russella-Saundersa, polegające na oddziaływaniu sumarycznych orbitalnych (L) i spinowych (S) momentów pędu, z wytworzeniem wektorów całkowitego momentu pędu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Z kolei dla „ciężkich” pierwiastków ($Z > 40$), o których w dużym stopniu traktuje to opracowanie, właściwe okazało się przyjęcie najpierw sprzężenia spin-orbita dla pojedynczego elektronu, czyli wektorów $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, z wytworzeniem następnie wypadkowych wektorów \mathbf{J} , co określane jest jako

³ Ściśle rzecz ujmując, stosując spektrometry wysokiej rozdzielczości można wykryć nadsubtelną strukturę żółtej linii widmowej D sodu, złożoną z większej od 2 liczby linii, co wynika z rozszczepienia termu $^2S_{1/2}$ na dwa poziomy energetyczne, a termu $^2P_{3/2}$ na cztery poziomy.

sprężenie $j-j$ [14, 15]. W odniesieniu do utworzonych w wyniku takich sprężeń nowych funkcji falowych stosuje się także pojęcie *spinorów*. W ramach tego ostatniego schematu sprężeń, orbitale s (ze względu na $l = 0$, czyli zerową wartość wektora orbitalnego momentu pędu) są tożsame ze spinorami $s_{1/2}$, ale orbitale p (a także d i f) ulegają rozszczepieniu na dwa zespoły poziomów, odpowiadające sprężeniom $j = l - s$ (antyrownoległa orientacja wektorów, 2 spinory $p_{1/2}$ o niższej energii) i $j = l + s$ (równoległa orientacja, 4 spinory $p_{3/2}$ o wyższej energii), co pokazuje rys. 5.



Rysunek 5. Schemat sprężenia orbitalno-spinowego dla elektronu na orbitalu p , prowadzącego do rozszczepienia zdegenerowanych orbitali p na orbitale (spinory) $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$, z zachowaniem ich oryginalnego energetycznego „środka ciężkości”. Strzałki ciągłe – wektory orbitalnego (l) i spinowego (s) momentu pędu; strzałki przerywane – wektory momentów magnetycznych związanych z orbitalnymi i spinowymi momentami pędu (na podst. [15])

Figure 5. Scheme of the spin-orbital coupling for the electron on p orbital, leading to the splitting of the degenerate p orbitals into orbitals (spinors) $p_{1/2}$ and $p_{3/2}$, preserving their original energetic center of gravity. Solid arrows - vectors of orbital (l) and spin (s) angular momentum; dashed arrows – vectors of magnetic moments related to orbital and spin angular momentum (based on [15])

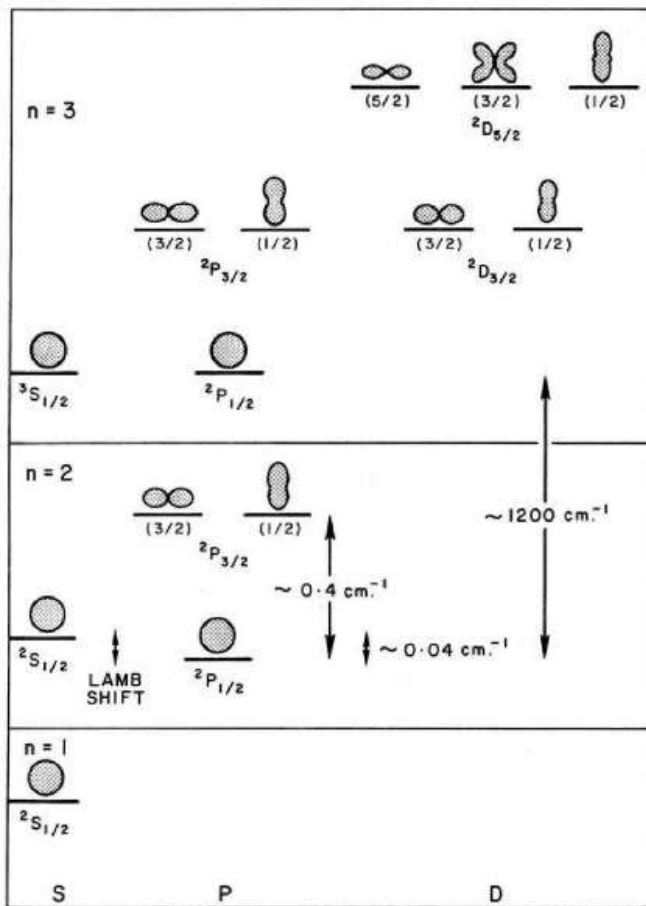
Graficzna reprezentacja wektorów orbitalnego i spinowego momentu magnetycznego elektronu, przez analogię do zachowania dwóch zwykłych magnesów ustawianych względem siebie różnie skierowanymi polami magnetycznymi, pozwala zrozumieć, dlaczego równoległa orientacja wektorów momentów magnetycznych elektronu jest mniej korzystna energetycznie niż orientacja antyrównoległa.

Ogólnie, wielkość tego rozszczepienia jest proporcjonalna do Z^4 , a ponadto jego relatywistyczny charakter przejawia się w tym, iż jest ono odwrotnie proporcjonalne do kwadratu prędkości światła [15]. Zatem gdyby prędkość ta mogła teoretycznie

osiągać wartość nieskończoną, rozszczepienie nie miałyby miejsca. W istocie idea Diraca usuwa rozróżnienie na orbitalny i spinowy moment pędu elektronu, zastępując go pojedynczym całkowitym momentem pędu kwantowanym liczbą j . Spinory o takiej samej liczbie kwantowej j mają taką samą symetrię przestrzenną, a więc np. $ns_{1/2}$ i $np_{1/2}$ mają kształt sferyczny. Analogiczne podobieństwa, rozszerzające się na część zależną od kątów w przestrzeni (część kątową), dotyczą spinorów $np_{3/2}$ i $nd_{3/2}$ itd. [6]. Istotne jest to, że w przeciwieństwie do nierelatywistycznego orbitalu, zależnego od liczb kwantowych (n, l, m), który może być zajęty maksymalnie przez 2 elektrony różniące się magnetyczną liczbą spinową m_s , relatywistyczny spinorbital opisany liczbami kwantowymi (n, l, j, m_j) może być zajęty tylko przez jeden elektron.

Zatem nawet w atomie jednoelektronowym energia elektronu nie jest już jednoznaczna funkcją liczb n i l , ponieważ tej samej wartości pobocznej liczbie kwantowej l odpowiadają dwie liczby $j = l \pm 1/2$, za to podpowłoki o tych samych wartościach n i j mają tę samą energię, czyli są w ujęciu Diraca zdegenerowane.

Jednak energie spinorów $2s_{1/2}$ i $2p_{1/2}$ różnią się o niewielką wartość (1,060 MHz) [6], oznaczającą tzw. przesunięcie Lamba (rys. 6). Efekt ten, którego Dirac nie przewidział w swojej oryginalnej teorii relatywistycznej, został opisany w 1947 przez W. E. Lamba (1913 – 2008) i jego studenta R. C. Retherforda na podstawie analizy mikrofalowego widma wodoru [17]. Wyjaśnienie tego zjawiska należy do zagadnień elektrodynamiki kwantowej i wiąże się ze specyficznymi dla orbitali s “drżącymi” ruchami elektronów (niem. “*Zitterbewegung*”, ang. “*jitter movement*”) [18] w pobliżu jąder atomowych, przez co energia spinorów $2s_{1/2}$ ulega podwyższeniu (będzie o tym mowa także w dalszej części tego opracowania). Przesunięcie Lamba ma miejsce także dla liczb kwantowych $n > 2$, ale ze wzrostem n staje się coraz mniejsze. Warto pamiętać, że za rozwój elektrodynamiki kwantowej, związany z odkryciem przesunięcia Lamba, jego autor został uhonorowany Nagrodą Nobla z fizyki w 1955 roku.



Rysunek 6. Schematyczny diagram poziomów energetycznych atomu wodoru zgodny z teorią Diraca. Przesunięcie Lamba pokazane jest dla poziomów o $n = 2$. Wartość liczby kwantowej m ujęta jest w nawiasach. Przedruk za zgodą z [16]. Copyright 1969 American Chemical Society

Figure 6. Schematic diagram of the energy levels of hydrogen according to the Dirac theory. The Lamb shift is shown for the $n = 2$ levels. The value of the quantum number m is bracketed. Reprinted with permission from [16]. Copyright 1969 American Chemical Society

W odróżnieniu od nierelatywistycznych orbitali Schrödingera, które (poza $1s$) charakteryzują się powierzchniami węzłowymi (czyli powierzchniami, którym odpowiadają zerowe wartości funkcji falowej Ψ , przekładające się na miejsca zerowe odpowiadających im radialnych gęstości prawdopodobieństwa $P(r)$, por. rys. 1), spinory nie mają węzłów, lecz osiągają co najwyżej w analogicznych miejscach niewielkie wartości radialnej gęstości prawdopodobieństwa, rzędu $(Z/137)^2 r^{2n-2} e^{-2r/n}$ [18]. W konsekwencji braku węzłów dla relatywistycznych funkcji falowych traci rację bytu niepokojące w ramach konstrukcji Schrödingera pytanie, w jaki sposób elektrony przechodzą przez miejsca o radialnej gęstości $P(r) = 0$. Jak pokazał P. G.

Nelson [19], na pytanie to próbowano znaleźć różne odpowiedzi, zanim nie skonstatowano, że węzły w konstrukcji mechaniki falowej Schrödingera są w pewnym sensie jej „artefaktami”, a mechanika nierelatywistyczna nie jest ostatecznym sposobem opisu sytuacji elektronów w atomie. Innymi słowy, gdyby formalnie zrezygnować z ograniczenia prędkości światła i przyjąć $c \rightarrow \infty$ w konstrukcji Diraca, lokalna gęstość prawdopodobieństwa, w miejscach odpowiadających węzłom w ujęciu Schrödingera, w granicy osiągnęłaby wartość zerową.

Relatywistyczny, szczegółowy opis atomów *wieloelektronowych* jest bardziej złożony, podobnie jak w przypadku nierelatywistycznej mechaniki falowej Schrödingera, wykorzystującej przybliżenia oparte m. in. na orbitalach wodoropodobnych. Zarazem relatywistyczna modyfikacja kształtu (części kątowej) funkcji falowych elektronów może wpływać na tworzenie wiązań chemicznych nie tylko z powodu zmian energii, ale także ze względu na zmiany kształtu przestrzennego tych funkcji, co modyfikuje geometrię możliwych do utworzenia wiązań. Koncepcję rozszczepienia orbitali p , d i f na spinory można zastosować także do wyjaśnienia trwałości pośrednich stopni utlenienia pierwiastków o atomach wieloelektronowych [20, 21] (por. rozdział 2.2.2).

2.2. EFEKTY RELATYWISTYCZNE W ATOMACH „CIĘŻKICH” PIERWIASTKÓW

2.2.1. Pierwotne i wtórne skalarne efekty relatywistyczne

Opisane w poprzednim rozdziale rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali p , d i f na spinory to tylko część efektów relatywistycznych. Kolejna ich grupa jest **bardzo ważna** dla **nowoczesnego wykształcenia** każdego chemika. Niech za usprawiedliwienie do poniższych rozważań posłuży tytuł jednego z artykułów opublikowanych w *Journal of Chemical Education* w 1991 roku: „*Why Is Mercury Liquid? Or, Why Do Relativistic Effects Not Get into Chemistry Textbooks?*” [22].

Ogólnie mówiąc, omawiane tu efekty relatywistyczne wynikają z tego, że dla pierwiastków o stosunkowo dużym ładunku jądra atomowego, **szybkość ruchu elektronów w atomie staje się istotnym ułamkiem (sięgającym nawet połowy) prędkości światła**, co jest przyczyną istotnych zmian w geometrii rozkładu i energii elektronów, zarówno rdzeniowych, jak i walencyjnych. Ciekawostką jest historyczna opinia Diraca, który uważał, iż prędkość osiągnięta przez elektrony (dokładniej: tworzące wiązania chemiczne między atomami) może być jedynie niewielkim ułamkiem prędkości światła, nie podzielał więc opublikowanej kilka lat wcześniej

koncepcji Sommerfelda, opisującej relatywistyczne orbity elektronu w atomach na podstawie relatywistycznego przyrostu jego masy [23] (rozdz. 1.1). Jednak to Sommerfeld miał rację, co później wykazały już wstępne obliczenia, wykonane dla elektronów w atomie rtęci ($Z = 80$). Uświadomienie sobie konsekwencji takich efektów relatywistycznych powoduje istotne pogłębienie zrozumienia różnych, także wcześniej uważanych za anomalne, właściwości pierwiastków i ich związków. Co więcej, uwzględnienie tego typu efektów relatywistycznych pozwala **przewidywać dalszą ewolucję układu okresowego, wraz z jej ograniczeniami**.

Omawiany tu typ skalarnych (dla odróżnienia od wektorowej natury sprzężeń spin-orbita) efektów relatywistycznych został potwierdzony odpowiednimi obliczeniami stosunkowo niedawno, bo w latach 70-tych XX stulecia. Od tej pory minęło już bez mała pół wieku, niełatwo więc zrozumieć, dlaczego opisu tych efektów trudno szukać nawet w renomowanych, polskich i zagranicznych podręcznikach chemii nieorganicznej. Chlubnym wyjątkiem pozostaje pionierskie na naszym rynku opracowanie Prof. S. Siekierskiego [20], wydane później w rozszerzonej wersji anglojęzycznej [21]). Czytelnik spragniony dalszej wiedzy na temat tego typu efektów relatywistycznych musi więc poszukiwać jej w oryginalnych i przeglądowych publikacjach naukowych, np. autorstwa P. Pyykkö [24, 25], K. B. Yatsimirskiego [26], H. Takewaki i in. [27] oraz N. C. Pypera [28] lub w naukowo-dydaktycznych artykułach w *Journal of Chemical Education* [6, 22, 29-31].

Wprowadzając od ponad 20 lat moich studentów w tę problematykę, porównuję promienie atomowe pierwiastków 4. 5. i 6. okresu i konfrontuję je z konfiguracjami elektronowymi⁴:

$$r(\text{Cr}) = 124,9 \text{ pm} < r(\text{Mo}) = 136,2 \text{ pm} \approx r(\text{W}) = 137,9 \text{ pm}$$

$$\text{Cr} [\text{Ar}]3d^5 4s^1 \quad \text{Mo} [\text{Kr}]4d^5 5s^1 \quad \text{W} [\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2 \quad (7)$$

W klasycznym kursie chemii nieorganicznej podobieństwo promieni molibdenu i wolframu tłumaczy się wpływem tzw. kontrakcji lantanowcowej, sprowadzającej się do kompresji rozmiarów atomu wskutek przewagi przyciągania zewnętrznych elektronów 6s przez słabo ekranowane jądro atomowe o rosnącym ładunku nad efektem jednoczesnej przestrzennej rozbudowy geometrycznie wewnętrznego poziomu 4f. Jednak podobieństwo promieni (i w konsekwencji – także właściwości chemicznych) molibdenu i wolframu nie przekłada się na podobieństwo konfiguracji elektronowych, ponieważ w atomie W nie zachodzi „promocja” elektronu: $6s \rightarrow 5d$, a zatem konfiguracja $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2$ ma niższą energię niż $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^1$. Oznacza to podwyższoną stabilność podpoziomu 6s, której wyjaśnienie okazało się możliwe dopiero po potwierdzeniu nowego typu efektów relatywistycznych.

⁴ pomijamy tu rozszczepienie na spinory, ponieważ najważniejsze jest obecnie obsadzenie podpoziomu 6s

Cennym dydaktycznie modelem okazuje się na tym etapie wodoropodobny atom Bohra, w którym prędkość stacjonarnego ruchu elektronu, wyznaczona przez warunek kompensacji siły przyciągania elektrostatycznego przez jądro atomowe i siły odśrodkowej działającej na elektron, jest wprost proporcjonalna do liczby porządkowej Z :

$$v = \frac{Ze^2}{2n\epsilon_0 h} \quad (8)$$

a stacjonarna odległość elektronu od jądra („promień orbity”) jest odwrotnie proporcjonalna do Z i – w oryginalnej wersji - do **spoczynkowej masy elektronu**, $m_{e,0}$:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_{e,0} e^2 Z} \quad (9)$$

W przypadku atomu wieloelektronowego, w odniesieniu do elektronów walencyjnych wartość Z oznacza ładunek jądra pomniejszony o odpowiednią stałą ekranowania ($Z-s$), w zależności od przestrzennego rozkładu radialnej gęstości prawdopodobieństwa elektronów. Jak wspomniano wyżej, kluczowe dla zrozumienia pierwotnej przyczyny obecnie omawianych efektów relatywistycznych jest przyjęcie, iż dla pierwiastków o dostatecznie dużym ładunku jądra atomowego (praktycznie począwszy od 6. okresu, czyli od $Z = 55$), ruch elektronów staje się tak szybki, że wywołuje niepomijalny wzrost masy elektronu (m_e) w porównaniu z jego masą spoczynkową $m_{e,0}$, zgodnie z zależnością:

$$m_e = \frac{m_{e,0}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (10)$$

W świetle relacji (9), po zamianie $m_{e,0}$ na m_e , oznacza to *kompresję* promienia orbity takiego elektronu, a w przełożeniu na bardziej nowoczesne rozważania - elektron podlegający tego rodzaju efektowi relatywistycznemu będzie przebywał średnio bliżej jądra atomowego. Innymi słowy, wykres jego radialnej gęstości prawdopodobieństwa $P(r)$ ulegnie przesunięciu w kierunku jądra atomowego, zmniejszając tym samym rozmiary atomu. Można sądzić, że tradycyjnie pojmowana kontrakcja lantanowcowa (a także aktynowcowa) jest przynajmniej po części wynikiem takiego efektu relatywistycznego.

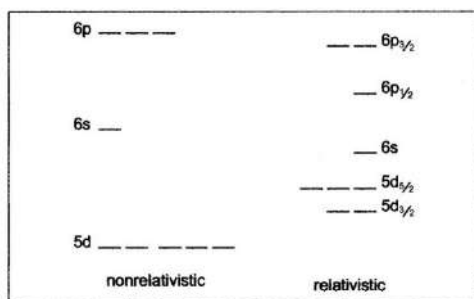
Głębsze zrozumienie specyficznego wpływu efektu relatywistycznego na walencyjne elektrony na orbitalach s , p , d i f wymaga ponownie odwołania się do różnego zakresu penetracji rdzenia atomowego (por. rys. 1). Najsilniejszy efekt penetracji, wykazywany przez orbitale s , powodujący, iż elektron opisany takim orbitalem doznaje oddziaływania z praktycznie nieekranowanym jądrem o ładunku Z , oznacza, że ulega on wtedy najsilniejszemu przyspieszeniu i związanemu z tym największemu relatywistycznemu wzrostowi masy (10), co powoduje jego większe zbliżenie się do jądra (9). To z kolei powoduje obniżenie energii potencjalnej i w konsekwencji - całkowitej energii elektronu, ponieważ jednoczesny wzrost ener-

gii kinetycznej elektronu nie kompensuje w pełni ujemnego wkładu energii potencjalnej. Można więc zrozumieć, dlaczego „promocja”, czyli przeniesienie elektronu z ustabilizowanego w ten sposób orbitalu $6s$ na orbital $5d$ w atomie wolframu jest utrudniona, co wyraża się podwyższoną pierwszą energią jonizacji tego i innych atomów pierwiastków 6. okresu. To, jak zarazem w nietrywialny sposób zmienia się energia orbitali $5d$, zostanie opisane poniżej.

Analogicznego co do kierunku, lecz ogólnie słabszego efektu relatywistycznego można oczekiwać dla elektronów opisanych orbitalami p , ze względu ich na mniejszy niż dla orbitali s , zakres penetracji rdzenia atomowego (rys. 1). Należy jednak zwrócić uwagę, że energia spinorów $p_{1/2}$ (o symetrii analogicznej do $s_{1/2}$) obniża się znacznie bardziej niż energia $p_{3/2}$. Zmiany energii dotyczące orbitali s i p , stabilizujące przede wszystkim elektrony opisane spinorami $s_{1/2}$ i $p_{1/2}$, określa się mianem **pierwotnych** efektów relatywistycznych.

Z kolei rozszczepione na odpowiednie spinory $d_{3/2}$ i $d_{5/2}$ oraz $f_{5/2}$ i $f_{7/2}$ orbitale d i f ulegają **odwrotnemu** co do kierunku zmian energii i zasięgu przestrzennego, **wtórному** efektowi relatywistycznemu, tzn. ich energie ulegają podwyższeniu, *destabilizując* zatem opisywane nimi elektrony. Uważa się, że przyczyną jest omówiony wyżej pierwotny efekt relatywistyczny, stabilizujący i kompresujący orbitale s i p tak wydajnie, że opisane nimi elektrony dodatkowo ekranują jądro atomowe przed oddziaływaniami z elektronami d i f o relatywnie nikłym efekcie penetracji (por. rys. 1). Taka destabilizacja orbitali d i f sprzyja zatem jonizacji atomów w kierunku dodatnich, w tym także względnie wysokich stopni utlenienia.

Ujęty łącznie w rozdziałach 2.1 i 2.2 wpływ wszystkich efektów relatywistycznych pokazuje schematycznie rys. 7.



Rysunek 7. Diagramy relatywistycznych i nierelatywistycznych poziomów energetycznych orbitali $5d$, $6s$ i $6p$. Przedruk za zgodą z [29]. Copyright 2005 American Chemical Society.

Komentarz: w przeciwieństwie do rys. 6 nie jest tu pokazana liczba spinorów, równa $2j+1$, tzn. dwukrotnie większa od liczby nierelatywistycznych orbitali (relatywistyczny spinorbital może być zajęty tylko przez jeden elektron) (*przyp. autora*)

Figure 7. Relativistic and nonrelativistic energy level diagrams for $5d$, $6s$, and $6p$ orbitals.

Reprinted with permission from [29]. Copyright 2005 American Chemical Society. Comment: unlike Fig. 6, the number of spinors is not shown here, equal to $2j+1$, i.e. twice the number of non-relativistic orbitals (a relativistic spinorbital can only be occupied by one electron) (author's note)

2.2.2. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości chemiczne pierwiastków i ich związków

Jak wspomniano wyżej, istotny wpływ efektów relatywistycznych związanych ze wzrostem prędkości elektronów w atomach obserwuje się ogólnie dla pierwiastków od 6. okresu począwszy, lecz w poszczególnych blokach układu okresowego wpływ ten może mieć odmienny nie tylko ilościowo, ale także jakościowo charakter. Warto więc omówić osobno szczególne właściwości uzyskane w ten sposób przez pierwiastki bloku *5d*, *6p*, *4f*, *5f*, *6d* i *7p*, a także wykorzystać efekty relatywistyczne do przewidywania właściwości najnowszych, syntetycznych pierwiastków o krótkich czasach połowicznego rozpadu, poczynając od rutherforda (Rf).

Pierwiastki bloku 5d

Reprezentatywne przykłady [20 – 31] spektakularnego wpływu efektów relatywistycznych na właściwości fizykochemiczne pierwiastków bloku *5d* i ich związków zestawione są w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości wybranych pierwiastków z bloku *5d* i ich związków

Table 1. Examples of the influence of relativistic effects on the properties of selected *5d* block elements and their chemical compounds

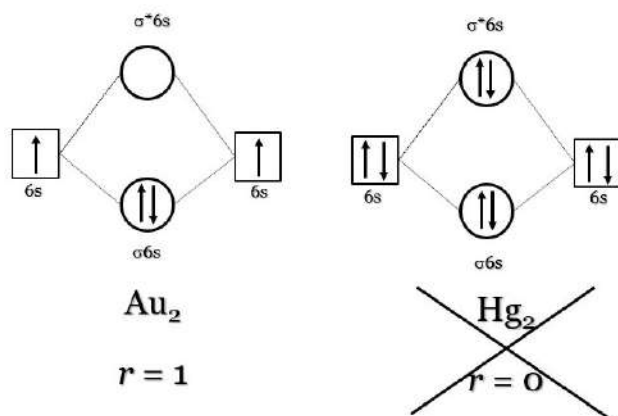
Efekt relatywistyczny	Przykład właściwości
Stabilizacja orbitali $6s$ ($6s_{1/2}$)	<ol style="list-style-type: none"> 1) Szlachetność i żółta barwa metalicznego złota (współdziałanie z destabilizacją orbitali <i>5d</i>) 2) Niska temperatura topnienia i temperatura wrzenia rtęci 3) Stopień utlenienia Au(-I) 4) Trwałość izoelektronowych cząstek Au₂ i Hg₂²⁺
Destabilizacja orbitali $5d_{5/2}$	<ol style="list-style-type: none"> 1) Trwałość związków Au(III), np. HAuCl₄, w porównaniu ze związkami Cu(III) lub Ag(II); istnienie związków Au(V): AuF₅ (Au₂F₁₀), AuF₆ 2) Trwałość związków Pt(IV) 3) „anomalnie” wysoki stopień Pt(VI) (PtF₆)

W komentarzu do Tabeli 1 warto zwrócić uwagę, że istotny wpływ efektów relatywistycznych ujawnia się zarówno w porównaniu właściwości pierwiastków samego 6. okresu (ze szczególnym uwzględnieniem sąsiadujących ze sobą złota i rtęci), jak i w ich porównaniu z analogicznymi pierwiastkami 5. okresu. Mimo że teoretycznie natężenie efektów relatywistycznych powinno być monotonicznie rosnącą funkcją Z^2 , w praktyce w bloku $5d$ osiąga ono apogeum dla złota, zapewne z nie do końca jeszcze zrozumianych powodów. Ocenia się przy tym, że $2/3$ energetycznej stabilizacji orbitalu $6s$ w złocie wynika z pierwotnego efektu relatywistycznego, a pozostałe $1/3$ można przypisać tradycyjnie pojmowanej kontrakcji lantanowcowej. Stabilizacja orbitalu $6s$ przez efekt relatywistyczny powoduje obniżenie jego energii aż o $1,93$ eV (186 kJ mol⁻¹) [28]. Szlachetność metalicznego złota tylko w pewnym stopniu wynika z umiarkowanej entalpii atomizacji jego kryształu (ok. 370 kJ mol⁻¹, dla porównania z maksymalną dla metali wartością 860 kJ mol⁻¹ cechującą wolfram). Przede wszystkim jest ona wynikiem bardzo wysokiej energii jonizacji uwolnionych z sieci krystalicznej atomów Au ($I_1 \approx 9,225$ eV; 889 kJ mol⁻¹, w zestawieniu z zaledwie ok. $7,576$ eV; 730 kJ mol⁻¹ dla Ag) [28]).

Z tej samej przyczyny relatywnie wysokie staje się powinowactwo elektronowe swobodnego atomu złota ($2,307$ eV, ok. 222 kJ mol⁻¹) zbliżone do analogicznej charakterystyki jodu (ok. $3,1$ eV, 299 kJ mol⁻¹), co tłumaczy względną trwałość jonu Au⁻. Przejawia się to we właściwościach połączenia CuAu, które nie jest połyskującym metalicznie, przewodzącym prąd elektryczny stopem, lecz czerwonym, przezroczystym półprzewodnikiem, krystalizującym układzie CsCl. Jest to więc połączenie bliższe strukturze kryształu soli Cs⁺Au⁻ [22, 28], które rozpuszcza się w ciekłym amoniaku z wytworzeniem niebieskiego adduktu z cząsteczką tego rozpuszczalnika [31]. Z kolei, wywołana przez wtórny efekt relatywistyczny destabilizacja orbitali $5d_{5/2}$ ułatwia tworzenie jonu Au(III), w przeciwieństwie do Ag, dla którego utworzenie związków Ag(III) poprzez odebranie łącznie 3 elektronów z $5s$ i $4d$ jest znacznie trudniejsze. Od strony ilościowej tłumaczy to w pewnym stopniu porównanie drugiego i trzeciego potencjału jonizacji Au ($20,5$ eV, $30,0$ eV) w porównaniu z analogicznymi danymi dla Ag ($21,49$ eV, $34,83$ eV) i Cu ($20,292$ eV, $36,83$ eV) [28].

Wpływ efektów relatywistycznych na złoto i rtęć przejawia się także w formach i stanach skupienia występowania tych pierwiastków w różnych warunkach. W fazie gazowej, po odparowaniu metalu, istnieją cząsteczki Au₂, podczas gdy dla rtęci dominują pojedyncze atomy Hg. Zatem wiązania Au-Au w cząsteczce Au₂ są szczególnie silne, ponieważ dokonują się z udziałem 2 orbitali $6s$, tworzących – analogicznie do cząsteczki wodoru – wypełniony molekularny orbital wiążący ($\sigma 6s$)²

oraz pusty antywiązący orbital σ^*6s (rys. 8). Efekty relatywistyczne nie są co prawda niezbędne dla powyższego rozumowania w jego jakościowym ujęciu, ale ocenia się, że to w ich wyniku energia dysocjacji Au_2 na atomy (ok. 220 kJ mol^{-1}) jest większa od energii dysocjacji jodu I_2 (ok. 150 kJ mol^{-1}). Dla porównania (rys. 8), podobny modelowy schemat dla cząsteczki Hg_2 postuluje kompensację wiążącego działania elektronów $(\sigma 6s)^2$ przez antywiązący wpływ konfiguracji $(\sigma^* 6s)^2$, analogicznie do zerowego rzędu wiązania dla hipotetycznej cząsteczki He_2 i stąd w fazie gazowej dominują atomy rtęci.



Rysunek 8. Oparta na koncepcji LCAO MO modelowa reprezentacja wiązań w cząsteczkach Au_2 i Hg_2 , tłumacząca poprzez analogię do trwałej cząsteczki H_2 (rzęd wiązania $r = 1$) i nietrwałej cząsteczki He_2 (rzęd wiązania $r = 0$), dominujące istnienie lub ograniczone tworzenie, odpowiednio, Au_2 i Hg_2

Figure 8. Based on the LCAO MO concept, a model representation of bonds in Au_2 and Hg_2 molecules, explaining by analogy to the stable H_2 molecule (bond order $r = 1$) and unstable He_2 molecule (bond order $r = 0$), the predominant existence or limited formation of Au_2 and Hg_2 , respectively

Na drodze analogicznych rozważań można także zrozumieć trwałość jonów Hg_2^{2+} , izoelektronowych z cząsteczką Au_2 , czyli poniekąd także istnienie kalomelu jako trwałej substancji. Analogicznym efektem relatywistycznym przypisywana jest także tendencja złota do tworzenia superklastrów, np. $\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}$ [26]. Biorąc pod uwagę rolę nanostruktur w procesach katalitycznych może okazać się konieczne uwzględnienie efektów relatywistycznych także dla zrozumienia działania tego typu katalizatorów i mechanizmów przebiegających z ich udziałem reakcji chemicznych [26].

Natura wiązań w *skondensowanych fazach* rtęci czy złota wymaga dodatkowego opisu, bowiem opisany wyżej modelowo brak oddziaływań kowalencyjnych Hg-Hg pozostawiałoby pole jedynie wiązaniom van der Waalsa (siłom dyspersyjnym), zbyt słabym, aby mogły one wyjaśnić ciekłość tego metalu w temperaturze pokojowej.

Ponadto, choć ciepło topnienia rtęci ($2,29 \text{ kJ mol}^{-1}$) jest znacznie mniejsze niż cynku ($7,35 \text{ kJ mol}^{-1}$) i kadmu ($6,30 \text{ kJ mol}^{-1}$) [28], wszystkie te wartości są także zbyt duże, aby wynikały wyłącznie z samych sił dyspersyjnych przyciągania atomów w stanach podstawowych o konfiguracji ns^2 . Istnienie faz skondensowanych Zn, Cd i Hg można jednak wyjaśnić, uwzględniając dodatkowy udział w tworzeniu wiązań międzyatomowych (pasm energetycznych) także orbitali np , czyli biorąc pod uwagę konfigurację ns^1np^1 , której średnia energia nie powinna być zbyt duża w porównaniu z energią ns^2 . Istota rozumowania polega na tym, że dla rtęci udział orbitalu $6s$ w takich wiązaniach jest mniejszy niż dla Zn i Cd, ponieważ różnica energii między stanem podstawowym $6s^2$ i średnią energią 12 poziomów $6s^16p^1$ (wynosząca $5,56 \text{ eV}$) jest znacznie większa niż dla Zn ($4,39 \text{ eV}$) i Cd ($4,26 \text{ eV}$) [28]. Zatem ciekłość rtęci w temperaturze pokojowej jest jakościową konsekwencją ilościowych, energetycznych różnic między orbitalami $6s$ i $6p$, spowodowanych przez szczególnie silną relatywistyczną stabilizację podpoziomu $6s$ [28]. Dla porównania, analogiczne dane eksperymentalne i obliczenia dla złota dowodzą, iż wiązania Au-Au w Au(s) tworzone są istotnie przez pojedyncze elektrony z orbitali $6s$, z pewnym udziałem orbitali $5d$, ale praktycznie bez wkładu od orbitali $6p$ [22].

Wychodząc poza dwuatomowe cząsteczki, można dodać, że zaawansowane obliczenia struktury klastrow Hg_n dowodzą, iż oddziaływania międzyatomowe zmieniają się od wiązań van der Waalsa dla małych wartości stopnia agregacji n , poprzez wiązania kowalencyjne dla $n \approx 13$, aż do wiązania metalicznego dla $n > 100$ [31]. Ponadto, silna stabilizacja w pełni obsadzonych orbitali $6s$ rtęci może w pewnym stopniu tłumaczyć także jej nieco mniejsze (ok. $1 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$), w porównaniu ze złotem (ok. $4 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$) przewodnictwo elektryczne.

Przechodząc teraz do opisu powstawania barwy powierzchni metali, z wystarczająco dobrym przybliżeniem można je półilościowo powiązać z przejściami elektronowymi z orbitali $(n-1)d$ na orbitale ns . Bez uwzględniania efektów relatywistycznych dla miedziowców można by oczekiwać monotonicznego wzrostu różnicy energii $E(ns) - E((n-1)d)$ w dół ich grupy, oznaczającego przesunięcie w tym kierunku zakresu absorpcji promieniowania do coraz bardziej krótkofalowych wartości. Tymczasem złoto okazuje się podobne do „czerwonej” miedzi, ponieważ efekty relatywistyczne powodują obniżenie odstępu energetycznego między orbitalami $5d$ i mającymi od nich wyższą energię orbitalami $6s$ - ze względu zarówno na stabilizację orbitali $6s$, jak i destabilizację orbitali $5d$. Obliczenia [28] pokazują, że energia przejścia elektronowego z $5d$ do pasma przewodnictwa maleje z $3,5 \text{ eV}$ (teoretycznej wartości nierelatywistycznej, zbliżonej do charakterystycznej dla Ag) do skorygowanej na efekty relatywistyczne wartości

ok. 2,3 eV, co oznacza absorpcję przez metaliczne złoto niebieskiego i fioletowego światła, a odbijanie żółtego i czerwonego.

Analogiczna argumentacja dotyczy osiągnięcia przez złoto wysokich stopni utlenienia w związkach chemicznych. W odniesieniu do wolnych atomów, biorąc pod uwagę rozszczepienie spinorów, oblicza się, iż destabilizacja orbitali $5d$ w atomie złota przekłada się na podwyższenie ich teoretycznej nierelatywistycznej, zdegenerowanej energii, wynoszącej $-14,177$ eV do relatywistycznej wartości $-13,442$ eV dla $5d_{3/2}$ i $-11,674$ eV dla $5d_{5/2}$ [28]. Dzięki temu zamkniętopowłokowa struktura $5d^{10}$ może zostać naruszona i związki złota na stopniach utlenienia wyższych od jedności (por. Tab. 1) mogą być traktowane jako połączenia pierwiastka przejściowego. Na podstawie analogicznego rozumowania tłumaczymy możliwość przyjmowania wysokich stopni utlenienia przez platynę o relatywistycznej konfiguracji atomu $[\text{Xe}]4f^{14}(5d_{3/2})^4(5d_{5/2})^56s^1$. Wynikają z niej nie tylko niskie (Pt(II), analogiczne do Pd(II)), ale także wysokie stopnie utlenienia: Pt(IV) i wręcz anomalne w tym obszarze układu okresowego Pt(V) w PtF_6^- oraz Pt(VI) w PtF_6 . Z kolei "srebrna" barwa metalicznej platyny świadczy o tym, że przejścia elektronowe $5d \rightarrow 6s$, mimo sąsiedztwa tego pierwiastka ze złotem, zachodzą tu w obszarze ultrafioletowym.

Pierwiastki bloku 6p

Tabela 2 podaje reprezentatywne przejawy wpływu efektów relatywistycznych na właściwości pierwiastków bloku 6p.

Tabela 2. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości wybranych pierwiastków z bloku 6p i ich związków

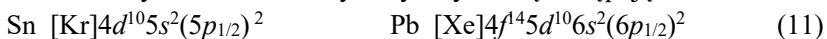
Table 2. Examples of the influence of relativistic effects on the properties of selected 6p block elements and their chemical compounds

Efekt relatywistyczny	Przykład właściwości
Stabilizacja orbitali $6p_{1/2}$ i $6s_{1/2}$	1) Stopnie utlenienia Bi(I) i Po(II). 2) Większa trwałość stopnia utlenienia Pb(II), w porównaniu z Sn(II) jako silnym reduktorem 3) Mniejsza trwałość Pb(IV) w porównaniu z Sn(IV) 4) Większa trwałość Tl(I) w porównaniu z Tl(III)

Chociaż bizmut występuje w większości związków na III i V stopniu utlenienia, istnieją także połączenia Bi(I), do których należy m. in. zidentyfikowany w 1971 r. związek $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18} \equiv (\text{Bi}^+)(\text{Bi}_9^{5+})(\text{HfCl}_6^{2-})_3$, a także gazowe formy BiX ($\text{X} = \text{halogen}$) powstające nad ogrzewanymi mieszaninami Bi-BiX₃ [32].

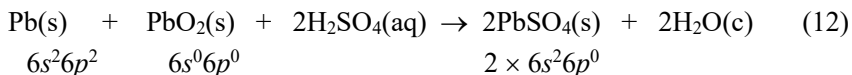
Odnosnie do polonu, jego konfiguracja elektronowa, zapisana jako $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2(6p_{1/2})^2(6p_{3/2})^2$ może wyjaśnić pewną trwałość kationu Po^{2+} o konfiguracji $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2(6p_{1/2})^2$ jako wynikającą z: (1) obniżonych dwóch pierwszych energii jonizacji z poziomu orbitali $6p_{3/2}$, o energii wyższej niż dla orbitali $6p_{1/2}$ z powodu relatywistycznego sprzężenia spin-orbita (por. rys. 6) oraz (2) dodatkowej stabilizacji spinora $6p_{1/2}$ przez pierwotny skalarny efekt relatywistyczny.

W odniesieniu do ołowiu, dla entuzjastów motoryzacji szczególnie interesująca może być poparta obliczeniami kwantowochemicznymi opinia, wyrażona już w tytule odnośnej pracy *Relativity and the Lead-Acid Battery* [33], iż przemysł samochodowy rozwinął się poniekąd także dzięki istotnym efektom relatywistycznym wykazywanym przez ołów. Konfiguracje stanu podstawowego Pb i Sn - o znacznie słabszych efektach relatywistycznych - są następujące:



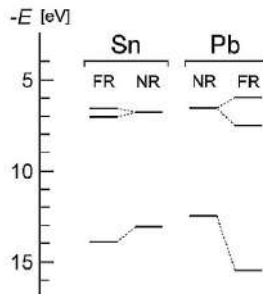
Jak wiadomo, jony cyny(II) w roztworach wodnych są silnymi reduktorami i łatwo przechodzą w bardziej trwałe połączenia Sn(IV), co oznacza utlenianie Sn(II) według schematu $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2 \rightarrow [\text{Kr}]4d^{10}$. Związki ołowiu(II) są znacznie bardziej trwałe, a Pb(IV) wykazuje nawet pewne działanie utleniające, ponieważ odebranie 2 elektronów z Pb(II) w procesie $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 \rightarrow [\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ jest utrudnione przez stabilizujący orbital $6s$ pierwotny skalarny efekt relatywistyczny. W tradycyjnych opracowaniach z zakresu chemii ogólnej i nieorganicznej, nawet w ich stosunkowo nowych wydaniach (np. [34]) wciąż ujmuje się tę w istocie relatywistyczną sytuację nieco magicznym terminem „efektu nieczynnej pary elektronowej”, zgodnie z historyczną już ideą Sidgwicka. Trzeba jednak oddać sprawiedliwość C. K. Jørgensenowi, który już w 1960 interpretował specyficzną charakterystykę roli elektronów $6s^2$ jako mogącą wynikać z efektów relatywistycznych [26]. Wyniki obliczeń dla Sn i Pb, ilustrujące różny wpływ efektów relatywistycznych na energię kluczowych orbitali p ($p_{1/2}$, $p_{3/2}$) i s w Sn i Pb pokazuje rys. 9.

W trakcie rozładowywania akumulatora ołowiowego, przebiegającego zgodnie z sumarycznym równaniem reakcji (pominięto nienaruszane, zamkniętopowłokowe struktury $4f^{14}5d^{10}$):



ilość wydzielonej (wcześniej zakumulowanej w wyniku ładowania) energii wynika w dużym stopniu z przejścia elektronów ze względnie słabo stabilizowanych podpoziomów $6p_{1/2}$ atomów Pb w metalicznej sieci krystalicznej na znacznie silniej stabilizowane orbitale $6s$ jonu Pb(IV) w PbO_2 . Autorzy pracy [33] pokazują, iż efekt relatywistyczny miał istotny wpływ na rozwój przemysłu motoryzacyjnego ze wzglę-

du na to, że ok. 1,74 V, tzn. 83% maksymalnego napięcia akumulatora ołowiowego $U = 2,107$ V można przypisać efektom relatywistycznym.



Rysunek 9. Relatywistyczne (FR) i nierelatywistyczne (NR) energie orbitali, obliczone metodą Hartree-Focka dla atomów cyny i ołowiu w ich stanach podstawowych ns^2np^2 . Należy zauważyć relatywistyczną stabilizację poziomu ns (najniższej położonego na rysunku), prowadzącą do większej siły utleniającej Pb^{IV} w porównaniu z Sn^{IV} . Dane zaczerpnięto z [35]. Przedruk za zgodą autora (R. Ahuja) i American Physical Society z [33]. Copyright 2011 American Physical Society. Komentarz: FR (*Fully Relativistic*) oznacza wyniki obliczeń uwzględniających wszystkie efekty relatywistyczne, tzn. z uwzględnieniem sprzężeń spin-orbita, które pominięto w uproszczonej wersji obliczeń, oznaczonej jako SR (*Scalar Relativistic*)

Figure 9. Relativistic (FR) and nonrelativistic (NR) Hartree-Fock orbital energies for the tin and lead atoms in their ns^2np^2 ground state. Note the relativistic stabilization of the ns level (lowest in the Figure), leading to higher oxidative power for Pb^{IV} than for Sn^{IV} . Data from [33]. Reprinted with permission of the author (R. Ahuja) and American Physical Society from [35]. Copyright 2011 by the American Physical Society. Comment: FR (*Fully Relativistic*) means the results of calculations taking into account all relativistic effects, i.e., including spin-orbit couplings, which were omitted in the simplified version of the calculations, marked as SR (*Scalar Relativistic*)

Analogicznie, tzn. „efektem nieczynnej pary elektronowej” tłumaczono także większą trwałość jonów Tl^+ w porównaniu z Tl^{3+} , choć jest to także wynik stabilizującego orbital $6s$ pierwotnego efektu relatywistycznego. Jako kolejny przykład tego, że nie należy zapominać o wpływie otoczenia chemicznego na przyjmowane konfiguracje elektronowe atomów i jonów, warto przypomnieć, że jon Tl^{3+} co prawda wymaga znacznej energii jonizacji atomu talu, ale jest także znacznie silniej hydratowany niż Tl^+ . Przesuwa to w prawo równowagę dysproporcjonowania, nietrwałych termodynamicznie w roztworach wodnych, jonów $Tl^{2+}(aq)$ do $Tl^+(aq)$ i $Tl^{3+}(aq)$, dzięki czemu istnieją także sole Tl^{3+} [20, 21].

Efekty relatywistyczne w różny sposób wpływają także na tworzenie wiązań metal-metal w bloku $6p$ i $5d$. O ile, jak opisano wyżej, w cząsteczce Au_2 istnieje pojedyncze wiązanie sigma z udziałem stabilizowanych orbitali $6s$, o tyle wiązanie $Tl-Tl$, w które zaangażowane są orbitale $6p_{1/2}$ wydaje się mieć bardziej złożoną

naturę, będąc w 1/3 będąc antywiązącym typu σ i w 2/3 wiążącym typu π (lub na odwrót) [26].

Pierwiastki bloku 4f

Wpływ różnych efektów, w tym relatywistycznych na orbitale 4f jest przyczyną podobieństwa chemicznych właściwości lantanowców (Ln), które przyjmują dzięki temu głównie stopień utlenienia III (z nielicznymi wyjątkami, dotyczącymi tworzenia także kationów Sm^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{4+} i Pr^{4+}). Tradycyjna koncepcja „kontrakcji lantanowcowej” obrazowana jest przez monotonicznie malejące wartości promieni jonów Ln(III) wzdłuż tej grupy, co przekłada się np. na stopniowe obniżenie zasadowości wodorotlenków $\text{Ln}(\text{OH})_3$. W rozdziale 1.2 wspomniany został efekt energetycznego i przestrzennego kolapsu orbitali 3d i 4d. Analogiczne zjawisko przypisuje się również lantanowcom (a także aktynowcom), co oznacza w tym przypadku drastyczną kompresję przestrzenną orbitali 4f, zachodzącą przy przejściu od La ($Z = 57$) do Ce ($Z = 58$). Jak wspomniano wyżej, do efektywnego potencjału działającego na elektron wchodzi wkład od kwadratu jego orbitalnego momentu pędu, $l(l+1)\hbar^2$, który dla elektronów f ($l = 3$) przyjmuje względnie wysoką wartość, w porównaniu z orbitalami s , p i d . Można wykazać, że dla lantanowców zależność takiego efektywnego potencjału od odległości od jądra atomowego ma kształt przedzielonej barierą podwójnej studni potencjału [28, 36], przy czym dla pierwszej z nich potencjał przyjmuje wartości dodatnie od $r = 1,96 \text{ \AA}$, a druga, zewnętrzna studnia rozciąga się od $3,18 \text{ \AA}$ do nieskończoności. Istotne jest to, że dla La ($[\text{Xe}]5d^1 6s^2$) elektrony 4f znajdują się jeszcze w obrębie zewnętrznej studni potencjału, co oznacza także ich przestrzenną ekspansję, ale dla ceru ($[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$) – sięgają już studni wewnętrznej, gdy staje się ona wtedy dostatecznie głęboka. W konsekwencji orbitale 4f w atomie ceru ulegają na tyle istotnej energetycznej stabilizacji, że przyjmują już jeden elektron, a ponadto ich promień ulega znacznej kompresji – od wartości $6,35 \text{ \AA}$ w La do zaledwie $0,552 \text{ \AA}$ i na tym polega kolaps energetyczny i przestrzenny orbitali 4f [28]. Należy jednak podkreślić, że zjawisko kolapsu - co do jego istoty, podobnie jak dla bloku d - opisywane jest zarówno przez nierelatywistyczną, jak i relatywistyczną mechanikę kwantową, a więc efekty relatywistyczne wpływają jedynie na jego ilościową charakterystykę. W miarę przesuwania się w prawo wzdłuż grupy lantanowców następuje dalszy wzrost głębokości wewnętrznej studni potencjału, sprzyjający utrzymywaniu się konfiguracji typu $4f^n 6s^2$ (z wyjątkiem gadolinu o konfiguracji $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$, ilustrującej z kolei to, że bardziej korzystny energetycznie jest w połowie zapełniony poziom $4f^7$, w porównaniu z konfiguracją $4f^8$, zawierającą zmuszony do sparowania elektron. Efekty te, w połączeniu z kompresją rozmiarów orbitali 4f, tłumaczą, dla-

czego lantanowce z reguły tworzą kationy $3+$, nienaruszające w istotnym stopniu konfiguracji $4f^n$, energetycznie coraz silniej ustabilizowanej przez rosnący ładunek jądra atomowego i przestrzennie trudnodostępnej [28].

Pierwiastki bloku 5f

W grupie aktynowców, analogicznie do lantanowców, teoria *nierelatywistyczna* przewiduje, iż kolaps energetyczny i przestrzenny orbitali $5f$ powinien nastąpić przy przejściu od Ac ($Z = 89$, $[\text{Rn}]6d^17s^2$, tworzącego związku Ac(III)) do Th ($Z = 90$, tworzącego związku Th(IV)). Przeciwdziała temu jednak istotna, ze względu na wysokie dodatnie ładunki jąder atomowych, destabilizacja orbitali $5f$ na drodze wtórnego efektu relatywistycznego. Dlatego kolaps ma miejsce dopiero dla $Z > 90$, czyli poczynając od Pa o konfiguracji $[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$ (tworzącego związku Pa(IV) i Pa(V)), co wskazuje zarazem na rosnącą stabilizację poziomu $5f$ [28]. Kolejne cztery pierwiastki: U ($[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$), Np ($[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$), Pu ($[\text{Rn}]5f^67s^2$) i Am ($[\text{Rn}]5f^77s^2$), w atomach których przejawia się stopniowe narastanie stabilizacji orbitali $5f$, wciąż wykazują w związkach wysokie, sięgające wartości VI, stopnie utlenienia. Jednak już dla następnego pierwiastka – kiuru ($[\text{Rn}]5f^66d^17s^2$), stabilizacja poziomu $5f$ o połówkowym obsadzeniu jest na tyle silna, że pierwiastek ten występuje tylko na III i maksymalnie IV stopniu utlenienia. Analogiczne stopnie utlenienia, III i IV, wykazują Bk ($[\text{Rn}]5f^97s^2$) i Cf ($[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$), podczas gdy pozostałe aktynowce: Es ($[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$), Fm ($[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$), Md ($[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$), No ($[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$) i Lr ($[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p^1$) osiągają już najwyższy stopień utlenienia III, upodabniając się w ten sposób do lantanowców. Przyczyną jest więc coraz silniejsze przyciąganie elektronów przez jądro atomowe, kompensujące postępującą równolegle relatywistyczną destabilizację orbitali $5f$. Zauważmy, że wszystkie aktynowce wykazują konfigurację $7s^2$ ze względu na bardzo silną relatywistyczną stabilizację tego orbitalu, podczas gdy orbital $6d$ obsadzony jest tylko w niektórych pierwiastkach (Ac - Np, Cm). W bloku $5f$ zaznacza się zatem wyraźny podział na **dwie podgrupy** – wczesnych aktynowców o różnorodnych stopniach utlenienia i przez to dużej różnorodności chemicznej ich związków oraz późniejszych – o głównym stopniu utlenienia III.

Pierwiastki bloku 6d

Omawiając pierwiastki 7. okresu, w tym dyskutowane powyżej aktynowce, należy jeszcze raz podkreślić bardzo silną relatywistyczną stabilizację orbitalu $7s$, która będzie coraz bardziej zaznaczać się wśród wszystkich pierwiastków tego okresu ze wzrostem numeru grupy. Następujące po aktynowcach pierwiastki o $Z > 103$, czyli począwszy od rutherforda, otrzymane sztucznie w ilości zaledwie kilku-kilkunastu

atomów, ulegają z reguły szybkiemu rozpadowi promieniotwórczym (na ogół α) z okresami półtrwania od ułamków sekund do najwyżej kilku minut. Wiedza o właściwościach chemicznych tych pierwiastków jest więc bardzo ograniczona i po części pozostaje przedmiotem hipotez. Uwzględniając efekty relatywistyczne, które dla tak „ciężkich” pierwiastków muszą odgrywać istotną rolę, można jednak te hipotezy uczynić bardziej prawdopodobnymi niż miałyby to miejsce w ramach klasycznego opisu struktury elektronowej, wynikającej z nierelatywistycznego równania Schrödingera.

Przykładowo, roentgen (Rg, $Z = 111$) wykazuje bardzo silną relatywistyczną stabilizację orbitalu $7s$, przy jednoczesnej znaczącej destabilizacji orbitali $6d_{3/2}$ i $6d_{5/2}$. Sugeruje się zatem [28], iż konfiguracja stanu podstawowego Rg powinna mieć raczej postać $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^57s^2$, zamiast alternatywnej, ale jednak występującej w literaturze (np. w układzie okresowym *Royal Society of Chemistry* na urządzeniu mobilne z systemem Android) wersji z promocją elektronu $7s$ na $6d_{5/2}$, czyli $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^67s^1$. Ilustruje to utrzymujące się problemy z ustalaniem konfiguracji stanu podstawowego dla pierwiastków o dużych liczbach porządkowych.

Efekt stabilizacji $7s$ powinien być jeszcze silniej zaznaczony dla następnego pierwiastka, Cn. Dla kopernika ($Z = 112$) oba źródła: [28] i RSC są obecnie zgodne, postulując konfigurację $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2 \equiv [\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^67s^2$. Ze względu na znaczną destabilizację orbitali $6d$ uważa się [28], że kation Cn^+ powinien mieć konfigurację $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^57s^2$, a więc inną niż dla analogicznych pierwiastków 4., 5. i 6. okresu, w tym dla rtęci ulegającej przecież także istotnym efektom relatywistycznym. Z kolei dla jonu Cn^{2+} przyjęto konfigurację $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^47s^2$, przewidując zarazem trwałość związku CnF_2 (a także CnF_4) [28]. Skoro więc Cn z początkowo zamkniętopowłokowej konfiguracji elektronowej $6d$ przechodzi w kationy z niezapełnionym podpoziomem $6d$, oznacza to, iż w związkach chemicznych kopernik zachowuje się jak pierwiastek przejściowy. Wykazuje więc istotnie inne właściwości niż leżące nad nim Zn, Cd i Hg, tworzące jedynie kationy $2+$ poprzez oddanie elektronów wyłącznie z podpoziomu ns . Innymi słowy, nie można w prosty sposób ekstrapolować właściwości Zn, Cd i Hg do Cn. Różnica między Hg i Cn polega także na znacznie większej energii wiązania Cn-Cn, która jest ok. 10 razy większa niż energia wiązania w zestalonych gazach szlachetnych, nie są więc uzasadnione hipotezy o tym, że kopernik może być traktowany jako taki gaz [28].

Pierwiastki bloku $7p$

W bloku $7p$, poza wybitnie silną stabilizacją orbitalu $7s$, zaznacza się także szczególnie **duża różnica energii** między rozszczepionymi przez sprzężenie spin-

orbita spinorami $7p_{1/2}$ i $7p_{3/2}$, znacznie większa niż między spinorami $6p_{1/2}$ i $6p_{3/2}$, co ma istotne, nie tylko ilościowe konsekwencje. Orbitale $7p_{1/2}$ stają się przez to bardzo silnie wiążące i przestrzennie skompresowane, podczas gdy orbitale $7p_{3/2}$ stają się słabo wiążące, a ich rozmiary rosną. Konsekwencją są obniżone energie jonizacji z podpoziomu $7p_{3/2}$, a bardzo wysokie energie jonizacji - z obu poziomów $7s$ i $7p_{1/2}$. Ilustruje to znacznie niższa energia jonizacji (5,57 eV) moskowu (Mc, $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2(7p_{1/2})^2(7p_{3/2})^1$) niż flerowu (Fl, $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2(7p_{1/2})^2$), wynosząca aż 8,63 eV [28]. Dla pierwiastków położonych na prawo od Fl energia jonizacji $7s$ staje się już tak duża, że elektrony te można uznać, razem z elektronami należącymi do podpoziomu $6d$, za należące praktycznie do **rdzenia atomowego**, a nie za elektrony walencyjne. Konsekwencją jest praktyczne ograniczenie stopni utlenienia możliwych do osiągnięcia przez pierwiastki bloku $7p$, mające zapełnione jedynie orbitale $7p_{1/2}$, wyłącznie do liczby elektronów na tym poziomie. Dlatego nihon o konfiguracji $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2(7p_{1/2})^1$ tworzy praktycznie tylko Nh(I), zarówno w związkach jonowych, jak i kowalencyjnych [28].

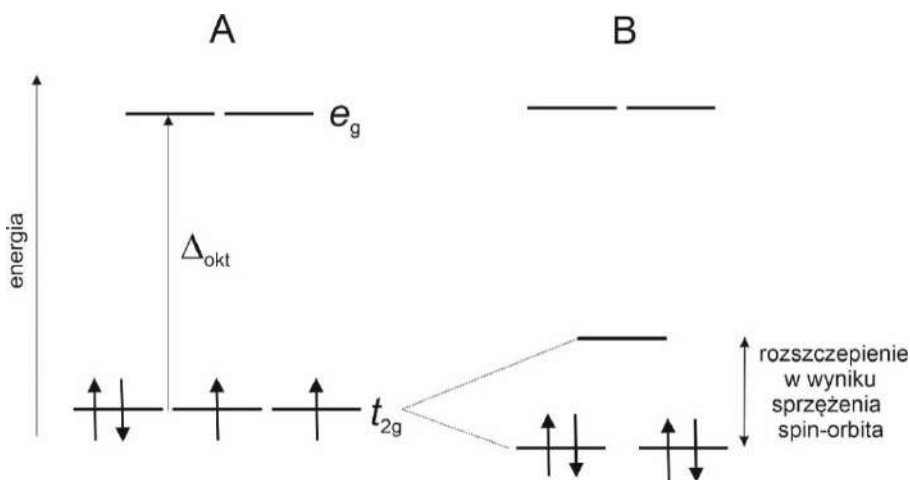
W rezultacie pierwiastki bloku $7p$, podobnie jak bloku $5f$, dzielą się na **dwie podgrupy**, w zależności od tego, czy elektrony walencyjne znajdują się jedynie na poziomie $7p_{1/2}$ (dla Nh, Fl, które są zarazem mniej reaktywne od analogicznych pierwiastków 6. okresu), czy także na poziomie $7p_{3/2}$ (od Mc do Og, które są bardziej reaktywne, z tworzeniem kationów Mc^+ , Lv^{2+} , Ts^{3+}). Ponadto dochodzi do sytuacji praktycznie nieobecnej w innych częściach układu okresowego – utrudnienia hybrydyzacji orbitali o tak bardzo różnych energiach i przez to do ograniczeń w tworzeniu wiązań kowalencyjnych, o kierunkach zgodnych z oryginalną geometrią, wzajemnie ortogonalnych orbitali p_x , p_y i p_z , przy praktycznie „chemicznie nieaktywnych” elektronach na orbitalach $7s$ i $6d$ [28].

Inne skutki efektów relatywistycznych

Solvatacja jonów. Opisane wyżej efekty relatywistyczne przekładają się także na oddziaływanie jonów ze środowiskiem, co powyżej zilustrowano rozważaniami o znacząco różnej entalpii hydratacji jonów talu(I) i talu(III). Zrozumiała już na poziomie oddziaływań kulombowskich (klasyczne równanie Borna) względnie silna hydratacja kationów o małym promieniu i dużym ładunku może być dodatkowo wzmocniona, jeśli cząsteczki wody jako donory par elektronowych oddziałują z akceptorowymi, nieobsadzonymi, ale silnie stabilizowanymi orbitalami $6s$ ($6s_{1/2}$) lub $7s$ ($7s_{1/2}$) hydratowanego kationu. Oczywiście sama kompresja promieni jonowych z powodu efektów relatywistycznych stanowi dodatkowy wkład do podwyższenia energii hydratacji [26].

Właściwości związków kompleksowych. Uwzględnienie efektów relatywistycznych wpływa także na tradycyjnie ujmowany w typowych podręczni-

kach schemat rozszczepienia orbitali d w jonach centralnych metali przejściowych, np. na poziomy t_{2g} i e_g w oktaedrycznym polu ligandów. W wyniku sprzężeń spin-orbita następuje częściowe zniesienie degeneracji tych poziomów. Przykładowo [38] dla konfiguracji d^4 , odpowiadającej jonowi Pt(VI) w cząsteczce PtF_6 oznacza to przejście od nierelatywistycznej paramagnetycznej konfiguracji elektronowej do relatywistycznej konfiguracji diamagnetycznej (rys. 10). Obie konfiguracje różnią się także charakterystyką widmową wynikającą z elektronowych przejść $d-d$ oraz reaktywnością chemiczną. Można sądzić, że stabilizacja 4 elektronów d w wyniku efektu relatywistycznego jest jednym z czynników sprzyjających istnieniu PtF_6 , który jednak pozostaje związkiem bardzo reaktywnym - silnym utleniaczem.



Rysunek 10. Ograniczone do obsadzonych orbitali t_{2g} porównanie konfiguracji elektronowej jonu Pt(VI) w oktaedrycznym polu ligandów F^- (cząsteczce PtF_6): (A) bez uwzględnienia efektów relatywistycznych (paramagnetyk) oraz (B) z uwzględnieniem efektów relatywistycznych (związek diamagnetyczny) (na podst. [38]).

Figure 10. Limited to occupied t_{2g} orbitals comparison of the electron configuration of the Pt(VI) ion in the octahedral field of F^- ligands (PtF_6 molecule): (A) without taking into account the relativistic effects (paramagnetic compound) and (B) taking into account the relativistic effects (diamagnetic compound) (based on [38]).

Relatywistyczna zmiana energii orbitali ujawnia się także w istotnym przesunięciu energii pasm widm elektronowych przejść CT (*charge transfer*) z ligandu na poziom ns jonu metalu, obserwowanego dla tetraedrycznego kompleksu $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ (35500 cm^{-1}) w porównaniu z $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ i $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ (48600 cm^{-1}). Przesunięcie to interpretuje się jako wynik zbliżenia energii stabilizowanych orbitali $6s$ jonu Hg(II) do energii elektronów na niewiążących orbitalach $4p$ jonu Br [26]. Z kolei przejścia CT z ligandu na niewypełniony orbital $5d$ jonu centralnego wykazu-

ją przesunięcie ku wyższym częstościom, ze względu na rosnącą wtedy odległość energetyczną między niewiązącymi orbitalami ligandów i zdestabilizowanym wtórnym efektem relatywistycznym orbitalem $5d$. Przykładem jest porównanie energii przejść CT dla kompleksów o konfiguracji d^6 jonu centralnego: 29400 cm^{-1} dla PdCl_6^{2-} i 37000 cm^{-1} dla PtCl_6^{2-} [26]. Jak wiadomo, zgodnie z ideą Jorgensena [37] widma CT można wykorzystać do wyznaczenia wartości tzw. optycznej elektroujemności, która po odpowiednim przeskalowaniu zbliża się do skali Paulinga, a zatem wykazuje analogiczny wpływ stabilizacji orbitalu $6s$ na wzrost elektroujemności. Z analogicznych powodów standardowe potencjały redukcji atomów/jonów przyjmujących elektrony na podpoziom $6s$ ($7s$) ulegają podwyższeniu. Przykładowo, $E^0[\text{Pb(IV)/Pb(II)}] = +1,69\text{ V}$ jest o $1,54\text{ V}$ wyższy od $E^0[\text{Sn(IV)/Sn(II)}] = +0,15\text{ V}$, co stanowi uzupełnienie opisanego wyżej porównania roli efektów relatywistycznych w tych pierwiastkach [26].

W odniesieniu do związków kompleksowych odpowiadających sobie pierwiastków 5. i 6. okresu można sądzić, że długości wiązań metal-ligand są w nich podobne, ze względu na zbliżone promienie jonowe kationów tych metali, ale przestrzenna ekspansja silniej niż $4d$ zdestabilizowanych orbitali $5d$ jonu centralnego będzie przyczyną silniejszych oddziaływań odpychających opisywanych nimi elektronów z elektronami ligandów, w porównaniu z brakiem tego efektu. W konsekwencji wartość $10Dq$ rozszczepienia orbitali $5d$ w polu elektrostatycznym ligandów jest dla kompleksów pierwiastków z 6. okresu podwyższona o wkład wynikający z efektu relatywistycznego. Odwołując się ponownie do przywołanych wyżej związków kompleksowych można to zilustrować porównaniem $10Dq = 22000\text{ cm}^{-1}$ dla PdCl_6^{2-} i 29000 cm^{-1} dla PtCl_6^{2-} [26].

Procesy fotochemiczne. Istotny jest także wpływ efektów relatywistycznych na charakterystykę procesów fotochemicznych [38]. Sprzężenia spin-orbita umożliwiają przejścia interkombinacyjne, czyli zmianę orientacji spinów przy przejściu np. od stanu singletowego do trypletowego. Na tym polega działanie sensybilizatorów – na ogół barwników (np. układów porfiryńowych). Ich cząsteczki ulegają najpierw fotochemicznemu wzbudzeniu w ramach stanu singletowego, który ulega konwersji do stanu trypletowego, mogącego z kolei wzbudzać np. trypletowy tlen $^3\text{O}_2$ do reaktywnego tlenu singletowego $^1\text{O}_2$. Możliwe jest także zjawisko fosforescencji, gdy wstępnie wzbudzony fotochemicznie stan singletowy ulega, dzięki sprzężeniom spinowo-orbitalnym, szybkiej konwersji do wzbudzonego stanu trypletowego. Powrót do singletowego stanu podstawowego, spowolniony z powodu zmiany orientacji spinów, zapewnia świecenie w nocy cyferblatu budzików czy widoczność naniesionych odpowiednią farbą napisów ostrzegawczych. Wreszcie, może najbardziej spektakularnym przejawem efektów relatywistycznych, choć obserwowanym głównie w pobliżu biegunów kuli ziemskiej, są zorze polarne [38],

świejące dzięki emisji promieniowania wzbudzonych przez oddziaływanie z wiatrem słonecznym atomów i cząsteczek, m. in. O, O₂, N₂, a także C₂ i gazów szlachetnych w górnych warstwach atmosfery. W mechanizm wzbudzenia i emisji tego promieniowania, wymagającego także pokonania przejść spinowo wzbronionych, zaangażowane są sprzężenia spin-orbita.

Podsumowując powyższy opis efektów relatywistycznych należy podkreślić, że są one wciąż badane i dlatego niektóre z powyżej przedstawionych koncepcji mogą w przyszłości ulec modyfikacjom. Wcześniej wspomniany został efekt dotyczący oscylacyjnego („drżącego”) ruchu elektronu („*Zitterbewegung*”) wokół jego klasycznej trajektorii w pobliżu jądra atomowego, a prowadzącego do pewnej destabilizacji orbitali *s* i ich przestrzennej ekspansji, w pewnym stopniu kompensującej efekt ich stabilizacji i kontrakcji [28]. Efekt ten przewidywali G. Breit już w 1928 r. oraz E. Schrödinger w 1930 r. Należy podkreślić, że dotychczas nie zaobserwowano jednoznacznie efektu „*Zitterbewegung*” dla swobodnej cząstki relatywistycznej, choć w 2010 r. [39] i 2013 r. [40] opublikowano pewne dane, w tym obserwacje dokonane dla kondensatu Bosego-Einsteina utworzone przez tzw. ultrazimne atomy [40], co może świadczyć o istnieniu takiego efektu.

3. PERSPEKTYWY I GRANICE ROZWOJU UKŁADU OKRESOWEGO PIERWIASTKÓW

W świetle powyższych rozważań o efektach relatywistycznych naturalne staje się pytanie o możliwość nie tylko odkrycia (syntezy) pierwiastków o liczbach porządkowych $Z > 118$, ale wręcz o szanse ich zapewne skrajnie krótkożyciowego istnienia. Z punktu widzenia fizyki, bo ma ona w tym przypadku pierwszeństwo przed chemią, można wyobrazić sobie dwa zasadnicze ograniczenia rozbudowy listy pierwiastków o $Z > 118$. Jedno z nich dotyczy struktury elektronowej atomów, a drugie – trwałości jądra atomowego, przy czym te dwie kwestie są w pewnym stopniu ze sobą powiązane. Po pierwsze, kontynuując wątek skalarnych efektów relatywistycznych, można sądzić, że ze wzrostem liczby Z będzie miał miejsce sprzężony z nią dalszy wzrost szybkości ruchu elektronów w atomie, coraz bardziej zbliżający ją do prędkości światła, nasilający przez to kompresję rozmiarów atomowych i być może istotną zmianę właściwości elektronów w atomach. Powstaje pytanie, jak daleko może sięgać dokonywana przez nas dziś ekstrapolacja właściwości znanych nam pierwiastków do takiej ewoluującej nie tylko ilościowo, ale także jakościowo sytuacji – czy nie będą to znacząco inne pierwiastki, o niejako innej „chemii”. Drugie ograniczenie dotyczy stabilności jądra atomowego o coraz większej liczbie protonów, co - na podstawie znanych nam pierwiastków – sprzyja

niestabilności polegającej na emisji cząstek α lub rozszczepieniu na fragmenty o porównywalnych masach atomowych, z jednoczesnym uwolnieniem nadmiarowych wtedy neutronów. Co prawda istnieją teoretyczne przewidywania dotyczące „wyspy” superciężkich trwałych jąder atomowych na mapie relacji między liczbą protonów i liczbą neutronów w stabilnych jądrach atomowych, ale nie zostały one jeszcze potwierdzone.

W 2011 r. cytowany już wyżej P. Pyykkö, uznany specjalista w dziedzinie efektów relatywistycznych w chemii, na podstawie obliczeń wykorzystujących relatywistyczną mechanikę kwantową, opracował i opisał futurystyczną wersję układu okresowego, uwzględniającą wpływ różnego rodzaju czynników na konfiguracje elektronowe pierwiastków o $Z > 118$ [41]. W układzie tym 8. okres zawiera pierwiastki bloku s ($Z=119, 120$), po których następuje przejście do zewnętrznego bloku $5g$ o $Z = 121 - 138$. W przeciwieństwie do dotychczasowej formy układu, następujący dalej blok $6f$ zawiera pierwiastki o Z od 156 do 164, po czym dopiero następuje blok $8p$ z nieuwzględnionymi dotychczas pierwiastkami o $Z = 139, 140$, po których z kolei pojawiają się pierwiastki o Z od 169 do 172. Z kolei pierwiastki o $Z = 165$ i 166 znajdują się dopiero w bloku $9s$, po którym następuje już tylko blok $9p$, zawierający jedynie 2 pierwiastki o $Z = 167$ i 168. Możliwe są też alternatywne w stosunku do [41] konstrukcje takiego futurystycznego układu. Niezależnie od tego, przewidywana **maksymalna możliwa** liczba porządkowa pierwiastka to **172**.

Obszerna i nowocześnie ujęta praca przeglądowa na temat rozwoju układu okresowego, zawierająca 305 odnośników literaturowych oraz propozycję tego samego, co omówiony wyżej, układu okresowego, została opublikowana w 2020 r. również przez Pyykkö i in., w *Nature Reviews/Chemistry*, pod znaczącym tytułem „*The Periodic Table and the physics that drives it*” [42] i jest to z pewnością lektura godna polecenia każdemu nowoczesnemu chemikowi. Ponadto, w dniu zamykania tego tekstu znalazłem w serwisie *arXiv* preprint zdeponowanej tam 6 stycznia br. imponującej, zawierającej 588 odnośników literaturowych, 92-stronicowej pracy przeglądowej [43], również skupionej na określeniu granic układu okresowego na podstawie relatywistycznej teorii struktur elektronowych i obliczeń dla superciężkich pierwiastków. Opracowanie to autorzy zadedykowali pamięci pionierów badań w tej dziedzinie – fizykom J. P. Desclaux i S. Hofmannowi.

UWAGI KOŃCOWE

W tym opracowaniu starałem się zawrzeć kluczowe zagadnienia dotyczące współczesnego spojrzenia na konfiguracje elektronowe pierwiastków i wpływu na nie różnych efektów, ze szczególnym uwzględnieniem efektów relatywistycznych jako istotnie modyfikujących sytuację energetyczną elektronów, szczególnie w atomach „ciężkich” pierwiastków. Z tego punktu widzenia obecnie wykorzystywa-

ny układ okresowy wydaje się dość uproszczonym zestawieniem znanych pierwiastków, nieujawniającym wielu niuansów w ich właściwościach. Uwzględnienie efektów relatywistycznych jest niezbędne także przy przewidywaniu możliwości i ograniczeń w dalszej rozbudowie układu okresowego o nieodkryte jeszcze pierwiastki.

Nie ulega wątpliwości, że odkrycie i zrozumienie wpływu różnych efektów relatywistycznych na właściwości pierwiastków stanowi przełomowy etap w rozwoju chemii. Efekty relatywistyczne są obecnie intensywnie badane w różnośrodkach, m.in. poprzez ich wpływ na widma NMR, czego przejawem jest jedna z najnowszych prac w tej dziedzinie [44]. Tym bardziej więc dziwi praktyczna nieobecność tych koncepcji w niemal wszystkich współczesnych podręcznikach chemii nieorganicznej.

Moją intencją było także podkreślenie nieostrej granicy między fizyką i chemią. Warto w tym miejscu przytoczyć zawarty w [42] skądinąd oczywisty punkt widzenia, zgodnie z którym układ okresowy pierwiastków jest ściśle powiązany z podstawowymi prawami fizyki w tym sensie, że istnienie pierwiastków we wszechświecie i na Ziemi wynika z czterech podstawowych oddziaływań:

4. - **elektromagnetycznych**, bez których nie istniałyby atomy
5. - **silnych**, bez których nie istniałyby jądra atomowe, złożone z protonów i neutronów
6. - **słabych**, bez których nie powstawałyby różne ciężkie pierwiastki na drodze kolejnych promieniotwórczych rozpadów β
7. - **grawitacyjnych**, bez których nie powstałyby gwiazdy, a węgiel i tlen nie utworzyłyby się wtedy i nie nagromadziły na Ziemi i planetach

Do powyższego zestawienia różnych typów oddziaływań należy dodać jeszcze komentarz ściśle ilościowej natury – astrofizyczna nukleosynteza wymaga stosunkowo **wąskich przedziałów** wartości **fundamentalnych stałych fizycznych**. Nie jest więc całkowicie bezpodstawną cytowaną na początku tego opracowania opinia Rutherforda o roli fizyki w nauce, ale chemia dodaje do fizycznego obrazu świata coś niezwykle cennego i własnego – pojęcie oddziaływań/wiązań chemicznych oraz opisuje procesy ich zrywania/tworzenia, czyli reakcje chemiczne. W moim przekonaniu prawdziwe i pełne zrozumienie chemii wymaga opanowania przynajmniej podstawowych pojęć z dziedziny fizyki (a także elementarnych podstaw matematyki), którą to konkluzję polecam uwadze studentów i nauczycieli chemii na wszystkich etapach kształcenia.

PODZIĘKOWANIA

Autor wyraża podziękowanie dla Prof. dr. hab. Wojciecha Grochali z Centrum Nowych Technologii UW, Dr. hab. inż. Pawła Horeglada z Oddziału Warszawskiego

PTChem i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz dla Prof. dr hab. Ewy Bulskiej z Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW za zaproszenie do wygłoszenia wykładów, m. in. na podstawie których powstało niniejsze opracowanie. Panu Dr. hab. Michałowi Barbasiewiczowi z Wydziału Chemii UW dziękuję za informację o publikacji [42].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] <https://www.unesco.pl/716/>
- [2] J. Emsley, *Nature's Building Blocks. An Z-Z Guide to the Elements*. New Edition. Oxford University Press, New York, 2011, s. 651
- [3] R. E. Dickerson, H. B. Gray, G. P. Haight, Jr., *Chemical Principles*, 3rd Ed. Benjamin/Cummings Publ. Co, Menlo Park, 1979
- [4] P. A. Tipler, *Modern Physics*. Worth Publishers, Inc., New York, 1978
- [5] V. Gil, *Orbitals in Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [6] D. R. McKelvey, *J. Chem. Educ.* 1983, **60**, 112
- [7] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *J. Chem. Educ.* 1994, **71**, 469
- [8] W. H. E. Schwarz, R. L. Rich, *J. Chem. Educ.* 2010, **87**, 435
- [9] W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Educ.* 2010, **87**, 444
- [10] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 3404
- [11] A. Gołębiowski, *Chemia kwantowa związków nieorganicznych*. PWN, Warszawa, 1969
- [12] J. L. Bills, *J. Chem. Educ.* 1997, **74**, 616
- [13] J. L. Bills, *J. Chem. Educ.* 1998, **75**, 589
- [14] W. Kolos, J. Sadlej, *Atom i cząsteczka*. WNT, Warszawa, 1998
- [15] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th Ed.. Oxford University Press, Oxford, New York, 2011
- [16] A. Szabo, *J. Chem. Educ.* 1969, **46**, 678
- [17] W. E. Lamb, R. C. Retherford, *Phys. Rev.* 1947, **72**, 241
- [18] R. E. Powell, *J. Chem. Educ.* 1968, **45**, 558
- [19] P. G. Nelson, *J. Chem. Educ.* 1990, **67**, 643
- [20] S. Siekierski, *Chemia pierwiastków*. wyd. Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa, 1998
- [21] S. Siekierski, J. Burgess, *Concise Chemistry of the Elements*. Horwood Publishing, Chichester, 2002
- [22] L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.*, 1991, **68**, 110
- [23] A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*. Vieweg, Braunschweig, 1919
- [24] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 1979, **12**, 277
- [25] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 1988, **88**, 563
- [26] K. B. Yatsimirskii, *Theor. Exper. Chem.* 1995, **31**, 153
- [27] H. Takewaki, S. Yamamoto, Y. Hatano, *ACS Omega* 2017, **2**, 6072
- [28] N. C. Pyper, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2020, **378**, 20190305
- [29] M. S. Banna, *J. Chem. Educ.* 1985, **62**, 197
- [30] L. Pisani, J.-M. André, M.- C. André, E. Clementi, *J. Chem. Educ.* 1993, **70**, 894
- [31] J. S. Thayer, *J. Chem. Educ.* 2005, **82**, 1721
- [32] N. S. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford 2002
- [33] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 018301; DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.018301
- [34] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Ed. Blackwell Science, Oxford, 1998, 2009
- [35] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables*. 1973, **12**, 311
- [36] D. C. Griffin, K. L. Andrew, *Phys. Rev.* 1969, **177**, 62
- [37] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 1963, **1**, 43
- [38] A. Gosh, K. Ruud, *Am. Sci.* 2023, **111**, 160

-
- [39] R. Gerritsma, G. Kirchmair, F. Zahringer, E. Solano, R. Blatt, C. F. Roos, *Nature* 2010, **463**, 68
- [40] L. J. LeBlanc, M. C. Beeler, K. Jiménez-García, A. R. Perry, S. Sugawa, R. A. Williams, I. B. Spielman, *New J. Phys.* 2013, **15**, 073011
- [41] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 161
- [42] P. Schwerdtfeger, O. R. Smits, P. Pyykkö, *Nat. Rev. Chem.* 2020, **4**, 359
- [43] O. R. Smits, P. Indelicato, W. Nazarewicz, M. Piibeht, P. Schwerdtfeger, <https://arxiv.org/pdf/2301.02553.pdf>
- [44] K. Jakubowska, M. Pecul, *Theor. Chem. Acc.* 2021, **140**, 26

Praca wpłynęła do Redakcji 9 kwietnia 2023 r.

WITAMINY Z GRUPY B – OPIS WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH ORAZ BIOAKTYWNOŚCI Z WYKORZYSTANIEM PRZYKŁADOWYCH NARZĘDZI CHEMINFORMATYCZNYCH

B VITAMINS – DESCRIPTION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND BIOACTIVITY BY EXEMPLARY CHEMINFORMATICS TOOLS

Sylvia Banach, Aneta Jezierska*

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii,
ul. F. Joliot–Curie 14, 50–383 Wrocław
e-mail: aneta.jezierska@uwr.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Witaminy z grupy B

1.1. Witamina B1 – Tiamina

1.2. Witamina B2 – Ryboflawina

1.3. Witamina B3 – Niacyna, nikotynamid, rybozyd nikotynamidu

1.4. Witamina B5 – Kwas pantotenowy

1.5. Witamina B6 – Pirydoksyna, pirydoksal, pirydoksamina

1.6. Witamina B7 – Biotyna

1.7. Witamina B9 – Kwas foliowy

2. Metody cheminformatyczne

2.1. Molinspiration – opis metod

2.1.1. Kalkulator właściwości fizykochemicznych

2.1.2. Bioaktywność

3. Uzyskane wyniki oraz dyskusja

3.1. Deskryptory fizykochemiczne

3.2. Bioaktywność

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Sylwia Banach w latach 2017–2022 studiowała na kierunku *Chemia Medyczna* (studia I oraz II stopnia) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Tematem pracy magisterskiej były badania witamin z grupy B przy pomocy metod chemii obliczeniowej, takich jak np. Teoria Funkcjonału Gęstości (DFT), a także narzędzi cheminformatycznych. Interesuje się metodami chemii obliczeniowej stosowanymi zwłaszcza w projektowaniu związków aktywnych biologicznie oraz w opisie ich właściwości fizykochemicznych (*drug design*).



<https://orcid.org/0000-0002-6003-9375>

Dr hab. Aneta Jezierska, prof. UWr jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, gdzie jest obecnie zatrudniona na stanowisku profesora uczelni. Obecnie, jej zainteresowania naukowe skupiają się m.in. wokół badań zarówno nad małymi układami, jak i makroukładami o znaczeniu biologicznym. W swoich badaniach naukowych stosuje zaawansowane metody nowoczesnej chemii obliczeniowej, zwłaszcza metody dynamiki molekularnej *ab initio*.



<https://orcid.org/0000-0001-6601-9124>

ABSTRACT

This paper presents a literature review of the biochemistry of vitamins B and the results of *in silico* physicochemical properties and bioactivity studies. The description was performed by cheminformatics tools closely related to the field of Medicinal Chemistry. It allows us to predict a great number of properties e.g. logP, TPSA, molecular volume or bioactivity associated with the chosen proteins (like kinases, proteases etc.). These investigations were carried out with the use of cheminformatics web tool *Molinspiration*. Its great advantages are mainly its wide availability, ease of application and quick analysis of small compounds. Thanks to the comparison with literature data of well-known B vitamins, it is possible to confirm that current cheminformatic web tools provide high reliability of the results and can support Drug Design methods.

Keywords: B vitamins, cheminformatics, medicinal chemistry, drug design, Molinspiration, bioactivity

Słowa kluczowe: witaminy B, cheminformatyka, chemia medyczna, projektowanie leków, Molinspiration, bioaktywność

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- DPT – difosforan tiaminy
FMN – mononukleotyd flawinowy
FAD – dinukleotyd flawinoadeninowy
NA – kwas nikotynowy, niacyna
NAM – amid kwasu nikotynowego, nikotynamid
NR – rybozyd nikotynamidu
NAD⁺ – dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy
NADP⁺ – fosforan dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego
CoA – koenzym A
ACP – białkowy nośnik grup acylowych
AMP – adenozyno-5'-fosforan
ATP – adenozyno-5'-trifosforan
PN/PNP – pirydoksyna / fosforan 5'-pirydoksyny
PM/PMP – pirydoksamina / fosforan 5'-pirydoksaminy
PL/PLP – pirydoksal / fosforan 5'-pirydoksalu
PABA – kwas paraaminobenzoowy
DHF – dihydrofolian
THF – tetrahydrofolian
PSA – pole powierzchni polarnej
TPSA – topologiczne pole powierzchni polarnej
MLP – mapa rozkładu lipofilności
nON – liczba akceptorów wiązania wodorowego
nOHNH – liczba donorów wiązania wodorowego
nviolations – liczba naruszonych Reguł Lipińskiego
Ro5 – Reguły Lipińskiego, Zasada Pięciu
nrotb – liczba wiązań z możliwością rotacji
GPCR – receptory sprzężone z białkami G

WPROWADZENIE

Prawidłowe funkcjonowanie organizmu jest ściśle powiązane z szeroką gamą precyzyjnie skoordynowanych ze sobą reakcji biochemicznych, których sprawny przebieg możliwy jest dzięki enzymom. Są to białka katalityczne pozwalające na znaczne obniżenie energii aktywacji reakcji pomiędzy selektywnie wybranymi substratami (w danej temperaturze, pH, ciśnieniu). Dzięki temu reakcje biochemiczne charakteryzuje wysoka specyficzność, a także wydajność [1].

Znaczna część enzymów w swojej strukturze zawiera dodatkowe elementy mające za zadanie jeszcze większe usprawnienie przebiegu procesów chemicznych. Są to tzw. kofaktory, czyli elementy struktury białek enzymatycznych stanowiące małe cząsteczki organiczne lub nieorganiczne [2]. Wśród nich możemy wyróżnić grupy prostetyczne, czyli fragmenty połączone poprzez wiązanie kowalencyjne z białkiem (np. biotyna), jak również koenzymy oddziałujące z białkiem poprzez liczne wiązania niekowalencyjne (np. NAD^+) [3]. Enzym nieposiadający koenzymu określany jest mianem apo-enzymu (czyli niemogącego jeszcze pełnić swojej funkcji docelowej). Po dołączeniu odpowiedniego koenzymu jest on przekształcany w aktywny biologicznie holo-enzym [4].

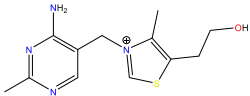
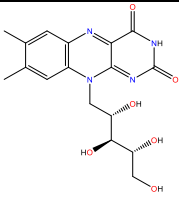
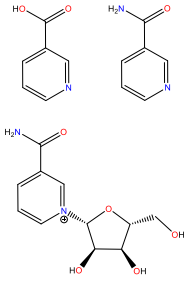
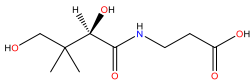
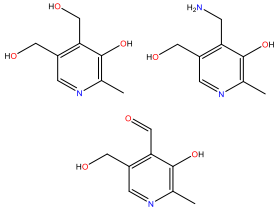
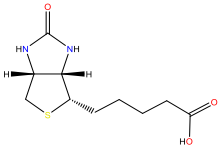
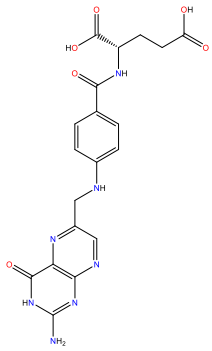
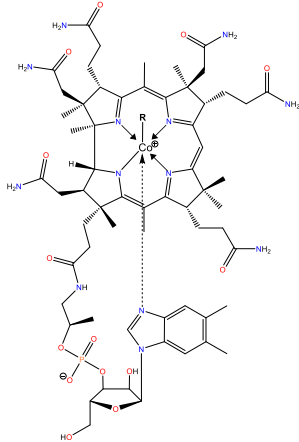
Wiele z koenzymów w organizmie ludzkim ma swoje źródło m.in. w pożywieniu, czego przykładem są witaminy [3]. Jest to grupa związków organicznych, których stosunkowo niewielka ilość jest niezbędna dla prawidłowego funkcjonowania organizmu [5].

1. WITAMINY Z GRUPY B

Wśród witamin z grupy B można wyróżnić 8 głównych grup związków, które różnią się od siebie strukturalnie i określane są mianem: B1, B2, B3, B5, B6, B7, B9 oraz B12. Związki te w literaturze są powszechnie uznane jako witaminy, jednakże istnieją również inne, dla których kwestia ta wciąż jest sporna, jak np. witamina B8 (inozytol) [6], czy B13 (kwas orotowy) [7], które mogą zostać wytworzone w organizmie ludzkim na drodze syntezy endogennej. Związki te stanowią prekursorzy, odpowiednio, cząsteczek sygnałowych (estry fosforylowanych pochodnych inozytolu i lipidów [8]) oraz pirymidynowych zasad azotowych [9].

Cechami, które łączą witaminy B1, B2, B3, B5, B6, B7, B9 oraz B12 są ich rozpuszczalność w wodzie, obecność atomu/atomów azotu w strukturze oraz funkcja pełniona w organizmie. Stanowią one prekursorzy różnorodnych **koenzymów**, przez co szczegółowa lista pełnionych przez nie zadań jest niezmiernie długa [5, 10, 11]. Wzory strukturalne witamin z grupy B przedstawiono poniżej (Tabela 1).

Tabela 1. Nazewnictwo oraz wzory strukturalne witamin z grupy B
 Table 1. B vitamins nomenclature and structural formulas

Nazwa	Wzór strukturalny	Nazwa	Wzór strukturalny
B1: Tiamina [12]		B2: Ryboflawina [12]	
B3: Kwas nikotynowy, amid kwasu nikotynowego, rybozyd nikotynamidu [13]		B5: Kwas pantotenowy [14]	
B6: Pirydoksyna, pirydoksal, pirydoksamina [15]		B7: Biotyna [12]	
B9: Kwas foliowy [12]		B12: Kobalamina [12]	

1.1. WITAMINA B1 – TIAMINA

Tiamina została zidentyfikowana podczas badań nad chorobą beri-beri, która powszechnie występowała na terenach dzisiejszej Indonezji pod koniec XIX w. Lekarz Christian Eijkman, w oparciu o wyniki testów przeprowadzonych na mode-

lach zwierzęcych, przedstawił hipotezę, że źródłem choroby jest spożywanie mechanicznie oczyszczonego ryżu [16]. Bezpośredniego odkrycia tzw. czynnika anti-beri-beri dokonał biochemik Kazimierz Funk [17]. Zainspirowany badaniami Eijkmana wyizolował czynnik z otrąb ryżowych, a następnie częściowo scharakteryzował jego strukturę chemiczną, identyfikując m.in. obecność grupy aminowej. Na tej podstawie Funk przedstawił ogólny termin dla związków znajdujących się w pożywieniu, a których obecność w diecie jest niezbędna do utrzymania zdrowia: witaminy (od połączenia słów *vital* oraz *amina*). Obecnie znanych jest o wiele więcej struktur chemicznych witamin. Nie w każdej występuje grupa aminowa, jednakże historycznie termin witaminy jest stosowany do dziś [17]. Pełny wzór strukturalny witaminy B1 został po raz pierwszy przedstawiony przez Roberta Williamsa, który na podstawie obecności atomu siarki oraz grupy aminowej nadał jej nazwę tiamina [17].

Tiamina w organizmie ludzkim jest przekształcana w estry fosforanowe oraz adenylozotrifosfotiaminę. Najbardziej rozpowszechniony jest difosforan tiaminy (DPT), który jako koenzym występuje przykładowo w wieloenzymatycznych kompleksach z grupy dehydrogenaz, takich jak dehydrogenaza pirogronianowa, α -ketoglutaranowa, czy α -ketokwasów o rozgałęzionych łańcuchach [17]. DPT bierze udział w katalizowaniu reakcji utlenienia α -ketokwasu z uwolnieniem CO₂. Reakcja ta ma znaczenie w szeregu procesów biochemicznych, jak np.: dekarboksylacja pirogronianu i synteza sukcyńlo-CoA w cyklu Krebsa czy też katabolizm waliny, leucyny oraz izoleucyny [17].

DPT występuje także w transketolazie szlaku pentozofosforanowego [18]. Skutkiem tego, poziom witaminy B1 ma wpływ na przebieg metabolizmu węglowodanów, a więc pośrednio także na syntezę licznych związków istotnych biologicznie jak np. kwasy tłuszczowe, kwasy nukleinowe, czy prekursorzy aminokwasów aromatycznych do syntezy neuroprzekazników [18]. Rolą transketolazy jest katalizowanie reakcji przeniesienia fragmentów dwuwęglowych z ksylulozo-5-fosforanu na akceptory: rybozo-5-fosforan lub erytrozo-5-fosforan, w wyniku czego powstają aldehyd 3-fosfoglicerynowy oraz odpowiednio sedoheptulozo-7-fosforan lub fruktozo-6-fosforan. Dzięki temu możliwe jest dostarczenie pentoz do syntezy nukleotydów czy metabolitów o dużej energii do szlaku glikolizy [19].

1.2. WITAMINA B2 – RYBOFLAWINA

Pierwsze doniesienia na temat witaminy B2 pochodzą z 1879 r., kiedy Alexander Blyth wyizolował z serwatki mleka krowiego związek wykazujący żółtozieloną fluorescencję, któremu nadał nazwę laktochrom [20].

Początkowo badania na temat znaczenia witaminy B2 były ściśle powiązane z pracami nad wyodrębnieniem czynnika przeciwko pelagrze, który w późniejszym czasie został zidentyfikowany jako witamina B3. Prace te jednak zaowocowały również izolacją ryboflawiny przez grupę naukową Kuhna i Gyorgy'iego na Uniwersytecie w Heidelbergu [20]. Ponownie, została ona pozyskana z mleka i potwierdzono, że odpowiada laktokromowi Blytha. Zaobserwowano również, że ulega ona rozpadowi w wyniku kilkugodzinnej ekspozycji na światło słoneczne. Związek ten został zidentyfikowany jako pochodna izoalloksazyny z dołączoną resztą pentozy. Ze względu na fakt, że tym cukrem była ryboza, zaproponowano by związek ten otrzymał nazwę ryboflawina [20].

Obecnie wiadomo, że witamina B2 jest kluczowym składnikiem w diecie, ze względu na to, że stanowi prekursor kofaktorów takich jak dinukleotyd flawinoadeninowy (FAD) oraz mononukleotyd flawiny (FMN) [21]. Białka enzymatyczne, dla których obecność FMN lub FAD jest niezbędna do pełnienia swoich funkcji, określane są mianem flawoprotein. Kofaktory te pośredniczą w licznych reakcjach enzymatycznych, gdzie większość z nich oparta jest na jedno- i dwuelektronowych reakcjach redoks [22, 23]. Przykładowo, FAD jako akceptor protonów przechodzi w formę zredukowaną $FADH_2$, która uczestniczy w łańcuchu transportu elektronów w mitochondrium (proces oddychania wewnątrzkomórkowego) [10]. Z kolei przykładową funkcją FMN jest udział w regulacji poziomu hormonów tarczycy [24]. Kofaktor ten występuje w dejodynazie jodotyrozyny, która odpowiedzialna jest za utrzymanie homeostazy jodu w organizmie, poprzez katalizowanie redukcyjnego odjodowania pochodnych jodotyrozyny. Stanowią one produkty uboczne podczas biosyntezy trijodotyroniny oraz tyroksyny (odpowiednio hormon T3 oraz T4) [24].

1.3. WITAMINA B3 – NIACYNA, NIKOTYNAMID, RYBOZYD NIKOTYNAMIDU

Mianem witaminy B3 określa się kwas nikotynowy (NA), amid kwasu nikotynowego, inaczej nikotynamid (NAM) oraz rybozyd nikotynamidu (NR) [25]. W organizmie ludzkim ulegają one modyfikacjom, w wyniku których powstają dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy NAD^+ oraz jego fosforan $NADP^+$ [18]. Są to kofaktory w ponad 500 enzymach powiązanych z szeregiem procesów biochemicznych, np. takich jak wytwarzanie energii, naprawa DNA czy ekspresja genów. Ogromne znaczenie witaminy B3 podkreśla fakt, że prawie wszystkie komórki są w stanie przeprowadzić reakcje prowadzące do przekształcenia niacyny w jej aktywną biologicznie formę [26] (np. szlak Preissa–Handlera [25]).

Historia witaminy B3 związana jest z badaniami nad pelagrą na początku XX wieku, które prowadzone były przez Josepha Goldbergera. Skorelował on rozwój choroby z mało zróżnicowaną dietą i dowiódł, że włączenie do niej odpowiednich

pokarmów, jak np. suszone drożdże, skutkuje ustąpieniem objawów [13]. W 1937 r. Conrad Elvehjem udowodnił, że związkami odpowiedzialnymi za poprawę stanu pacjentów są kwas nikotynowy oraz jego amid, co skutkowało zakończeniem epidemii pelagry w 1938 r., w wyniku wzbogacenia chleba w witaminę B3 [13]. Ze względu na ścisły związek niedoboru witaminy B3 z rozwojem pelagry jest ona określana również mianem witaminy PP (z ang. *Prevents Pelagra*) [26].

Równoległe prowadzone były także badania nad charakterystyką NAD⁺, w oparciu o tzw. koferment z ekstraktu drożdżowego, który ułatwiał przebieg fermentacji alkoholowej [27]. W 1923 r. stwierdzono, że w jego skład wchodzi fosforan cukru nukleozydowego i to on jest substancją niezbędną podczas metabolizmu węglowodanów w trakcie fermentacji. W 1933 r. NAD⁺ został wyizolowany przez Otto Warburga, który udowodnił, że jego rolą jest przenoszenie wodoru [13]. Szersze spektrum funkcji NAD⁺ wyjaśnił biochemik Hans Adolf Krebs, poprzez opis jego roli w licznych szlakach metabolicznych jak np. glikoliza, cykl kwasów trikarboksylowych (cykl Krebsa) oraz fosforylacja oksydacyjna [13].

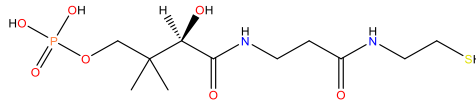
Niacyna jest stosowana jako lek regulujący poziom lipidów we krwi, co zmniejsza ryzyko chorób sercowo-naczyniowych, bądź też spowalnia rozwój chorób układu krążenia [28]. Jednak działanie NA powiązane jest z efektami ubocznymi, jak uderzenia gorąca czy zaczerwienie skóry [29]. Aktualnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem rybozydu nikotynamidu w terapii dyslipidemii oraz miażdżycy [25]. Chlorek NR posiada już status GRAS (z ang. *Generally Recognised As Safe* – ogólnie uważany za bezpieczny [30]), a uzyskane wyniki wskazują, że spożywanie jego preparatów cechuje wydajniejszy wzrost poziomu NAD⁺ w komórkach w porównaniu do innych prekursorów [25].

1.4. WITAMINA B5 – KWAS PANTOTENOWY

Nazwa kwasu pantotenowego wywodzi się od greckiego słowa *pantotheren*, czyli wszechobecny, ze względu na szerokie rozpowszechnienie związku w przyrodzie (wyłącznie w postaci izomeru D) [26]. W 1936 r. Thomas Jukes na podstawie modelu zwierzęcego udowodnił, że niedobór kwasu pantotenowego skutkuje zapaleniem skóry oraz zaburzeniami wzrostu [14]. W 1939 r. Williams wraz ze współpracownikami przeprowadził pierwszą izolację kwasu pantotenowego z wątroby oraz opisał jego budowę chemiczną, a już w 1940 r. Karl Folkers we współpracy z firmą Merc przedstawił procedurę jego syntezy [31].

Aktywnymi formami witaminy B5 w organizmie są koenzym A (CoA) oraz acylowy składnik białka nośnikowego (ACP). Odkrycie pierwszego z nich zostało dokonane w 1946 r. przez Fritza Lipmanna i Nathana Kaplana, z kolei rolę kwasu pantotenowego w kompleksie syntazy kwasów tłuszczowych (jako ACP) opisano w latach 60-tych XX wieku [14, 31].

Witamina B5 w pożywieniu występuje głównie w formach aktywnych biologicznie (tzn. CoA, ACP), które w ludzkim przewodzie pokarmowym ulegają hydrolizie [32]. Kwas pantotenowy jako prekursor CoA i ACP ulega w komórkach docelowych licznym modyfikacjom strukturalnym: fosforylacji, kondensacji z cysteiną i dekarboksylacji. Do powstałej 4'-fosfopanteteiny (Rysunek 1) dołączane jest ugrupowanie AMP (pochodzące z ATP), a po fosforylacji grupy 3'-OH ostatecznie powstaje CoA [32].



Rysunek 1. Wzór strukturalny 4'-fosfopanteteiny. Opracowanie własne na podstawie [14]

Figure 1. 4'-phosphopantetheine structural formula. Own preparation based on [14]

Koenzym A (CoA) uczestniczy w reakcjach związanych z katabolizmem oksydacyjnym, np. acetylo-CoA jest produktem pośrednim w cyklu kwasu cytrynowego [26]. ACP stanowi łańcuch polipeptydowy, do którego dołączona jest 4'-fosfopanteteina i jest związany kowalencyjnie z kompleksem syntazy kwasów tłuszczowych (w domenie, która również określana jest mianem ACP). Enzym apo-ACP jest przekształcany w holoenzym w wyniku modyfikacji potranslacyjnej, podczas której 4'-fosfopanteteina pochodząca z CoA łączy się z docelowym enzymem poprzez grupę hydroksylową reszty seryny. Grupa prostetyczna zawiera grupę -SH, dzięki czemu może tworzyć wiązania tioestrowe z łańcuchami acylowymi pośrednicząc w syntezie złożonych kwasów tłuszczowych. Obecność fragmentu 4'-fosfopanteteiny jest kluczowa dla pełnionej roli, ponieważ stanowi długie i elastyczne ramię przenoszące substraty w obrębie enzymu [14, 33].

Kwas pantotenowy i jego pochodne są badane pod kątem licznych potencjalnych zastosowań terapeutycznych [14]. Przypuszcza się, że pantetyna (dimer panteteiny) może mieć pozytywny wpływ na poziom cholesterolu we krwi, a więc zmniejszyć ryzyko chorób sercowo-naczyniowych [34]. Dodatkowo, wykazano, że suplementacja witaminy B5 u osób z jej niedoborem, skutkuje złagodzeniem objawów u pacjentów cierpiących na reumatoidalne zapalenie stawów [14].

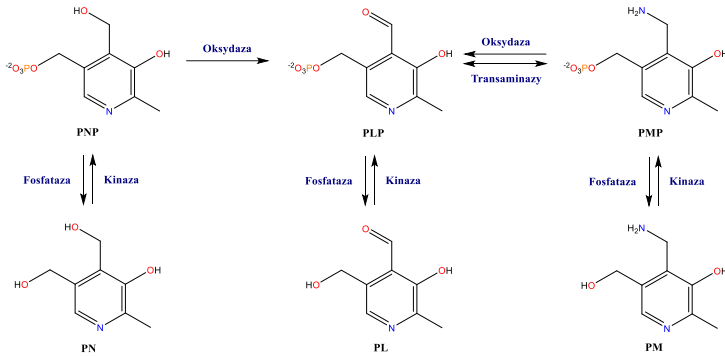
1.5. WITAMINA B6 – PIRYDOKSYNA, PIRYDOKSAL, PIRYDOKSAMINA

Odkrycie witaminy B6 ma początek w latach 30-tych XX wieku. W tym czasie prowadzono badania nad akrodynią, która charakteryzuje się m.in. chorobowymi zmianami skórnymi, jak łuszczenie się, opuchlizna oraz zaczerwienie. Rudolf Peters wykorzystując model zwierzęcy udowodnił, że objawy tej choroby można zniwelować poprzez wzbogacenie diety o ekstrakt drożdżowy [35]. Z kolei po zakoń-

czeniu II Wojny Światowej, Gino Frontali ten sam preparat zaczął podawać niemowlętom cierpiącym na chorobowe zmiany skórne wywołane okresem głodu. Ten sposób leczenia odniósł pozytywny skutek i udowodnił korzystny wpływ składnika ekstraktu [35]. Związkiem tym była pirydoksyna (PN) – pochodna pirydyny, której izolacji, krystalizacji oraz charakterystyki dokonała grupa naukowa, do której należeli m.in. Paul György, Karl Folkers, Richard Kuhn [35]. Kolejnym ważnym etapem w historii poznawania właściwości witaminy B6 były spostrzeżenia Esmonda Snella. Na podstawie testu mikrobiologicznego zaobserwował, że pirydoksynę w obecności związków aminokwasowych charakteryzuje większa aktywność biologiczna. Jest to wynik przekształcenia pirydoksyny w pirydoksaminy (PM) oraz po utlenieniu w pirydoksal (PL) [35].

Każda z tych pochodnych w organizmie ludzkim jest przekształcana do najbardziej aktywnej biologicznie formy witaminy B6, tzn. fosforanu 5'-pirydoksalu (PLP) [15]. Proces ten zachodzi w ramach tzw. szlaku ratunkowego (z ang. *salvage pathway*), gdzie kinazy zależne od ATP katalizują przyłączenie grupy fosforanowej do grupy –OH podstawnika hydroksymetylowego. Z kolei oksydaza katalizuje utlenienie form PNP i PMP do PLP (Rysunek 2) [15, 36].

PLP w roli kofaktora występuje w około 140 enzymach, przy czym liczba ta obejmuje pięć z sześciu klas enzymów [36]. W wyniku tego witamina B6 ma kluczowe znaczenie dla prawidłowego przebiegu wielu procesów biochemicznych jak np. biosynteza aminokwasów, metabolizm homocysteiny, katabolizm tryptofanu [15, 37]. Z drugiej strony budowa chemiczna tego związku powoduje, że jego zbyt wysokie stężenie w organizmie w wolnej formie może powodować niepożądane, uboczne reakcje chemiczne. Przykładowym procesem jest tworzenie aldimin w wyniku reakcji grupy aldehydowej z grupami aminowymi reszt aminokwasowych białek. W związku z tym nadmierna suplementacja witaminy B6 może mieć negatywne skutki, czego objawami są m.in. uczucie drętwienia rąk i stóp [36]. Dlatego też pula wolnej formy PLP jest utrzymywana w komórce na bardzo niskim poziomie. Aby zapobiec ekspozycji białek na działanie wolnego PLP podczas jego transportu do docelowych apo-enzymów wykorzystywany jest najprawdopodobniej tzw. mechanizm kanałów (z ang. *channeling*) [36].



Rysunek 2. Przekształcenia witaminy B6 w organizmie w ramach szlaku ratunkowego. Opracowanie własne na podstawie [15, 36]

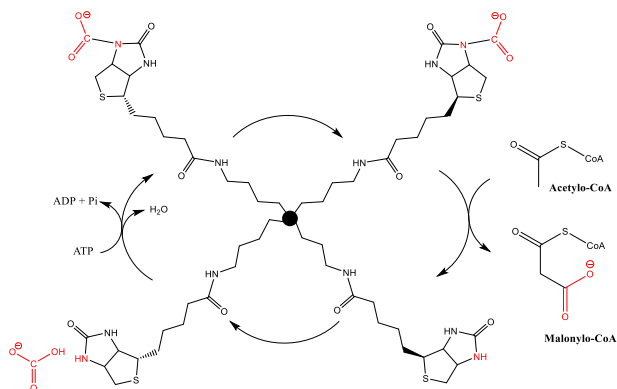
Figure 2. Vitamin B6 transformations in the organism on the salvage pathway. Own preparation based on [15, 36]

1.6. WITAMINA B7 – BIOTYNA

W 1901 r. Eugene Wilders opisał mieszaninę związków organicznych o nazwie *Bios*, niezbędną do prawidłowego rozwoju drożdży [31, 38]. Następnie wyizolowano z żółtka jaj tzw. koenzym R niezbędny dla wzrostu bakterii [38]. W 1936 r. Fritz Kögl i Benno Tönnis ponownie wyizolowali z żółtek jaj ten sam związek, jednak nadali mu nazwę biotyna, ponieważ podejrzewali, że stanowi kluczową substancję mieszaniny *Bios* Wildersa [31]. Rok później Paul György opisał witaminę H (z niem. *Haut* – skóra), której podanie zwierzętom spożywającym surowe białka jaja kurzego, poprawiało w znacznym stopniu ich stan zdrowia. Zwierzęta te cierpiały m.in. z powodu zapalenia skóry, łysienia, nieprawidłowej postawy ciała, a regularny dodatek surowych jaj w diecie ostatecznie skutkowałam śmiercią w ciągu kilku tygodni [31]. Rozwój tej choroby został wytłumaczony w 1940 r. przez Esmonda Snella, który opisał białko występujące w jajach kurzych charakteryzujące niezwykle wysokie powinowactwo do biotyny: awidynę [31]. Do dziś jest to jedno z najsilniejszych znanych oddziaływań białko–ligand. Dodatek surowego białka jaj powoduje silny niedobór biotyny, ze względu na hamowanie jej wchłaniania w przewodzie pokarmowym [39]. Dokładne objawy niedoboru witaminy B7 u ludzi zostały scharakteryzowane w 1942 r. i obejmowały one m.in. zapalenie skóry, senność, hipercholesterolemię [31]. Również w tym samym roku przedstawiony został wzór strukturalny biotyny, a także potwierdzono, że biotyna, witamina H oraz koenzym R to ten sam związek [31].

Struktura chemiczna biotyny jest ściśle powiązana z pełnią przez nią funkcją. W enzymach biotyno–zależnych stanowi grupę prostetyczną, której długi elastyczny łańcuch boczny (kwas walerianowy połączony wiązaniem amidowym z grupą aminową łańcucha bocznego reszty lizyny enzymu) przemieszcza się w obrębie

miejsc aktywnych enzymu (Rysunek 3) [40]. Enzymy wykorzystujące biotynę należą m.in. do grupy karboksylaz, których rolą jest przenoszenie ugrupowania CO_2 w reakcji zależnej od ATP [39, 41]. Przykładowo, w wyniku tego z acetylo-CoA powstaje malonylo-CoA (karboksylaza acetylo-CoA). Innymi enzymami z tej grupy są karboksylaza: pirogronianowa, propionilo-CoA, metylokrotonylo-CoA [42]. Biorą one udział w reakcjach powiązanych m.in. z glukoneogenezą, syntezą kwasów tłuszczowych czy katabolizmem aminokwasów [41, 42].



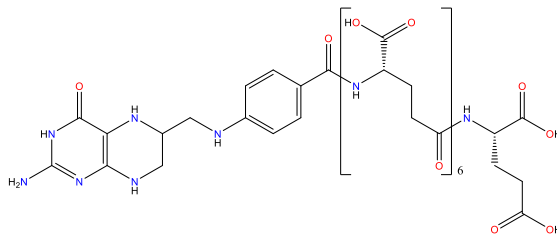
Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie działania grupy prostetycznej biotyny w karboksylazach na przykładzie karboksylazy acetylo-CoA. Opracowanie własne na podstawie [41]

Figure 3. Schematic representation of biotin prosthetic group action in carboxylases on the acetyl-CoA carboxylase example. Own preparation based on [41]

Homeostaza biotyny jest utrzymywana w ramach tzw. cyklu biotynowego [39]. Biotyna w pożywieniu występuje głównie w formie biotynylowanych białek bądź biocytyny (N-biotynylo-L-lizyna) [42]. Związki te najpierw ulegają proteolizie katalizowanej przez enzymy jelitowe: proteazy i biotynidazę (rozrywającej wiązanie amidowe łączące biotynę z resztą lizyny) [39, 42]. Dołączenie biotyny do miejsc aktywnych docelowych apoenzymów jest możliwe za pośrednictwem syntetazy holokarboksylazy [41, 42]. Reszta lizyny w białku, do której dołączana jest biotyna, położona jest w wysoce konserwatywnej sekwencji aminokwasów MLM charakterystycznej dla wszystkich karboksylaz [42, 44]. Powstałe holokarboksylazy po wypełnieniu swoich funkcji są degradowane w lizosomach, a uwalniana biocytyna podlega recyklingowi, tzn. ponownie dochodzi do rozerwania wiązania amidowego z lizyną i wolna biotyna jest zwracana w ramach cyklu biotynowego [41, 42].

1.7. WITAMINA B9 – KWAS FOLIOWY

Kwas foliowy to syntetyczna forma witaminy B9, która rzadko występuje w przyrodzie [45]. Cząsteczka zbudowana jest z układu pterydynowego, do którego poprzez mostek metylenowy dołączony jest kwas paraaminobenzoesowy (PABA) tworzący wiązanie amidowe z grupą aminową kwasu glutaminowego [46]. Naturalnie rozpowszechnione formy witaminy B9 różnią się kilkoma cechami strukturalnymi. Do kwasu PABA dołączony jest łańcuch heptaglutaminowy, a pierścień pterydynowy jest zredukowany do formy di- lub tetrahydrofolianu (DHF, THF) (Rysunek 4). Dodatkowo, przy atomach azotu N5, N10 lub obu dołączone są dodatkowe atomy węgla w postaci grup takich jak metylowa, metylenowa, metanyleidynowa czy formylowa [47]. Witamina B9 naturalnie występująca w pożywieniu (tzn. posiadająca łańcuch poliglutaminowy) przed wchłonięciem musi ulec hydrolizie do monoglutaminianu, stąd syntetyczna forma, czyli kwas foliowy jest łatwo dostępna biologicznie [48].



Rysunek 4. Wzór strukturalny koniugatu heptaglutaminowego na przykładzie tetrahydrofolianu. Opracowanie własne na podstawie [45]

Figure 4. Structural formula of a heptaglutamine conjugate using tetrahydrofolate as an example. Own preparation based on [45]

Niedobór witaminy B9 skutkuje rozwojem anemii megaloblastycznej, co pośrednio po raz pierwszy zaobserwowała Lucy Wills w latach 30-tych XX wieku podczas badań nad rozwojem tej choroby u kobiet w ciąży. Jej występowanie powiązała z ubogą dietą, a następnie odkryła, że podanie ekstraktu drożdżowego zatrzymuje rozwój anemii [49]. Podczas badań prowadzonych na przestrzeni następných lat napotkano wiele trudności powiązanych z brakiem zbieżnych wyników na temat różnych ekstraktów drożdżowych i preparatów z wątroby zwierzęcej. Konflikt ten wynikał z nierozróżnienia anemii megaloblastycznej oraz złośliwej. Pierwsza z nich wynika z niedoboru kwasu foliowego, gdzie jego podanie może skutkować trwałym skutkiem leczniczym, z kolei druga z niedoboru witaminy B12, przy czym podanie B9 może tymczasowo osłabić objawy tej choroby, dając mylne wrażenie skutku leczniczego [49].

Kwas foliowy jest prekursorem licznych koenzymów tj.: THF, 5–metylo–THF, 5,10–metyleno–THF, 10–formylo–THF oraz DHF, których enzymy obejmują cykl kwasu foliowego. Foliiany pełnią funkcję akceptorów lub donorów jednostek jednowęglowych i są powiązane z procesami takimi jak synteza pirymidyn i puryn oraz aminokwasów [45–47]. Przykładowym procesem, w który zaangażowana jest pochodna kwasu foliowego jest synteza metioniny z homocysteiny katalizowana przez syntazę metioniny (MS). Donorem grupy metylowej w szlaku metioninowym jest 5–metylo–THF, który po zakończonej reakcji przechodzi w formę THF. Metionina w następnych reakcjach jest przekształcana w S–adenozylometionę (SAM), która jest nośnikiem grupy metylowej dla licznych związków z grupy lipidów, peptydów, neuroprzekaźników, jak również jest odpowiedzialna za metylację cytozyny w DNA, czyli proces regulujący ekspresję genów [45, 48].

2. METODY CHEMINFORMATYCZNE

Cheminformatyka (określana również mianem chemoinformatyki) stanowi interdyscyplinarną naukę, która wykorzystuje metody informatyczne do rozwiązywania problemów chemicznych [50]. W zakres jej działań wchodzi operacje *in silico* na modelach molekularnych cząsteczek chemicznych, prowadzące do odtworzenia ich właściwości fizykochemicznych, czy też projektowanie molekularne (np. synteza cząsteczek o danych właściwościach, jak również sam proces syntezy). Dodatkowo w ramy cheminformatyki można „włożyć” także operacje na danych, jak np. ich przechowywanie, przeszukiwanie, przetwarzanie, analizę oraz wizualizację [50].

Obecnie dostępne są liczne oprogramowania cheminformatyczne, zarówno komercyjne, jak i niekomercyjne. Przykładem drugiego typu z nich jest narzędzie *Molinspiration*, funkcjonujące od 2002 r. w formie ogólnodostępnej witryny internetowej, której początek związany jest z Uniwersytetem Bratysławskim. Narzędzie to umożliwia obliczanie wartości deskryptorów i projektowanie cząsteczek o określonych właściwościach [51].

2.1. MOLINSPIRATION – OPIS METOD

Analiza wybranych układów molekularnych przy pomocy *Molinspiration* rozpoczyna się od wprowadzenia danych wejściowych przy pomocy kodu SMILES (notacja liniowa kodująca informację strukturalną, z ang. *Simplified Molecular Input Line Entry System* [52]), bądź też narysowania cząsteczki. Następnie możliwe jest obliczenie różnych właściwości, które zostały podzielone na trzy główne grupy:

- Właściwości fizykochemiczne (*Calculate Properties*),

- Bioaktywność (*Predict Bioactivity*),
- Struktury 3D (*Galaxy 3D Generator*): MLP (z ang. *Molecular Lipophilicity Potential*) oraz PSA (z ang. *Polar Surface Area*).

2.1.1. Kalkulator właściwości fizykochemicznych

W ramach pierwszej grupy otrzymanych wyników, można uzyskać informacje o kluczowych dla dziedziny projektowania leków deskryptorach molekularnych takich jak: logP, TPSA, liczba atomów ciężkich (tzn. bez atomów wodoru), masa molowa, liczba akceptorów i donorów wiązania wodorowego, analiza struktury pod kątem Reguł Lipińskiego, liczba wiązań, wokół których możliwa jest rotacja oraz objętość molekularna.

LogP

Współczynnik podziału oktanol/woda to logarytm dziesiętny ze stosunku stężenia badanej substancji w oktanolu oraz formy niezjonizowanej w wodzie [53]. Na podstawie tej wartości można określić ogólne powinowactwo cząsteczki do rozpuszczania się w środowisku polarnym i niepolarnym, a więc również jej biodostępność po podaniu doustnym leku, tendencję do akumulacji w organizmie, czy też zdolność do pasywnego przechodzenia przez błonę komórkową. Im wartość logP jest wyższa, tym cząsteczka jest bardziej hydrofobowa. Istnieje wiele różnych wytycznych na temat odpowiedniego zakresu wartości logP dla cząsteczek leku, np. bazując na Regułach Lipińskiego [54] (opisanych dokładniej w dalszej części artykułu w sekcji *violations*) logP powinien być niższy niż 5. Algorytm obliczania tego deskryptora zastosowany w *Molinspiration* (miLogP 2.2) oparty został na około 12 tysięcznym zbiorze treningowym cząsteczek głównie o charakterze leko-podobnym.

TPSA

TPSA [\AA^2], czyli topologiczna powierzchnia polarna (z ang. *Topological Polar Surface Area*) jest metodą wyznaczania molekularnego pola powierzchni polarnej (PSA). PSA stanowi sumę powierzchni atomów tlenu oraz azotu wraz z dołączonymi do nich wodorami. Procedura TPSA oparta jest na sumowaniu fragmentów powierzchni polarnej, które wcześniej poddano tabelaryzacji w oparciu o klasyczne badania PSA dla przykładowych cząsteczek [55].

nON i nOHNH

Parametry te oznaczają odpowiednio liczbę akceptorów i donorów wiązania wodorowego. W przypadku pierwszorzędowych grup aminowych $-NH_2$, liczba donorów uwzględniana jest jako dwa (w innych cheminformatycznych narzędziach internetowych (np. *SwissADME* [56]) $nOHNH = 1$). Z kolei grupa hydroksylowa jest wliczana nie tylko jako donor, ale także jako akceptor wiązania wodorowego.

nviolations

Parametr ten wskazuje, ile Reguł Lipińskiego [54] zostało naruszonych przez badaną strukturę. „Zasada pięciu” definiuje zakresy wartości czterech deskryptorów fizykochemicznych, tak aby były optymalne dla cząsteczek potencjalnych leków. Są to:

- $\log P \leq 5$ ($5 \cdot 1$),
- $M \leq 500$ g/mol ($5 \cdot 100$),
- $nON \leq 10$ ($5 \cdot 2$),
- $nOHNH \leq 5$ ($5 \cdot 1$),

których wartości liczbowe stanowią wielokrotność cyfry 5 (co zostało podkreślone w działaniach w nawiasach), skąd wywodzi się określenie Reguł Lipińskiego, również jako „Zasada Pięciu” (z ang. *Rules of five*, Ro5) [54]. Spełnienie tych parametrów nie zawsze oznacza, że właściwości farmakokinetyczne badanej cząsteczki będą odpowiednie oraz odwrotnie: ich przekroczenie nie zawsze związane jest z brakiem możliwości wykorzystania cząsteczki jako leku. Jednakże stosowanie tego typu uniwersalnych reguł (również takich jak reguły Ghose’a [57], Vebera [58], Egana [59] czy Muegge’a [60]) stanowi element badań przesiewowych prowadzonych na znacznych zbiorach cząsteczek w celu wyodrębnienia najlepszych kandydatów na lek.

nrotb

Liczba wiązań z możliwością rotacji jest parametrem opisującym elastyczność konformacji cząsteczki. Wiązanie to jest definiowane jako wiązanie pojedyncze, niewchodzące w skład pierścienia, które związane jest z nieterminalnym atomem ciężkim. Algorytm obliczania *nrotb* nie uwzględnia wiązania amidowego C–N ze względu na jego częściowy charakter wiązania podwójnego, a więc również wysoką energetyczną barierę rotacji. Zbyt wysoka liczba wiązań z możliwością rotacji może utrudniać działanie potencjalnego leku, ze względu na szerokie spektrum możliwych konformacji, stąd przybranie odpowiedniej (dopasowanej do docelowego miejsca wiązania cząsteczki) może być utrudnione.

volume

Parametr ten określa objętość molekularną cząsteczki [\AA^3]. Wynik generowany jest w oparciu o optymalizację geometrii cząsteczek znanych już leków bądź podobnych do leków, w zestawie treningowym przy pomocy półempirycznej metody AM1 [61]. Na podstawie ich fragmentów generowane są objętości fragmentaryczne, których suma jest następnie dopasowana do całościowych objętości molekuł.

2.1.2. Bioaktywność

Molinspiration umożliwia obliczenie potencjalnej bioaktywności badanej cząsteczki względem wybranych białek. Aktywność jest badana pod kątem: inhibicji kinaz oraz proteaz, aktywacji kanałów jonowych oraz oceny cząsteczki jako potencjalnego liganda dla receptorów jądrowych oraz receptorów sprzężonych z białkiem G (GPCR). Określenie potencjalnej bioaktywności jest oparte na wirtualnych badaniach przesiewowych baz danych. Cząsteczka jest analizowana pod kątem podobieństwa do znanych farmakoforów bazując na cechach takich jak hydrofobowość, objętość molekularna, masa cząsteczkowa, elastyczność struktury czy możliwość tworzenia wiązań wodorowych. Procedura oparta jest na dwóch głównych krokach:

1. Struktury związków aktywnych oraz nieaktywnych względem danego białka ulegają fragmentaryzacji. Do uzyskanych podstruktur przypisywany jest współczynnik częstości ich występowania w danej grupie. Dane te, po odpowiednich operacjach statystycznych, tworzą jeden zbiór fragmentów z przypisaną wartością liczbową, która obrazuje wkład danej podstruktury w aktywność wobec białka.
2. W następnym kroku, fragmentaryzacji ulega badana cząsteczka i analogicznie tworzona jest tabela przypisująca danej podstrukturze współczynnik częstości jej występowania. Zbiór ten jest porównywany z modelem utworzonym w kroku pierwszym. Uzyskane wartości są sumowane, a następnie normalizowane. Otrzymany wynik zawiera się w przybliżeniu w przedziale od $-3,00$ do $3,00$. Gdy wartość jest większa od $0,20$, przewiduje się, że badana cząsteczka wykazuje pożądaną bioaktywność względem danego białka.

Wybór białek, wobec których metoda *Molinspiration* przewiduje bioaktywność, uwarunkowany jest ich kluczowym znaczeniem w dziedzinie poszukiwania nowych leków. Inhibitory kinaz stanowią potencjalne leki przeciwnowotworowe. Środki tego typu cechuje większa selektywność względem komórek nowotworowych w przeciwieństwie do środków ogólnie cytotoksycznych [62]. Inhibicja proteaz stanowi cel w terapii przeciwwirusowej, przykładowo w poszukiwaniach leków na AIDS [63], a także w uzupełnieniu obecnie znanych terapii infekcji wirusowych [64]. Modulatory kanałów jonowych są stosowane w leczeniu licznych chorób, jak np.

nadciśnienie, cukrzyca czy też w terapii przewlekłego bólu. Leki tego typu mogą mieć za zadanie bezpośrednie blokowanie kanałów czy też modulację ich ekspresji [65]. Sygnalizacja za pośrednictwem receptorów jądrowych odbywa się poprzez oddziaływania allosteryczne z małymi ligandami lipofilowymi, co pośrednio prowadzi do aktywacji lub hamowania ekspresji genów. Zaburzenie tego procesu może skutkować rozwojem nowotworów, zaburzeń metabolicznych czy chorób zapalnych, stąd ligandy receptorów jądrowych mogą stanowić bardzo ważną grupę leków [66]. Rolą receptorów sprzężonych z białkiem G (GPCR) jest przekazywanie sygnałów do wnętrza komórek, poprzez wiązanie endogennych ligandów, jak np. hormony, neuroprzekazniki. Białka te powiązane są z licznymi chorobami (np. cukrzycą, chorobą Alzheimera, nowotworami, otyłością), stąd potencjalne leki ukierunkowane na GPCR stanowią obiecujący cel badań [67].

3. UZYSKANE WYNIKI ORAZ DYSKUSJA

W ramach przeprowadzonych badań wykonano analizę witamin z grupy B przy pomocy metod cheminformatycznych. Wykorzystując internetowe narzędzie *Molinspiration* [51] otrzymano wartości deskryptorów kluczowych w dziedzinie projektowania leków, a także opis przewidywanej bioaktywności witamin z grupy B względem wybranych celów molekularnych.

3.1. DESKRYPTORY FIZYKOCHEMICZNE

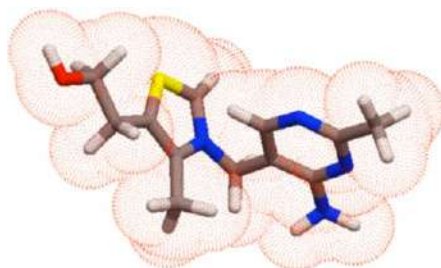
W Tabeli 2 przedstawiono parametry fizykochemiczne opisujące witaminy z grupy B, przy czym w wynikach nie uwzględniono witaminy B12 (kobalaminy).

Uzyskane wartości logP wskazują na dominujący hydrofilowy charakter związków, co jest zgodne z danymi literaturowymi – witaminy B należą do grupy witamin rozpuszczalnych w wodzie [11]. Informację tę potwierdzają również mapy powierzchni MLP, na których przeważa powierzchnia o barwie czerwonej (Rysunek 5). Przy konstruowaniu map rozkładu lipofilności wykorzystywana jest następująca konwencja: kolory pomarańczowy oraz czerwony określają molekularną powierzchnię hydrofilową, a fioletowy oraz niebieski – hydrofobową.

Tabela 2. Wartości deskryptorów fizykochemicznych witamin z grupy B (dla dominujących form w pH = 7,4) uzyskane przy pomocy *Molinspiration*

Table 2. Physicochemical descriptors of B vitamins (for dominant forms at pH = 7,4) obtained via *Molinspiration*

	miLogP	TPSA [Å ²]	nON	nOHNH	nviolations	nrotb	volume [Å ³]
B1: Tiamina	-3,45	75,92	5	3	0	4	239,76
B2: Ryboflawina	-0,76	161,56	10	5	0	5	321,31
B3: Niacyna	-2,80	53,02	3	0	0	1	104,15
B3: Nikotynamid	-0,48	55,99	3	2	0	1	110,16
B3: Rybozyd nikotynamidu	-5,06	116,90	7	5	0	3	219,70
B5: Kwas pantotenowy	-3,90	109,68	6	3	0	6	201,17
B6: Pirydoksyna	-0,55	73,58	4	3	0	2	154,10
B6: Pirydoksamina	-3,24	80,99	4	5	0	2	158,18
B6: Pirydoksal	-0,10	70,42	4	2	0	2	148,27
B7: Biotyna	-1,96	81,25	5	2	0	5	211,62
B9: Kwas foliowy	-3,21	222,03	13	4	1	9	358,92



Rysunek 5. Przykładowa mapa powierzchni MLP – tiamina. Wizualizacja wykonana za pośrednictwem *Molinspiration* – Galaxy 3D Structure Generator v2022.11.beta [51]

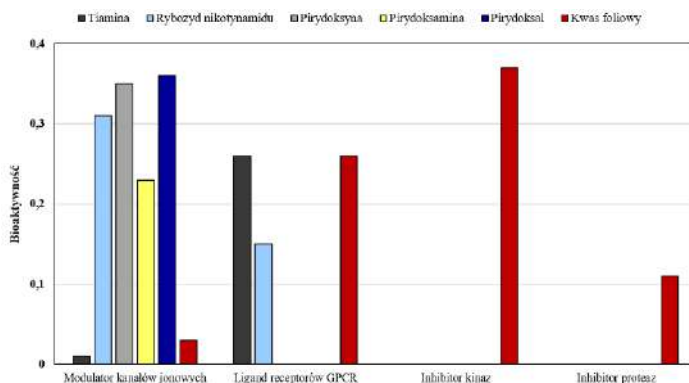
Figure 5. Example of the MLP surface map – thiamine. Visualization made via *Molinspiration* – Galaxy 3D Structure Generator v2022.11. beta [51]

Większość z badanych układów stanowi małowcząsteczkowe związki organiczne, stąd liczba akceptorów i donorów wiązania wodorowego oraz liczba wiązań z możliwością rotacji jest stosunkowo niewielka. Zależność ta, zgodnie z Regułami Lipińskiego, ma korzystny wpływ na farmakokinetykę, a więc na procesy ADME (z ang. *Absorbability*, *Distribution*, *Metabolism*, *Excretion* – wchłanianie, dystrybucja, metabolizm, wydalanie [68]). W przedstawionym zbiorze związków

aktywnych biologicznie wyjątki pod względem rozmiaru układu stanowią ryboflawina oraz kwas foliowy o największych wartościach objętości molekularnej (*volume*). W przypadku drugiego z wymienionych, można zauważyć niezgodność z jedną z reguł Lipińskiego dotyczącą zbyt wysokiej ilości akceptorów wiązań wodorowych. Cecha ta potencjalnie mogłaby stanowić przeszkodę podczas wchłaniania preparatów kwasu foliowego, jednakże problem ten nie występuje ze względu na aktywny sposób absorpcji związku przez błony komórkowe [45].

3.2. BIOAKTYWNOŚĆ

W Tabeli 3 przedstawione zostały wyniki bioaktywności dla witamin z grupy B względem wybranych celi molekularnych, uzyskane przy pomocy narzędzia *Molinspiration*. Na Rysunku 6 przedstawiono wyłącznie dodatnie wartości bioaktywności, czyli większe od 0, świadczące o potencjalnej aktywności danych związków wobec określonych białek. Na podstawie uzyskanych danych można zaobserwować, że najwięcej związków potencjalnie może wykazać bioaktywność wobec kanałów jonowych, jako ich modulatory. Najwyższą predyspozycję wykazują rybozyd nikotynamidu (B3) oraz niesfosforylowane formy witaminy B6: pirydoksyna, pirydoksamina oraz pirydoksal, których wspólną cechą strukturalną jest obecność pierścienia pirydyny.



Rysunek 6. Wykres przedstawiający dodatnie wartości bioaktywności względem wybranych białek, uzyskanych dla witamin z grupy B (dla dominujących form w pH = 7,4) uzyskane przy pomocy *Molinspiration* [51]

Figure 6. Graph showing bioactivity positive values against selected proteins, obtained for B vitamins (for dominant forms at pH = 7.4) obtained via *Molinspiration* [51]

Tabela 3. Wartości bioaktywności witamin z grupy B (dla dominujących form w pH = 7,4) uzyskane przy pomocy *Molinspiration* [51]
 Table 3. Bioactivity values of B vitamins (for dominant forms at pH = 7,4) obtained via *Molinspiration* [51]

	Inhibitor kinaz	Inhibitor proteaz	Modulator kanałów jonowych	Ligand receptorów jądrowych	Ligand receptorów GPCR
B1: Tiamina	-0,37	-0,64	0,01	-1,72	0,26
B2: Ryboflawina	-0,21	-0,40	-0,40	-0,62	-0,11
B3: Niacyna	-2,08	-2,31	-1,33	-2,51	-2,08
B3: Nikotynamid	-1,70	-2,11	-1,51	-2,86	-2,02
B3: Rybozyd nikotynamidu	-0,30	0,00	0,31	-1,38	0,15
B5: Kwas pantotenowy	-0,80	-0,17	-0,52	-0,72	-0,33
B6: Pirydoksyna	-0,72	-0,93	0,35	-0,77	-0,39
B6: Pirydoksamina	-0,89	-0,92	0,23	-0,94	-0,36
B6: Pirydoksal	-0,71	-1,20	0,36	-0,45	-0,51
B7: Biotyna	-0,56	0,06	-0,66	-0,91	-0,29
B9: Kwas foliowy	0,37	0,11	0,03	-0,41	0,26

Wśród analizowanych związków można zauważyć, że najmniejszą selektywność wykazuje kwas foliowy, którego cechuje dodatni wynik dla czterech spośród pięciu badanych grup białek. Zależność ta może wynikać z obecności w organizmie wielu aktywnych pochodnych witaminy B9, które nieznacznie różnią się od siebie strukturalnie (DHF, THF itd.). Równocześnie kwas foliowy jako inhibitor kinaz, charakteryzuje najwyższą wartość bioaktywności, wśród wszystkich otrzymanych wyników (0,37). Związki o tego typu aktywności mogą potencjalnie stanowić leki w nowoczesnej terapii przeciwnowotworowej [62]. Na podstawie tego wyniku można założyć, że dalsza analiza oraz modyfikacja farmakoforu opartego o strukturę kwasu foliowego pod kątem zwiększenia bioaktywności, może skutkować otrzymaniem obiecującej wyjściowej struktury do szerzej zakrojonych badań w kierunku wybranych kinaz, powiązanych z metabolizmem komórek nowotworowych.

Przedstawiona procedura analizy związków na przykładzie witamin z grupy B, stanowi wstępną charakterystykę pod kątem oceny cząsteczek jako potencjalnych leków. Narzędzie cheminformacyjne *Molinspiration* stanowi przystępne źródło wielu informacji niezbędnych przy tego typu analizie. Uzyskane dane pozwalają na szeroką interpretację, a koszt ich otrzymania jest niewielki. Cechy te są kluczowe

w dziedzinie projektowania leków, gdzie popularną metodą wyodrębniania nowych farmakoforów są szeroko zakrojone badania przesiewowe na ogromnych bazach danych. Obecnie można zaobserwować szybki rozwój ogólnodostępnych narzędzi cheminformatycznych, czego przykładami są również witryny takie jak *SwissADME* [56], *CardioToxCsM* [69] czy *MolGpKa* [70].

PODSUMOWANIE

Projektowanie związków o określonych właściwościach fizykochemicznych i aktywności biologicznej ma kluczowe znaczenie w walce z chorobami nieuleczalnymi, bądź też takimi, gdzie stosowane dotąd terapeutyki przestały być skuteczne (zjawisko lekooporności). Zastosowanie metod *in silico*, a także różnych dostępnych narzędzi internetowych może znacznie przyspieszyć ten proces. Zaprezentowane wyniki badań dla związków z grupy witamin B, pokazały, jak skutecznie można zastosować narzędzie *Molinspiration* w nowoczesnym *drug design*.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Blanco, G. Blanco, *Medical Biochemistry*, Chapter 8 – Enzymes, Academic Press, 2017, p.153–175.
- [2] G.M. Ullmann, *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, Chapter 6 – Charge Transfer Properties of Photosynthetic and Respiratory Proteins, Academic Press, 2001, p.525–584.
- [3] R. Renneberg, V. Berkling, V. Loroch, *Biotechnology for Beginners (Second Edition)*, Chapter 2 – Enzymes: Molecular Supercatalysts for Use at Home and in Industry, Academic Press, 2017, p.33–63.
- [4] G. Litwack, *Human Biochemistry*, Chapter 5 – Enzymes, Academic Press, 2018, p. 95–129.
- [5] J.W. Fuquay, P.F. Fox, P.L.H. McSweeney, *Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition)*, Academic Press, 2011, p.396–402, vol.2.
- [6] N. Siddiqui, V. Singh, M.M. Deshmukh, R. Gurunath, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 18514.
- [7] M. Masoud, A. Ali, A. Elfatah, G. Amer, *Open J. Inorg. Non met. Mater.*, 2021, **11**, 1.
- [8] B. Vanhaesebroek, S. Leever, K. Ahmadi, J. Timms, R. Katso, P.C. Driscoll, R. Woscholski, P.J. Parker and M.D. Waterfield, *Annu. Rev. Biochem.*, 2001, **70**, 535.
- [9] E. Samain, *Comprehensive Glycoscience: 1.23 – Production of Oligosaccharides in Microbes*, Elsevier, 2007, p.923–947.
- [10] A. Gironés-Vilaplana, D. Villaño, J. Marhuenda, D.A. Moreno, C. García-Viguera, *Nutraceutical and Functional Food Components: Chapter 6 – Vitamins*, Academic Press, 2017, p.159–201.
- [11] J. Gawęcki, *Witaminy*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań, 2002.
- [12] M. Jaehme, D. Slotboom, *Biochim. Biophys. Acta.*, 2014, **1850(3)**, 565.
- [13] Y. Yang, A.A. Sauve, *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom.*, 2016, **1864(12)**, 1787.
- [14] J.W. Miller, L.M. Rogers, R.B. Rucker, *Present Knowledge in Nutrition*, Ninth Edition, Chapter 25: Pantothenic Acid, International Life Sciences Institute, 2012.
- [15] M. Parra, S. Stahl, H. Hellmann, *Cells*, 2018, **7(7)**, 84.
- [16] American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks, *The Vitamin B Complex*, www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/vitamin-b-complex.html.

- [17] A. Tylicki, M. Siemieniuk, *Postępy Hig. Med. Dosw.* (Online), 2011, **65**, 447.
- [18] D.O. Kennedy, *Nutrients*, 2016, **8(2)**, 68.
- [19] G.F. Combs, *The Vitamins (Fourth Edition): Chapter 10 – Thiamin*, Academic Press, 2012, p.261–276.
- [20] C.A. Northrop–Clewes, D.I. Thurnham, *Ann. Nutr. Metab.*, 2012, **61(3)**, 224.
- [21] M.M.E. Huijbers, M. Martínez-Júlvez, A.H. Westphal, E. Delgado-Arciniega, M. Medina, W.J.H. van Berkel, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 43880.
- [22] T. Zhou, H. Li, M. Shang, D. Sun, C. Liu, G. Che, *TrAC –Trends Anal. Chem.*, 2021, **143**, 116412.
- [23] F. Abyar, I. Novak, *Spectrochimic. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, **264**, 120268.
- [24] J. Hu, W. Chuenchor, S.E. Rokita, *J. Biol. Chem.*, 2015, **290(1)**, 590.
- [25] M. Mehmel, N. Jovanović, U. Spitz, *Nutrients*, 2020, **12(6)**, 1616.
- [26] P.M. Suter, *Essential and Toxic Trace Elements and Vitamins in Human Health: Chapter 16 – The B–vitamins*, Academic Press, 2020, p.217–239.
- [27] A. Harden, W.J. Young, *Proc. R. Soc. B: Biol. Sci.*, 1906, **78**, 369.
- [28] S.H. Ganji, V.S. Kamanna, M.L. Kashyap, *J. Nutr. Biochem.*, 2003, **14(6)**, 298.
- [29] D.L. Cooper, D.E. Murrell, D.S. Roane, S. Harirforoosh, *Int. J. Pharm.*, 2015, **490(1–2)**, 55.
- [30] U.S. Food and Drug Administration FDA, Generally Recognized as Safe (GRAS), www.fda.gov.
- [31] D.J. Lanska, *Ann. Nutr. Metab.*, 2012, **61(3)**, 246.
- [32] R. Leonardi, Y.M. Zhang, C.O. Rock, S. Jackowski, *Prog. Lipid Res.*, 2005, **44(2–3)**, 125.
- [33] D.I. Chan, H.J. Vogel, *Biochem. J.*, 2010, **430**, 1.
- [34] A. Czumaj, S. Szrok–Jurga, A. Hebanowska, J. Turyn, J. Swierczynski, T. Sledzinski, E. Stelmanska, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21(23)**, 9057.
- [35] I.H. Rosenberg, *Ann. Nutr. Metab.*, 2012, **61(3)**, 236.
- [36] M.L. di Salvo, R. Contestabile, M.K. Safo, *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom.*, 2011, **1814(11)**, 1597.
- [37] K. Stach, W. Stach, K. Augoff, *Nutrients*, 2021, **13(9)**, 3229.
- [38] D. Laudert, H.P. Hohmann, *Comprehensive Biotechnology (Third Edition), 3.50 – Application of Enzymes and Microbes for the Industrial Production of Vitamins and Vitamin–Like Compounds*, Pergamon, 2011, p.616–634.
- [39] R.B. Rucker, C.L. Keen, F.M. Steinberg, *Vitamins and Food–Derived Biofactors*, Encyclopedia of Agriculture and Food Systems, Academic Press, 2014, p.356–377.
- [40] H.W. Heldt, B. Piechulla, *Plant Biochemistry (Fourth Edition): 15 – Lipids are membrane constituents and function as carbon stores*, Academic Press, 2011, p.359–398.
- [41] H.M. Said, *Sub–cell. Biochem.*, 2012, **56**, 1.
- [42] A. León–Del–Río, *J. Inherit. Metab. Dis.*, 2019, **42(4)**, 647.
- [43] S. Elrefai, B. Wolf, *Rosenberg's Molecular and Genetic Basis of Neurological and Psychiatric Disease (Fifth Edition), Chapter 48 – Disorders of Biotin Metabolism*, Academic Press, 2015, p.531–539.
- [44] D.M. Mock, *J. Nutr.*, 2017, **147(8)**, 1487.
- [45] S. Ebara, *Congenit. Anom.*, 2017, **57(5)**, 138.
- [46] J.F. Goossens, X. Thuru, C. Bailly, *Free Radic. Biol. Med.*, 2021, **171**, 1.
- [47] H.I. Rosenberg, *Ann. Nutr. Metab.*, 2012, **61**, 231.
- [48] R. Pieroth, S. Paver, S. Day, C. Lammersfeld, *Curr. Nutr. Rep.*, 2018, **7(3)**, 70.
- [49] A.V. Hoffbrand, D.G. Weir, *Br. J. Haematol.*, 2001, **113(3)**, 579.
- [50] J. Polański, A. Bąk, *Podstawy Chemoinformatyki Leków*, Wydanie II rozszerzone, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2018.
- [51] Molinspiration Cheminformatics free web services, Slovensky Grob, Slovakia, www.molinspiration.com.
- [52] D. Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1988, **28(1)**, 31.

- [53] Y. Kwon, Handbook of Essential Pharmacokinetics, Pharmacodynamics and Drug Metabolism for Industrial Scientists, 4.2.4: Partition and Distribution Coefficients, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001, p.44.
- [54] C.A. Lipinski, F. Lombardo, B.W. Dominy, P.J. Feeney, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1997, **23**, 4.
- [55] P. Ertl, B. Rohde, P. Selzer, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 3714.
- [56] A. Daina, O. Michielin, V. Zoete, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 42717.
- [57] A.K. Ghose, V.N. Viswanadhan, J.J. Wendoloski, *J. Comb. Chem.*, 1999, **1**, 55.
- [58] D.F. Veber, S.R. Johnson, H.Y. Cheng, B.R. Smith, K.W. Ward, K.D. Kopple, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 2615.
- [59] W.J. Egan, K.M. Merz, J.J. Baldwin, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 3867.
- [60] I. Muegge, S.L. Heald, D. Brittelli, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 1841.
- [61] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902.
- [62] LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury [Internet]. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases; 2012-. Protein Kinase Inhibitors, 2022 Dec 29, www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK548591/.
- [63] S.E. Lazerwith, D. Siegel, R.M. McFadden, M.R. Mish, W.C. Tse, *New Antiretrovirals for HIV and Antivirals for HBV*, *Comprehensive Medicinal Chemistry III*, 2017, Elsevier, p.628–664.
- [64] A.K. Patick, K.E. Potts, *Clin. Microbiol. Rev.*, 1998, **11**(4), 614.
- [65] P.J. Birch, L.V. Dekker, I.F. James, A. Southan, D. Cronk, *Drug Discov.*, 2004, **9**(9), 410.
- [66] E.R. Weikum, X. Liu, E.A. Ortlund, *Protein Sci.*, 2018, **27**, 1876.
- [67] D. Yang, Q. Zhou, V. Labroska, S. Qin, S. Darbalaie, Y. Wu, E. Yuliantie, L. Xie, H. Tao, J. Cheng, Q. Liu, S. Zhao, W. Shui, Y. Jiang, M.W. Wang, *Signal Transduct. Target Ther.*, 2021, **6**(1), 7.
- [68] J. Lombardino, J. Lowe, J., *Nat. Rev. Drug Discov.*, 2004, **3**, 853.
- [69] S. Iftkhar, A.G.C. de Sá, J.P.L. Velloso, R. Aljarf, D.E.V. Pires, D.B. Ascher, *J. Chem. Inf. Model.*, 2022, **62**, **20**, 4827.
- [70] X. Pan, H. Wang, C. Li, J.Z.H. Zhang, J. Changge, *J. Chem. Inf. Model.*, 2021, **61**, 3159.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 marca 2023 r.

WŁAŚCIWOŚCI CZASOWO-ROZDZIELCZE SŁABYCH MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH C-H...F

TIME-RESOLVED PROPERTIES OF INTERMOLECULAR C-H...F HYDROGEN BONDS

Marta Polańska, Paweł Rodziewicz*

*Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
ul. Uniwersytecka 7, 25-407 Kielce
e-mail: pawel.rodziewicz@ujk.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

1. Wprowadzenie - definicja wiązania wodorowego
 2. Właściwości strukturalne oraz spektroskopowe wiązań wodorowych
 3. Badania teoretyczne słabych wiązań wodorowych za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej
 4. Właściwości czasowo-rozdzielcze międzycząsteczkowych wiązań wodorowych C-H...F
 5. Uwagi końcowe
- Piśmiennictwo cytowane
-

Lic. Marta Polańska jest studentką pierwszego roku studiów magisterskich na kierunku chemia w Instytucie Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się na badaniu właściwości leków za pomocą teorii funkcyjonu gęstości (DFT).



<https://orcid.org/0009-0002-9991-5915>

Dr hab. Paweł Rodziewicz jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Obecnie pracuje na stanowisku profesora uczelni w Instytucie Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na badaniu właściwości czasowo-rozdzielczych układów z wewnątrz- i międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, procesu funkcjonalizacji nanomateriałów węglowych oraz solwatacji cząsteczek o specjalnym znaczeniu (bojowe środki trujące, leki) za pomocą metod obliczeniowych chemii kwantowej takich jak: teoria funkcyjonu gęstości (DFT) oraz dynamika molekularna *ab initio* (AIMD).



<https://orcid.org/0000-0003-4397-5054>

ABSTRACT

The hydrogen bond is one of the most important and interesting phenomena in nature. In this publication we will shed light on the discovery of hydrogen bond and a time evolution of its definition in the last 100 years. Both structural and spectroscopic parameters of the hydrogen bond will be discussed. A special focus will be given to the latest IUPAC definition of the hydrogen bond and its consequences to scientific research. The main aim of this study is to highlight theoretical studies based on first principles calculations and molecular dynamics simulations which not only support experimental results but also provide parameters which are crucial to understand the nature of hydrogen bonds. Particular attention will be given to methods and theoretical ideas used in the computational studies of hydrogen bonds. Utilizing static DFT/ab initio calculations and molecular dynamics simulations enables comparison of different binding energies and studying time evolution of the hydrogen-bonded molecular system on the atomistic level. We will discuss time-resolved properties of weak intermolecular hydrogen bonds, using as an example C-H...F containing model systems, namely $F_3CH^*(HF)_n$ molecular complexes and $(F_3CH)_{2-4}$ aggregates.

Keywords: hydrogen bond, density functional theory, Car-Parrinello molecular dynamics

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, teoria funkcjonału gęstości, dynamika molekularna według Cara i Parrinello

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DFT	– density functional theory
CP-MD	– Car-Parrinello molecular dynamics
BO-MD	– Born-Oppenheimer molecular dynamics
AIMD	– <i>ab initio</i> molecular dynamics
PW	– plane waves
BSSE	– Basis Set Superposition Error
Post-HF	– Post Hartree-Fock
IUPAC	– International Union of Pure and Applied Chemistry

1. WPROWADZENIE – DEFINICJA WIĄZANIA WODOROWEGO

Wiązanie wodorowe, którego obecność w przyrodzie zauważono już ponad 100 lat temu [1, 2, 3, 4], jest, do dnia dzisiejszego, przedmiotem licznych dociekań naukowych. Przykładem ciągłych i aktualnych badań tego fascynującego zagadnienia jest choćby liczba publikacji z listy JCR, gdzie w tytule użyto terminu *“hydrogen bond”*, która według bazy Web of Knowledge wynosiła aż 1505 jedynie w 2022 roku. Wiązanie wodorowe jest, bez cienia wątpliwości, podstawową cechą najważniejszych procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w naturze, które wpływają na: strukturę wody jako najważniejszego rozpuszczalnika na Ziemi [5], tworzenie się cząsteczki DNA jako nośnika informacji genetycznej [6], proces przeniesienia protonu [7, 8], możliwość występowania momentu dipolowego (polarność związków chemicznych) [9] czy choćby możliwość usuwania zanieczyszczeń ze środowiska naturalnego [10].

Wiedza na temat właściwości wiązań wodorowych pierwotnie wywodziła się z wyników badań eksperymentalnych: rentgenografii strukturalnej lub pomiarów przewodnictwa elektrycznego [4]. Pierwsza definicja wiązania wodorowego została podana przez Linusa Paulinga: *“... w pewnych warunkach, atom wodoru jest przyciągany stosunkowo silnymi siłami do dwóch atomów, zamiast tylko do jednego, tak więc, może to być rozpatrywane jako występowanie wiązania pomiędzy nimi.”* [11, 12]. Podana definicja została poparta precyzyjną analizą elektronowej struktury atomów biorących udział w wiązaniu wodorowym. Warto tutaj nadmienić, że zgodnie z wyżej przedstawioną definicją, niektóre możliwe kombinacje donora lub akceptora wiązania wodorowego, na przykład $C-H \cdots O$, nie mogą być uwzględnione jako prawdziwe wiązanie wodorowe. To samo dotyczy słabych oddziaływań, gdzie donor wiązania wodorowego zawiera grupę C-H, P-H lub As-H albo akceptorem wiązania wodorowego są elektrony π . Wraz z upływem czasu, a w szczególności dynamicznym rozwojem nauk ścisłych, powyższa definicja wiązania wodorowego ulegała ewolucji, zaś powstające kolejno nowe definicje wiązania wodorowego były niekiedy nawet wzajemnie sprzeczne [13, 14, 15, 16, 17, 18, 16]. W roku 2011, Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) wprowadziła ujednoliconą definicję wiązania wodorowego: Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem przyciągającym pomiędzy atomem wodoru z cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, gdzie X jest bardziej elektroujemny niż H, oraz atomem lub grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce, w którym widoczne jest utworzenie wiązania [19]. Wiązanie wodorowe $X-H \cdots Y-Z$ powstaje w wyniku zbliżenia się donora wiązania wodorowego X-H do akceptora wiązania wodorowego Y-Z. Rozpatruje się zatem wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, w zależności od tego, czy donor i akceptor wiązania wodorowego znajdują się odpowiednio w tej samej lub innej cząsteczce. Definicja akceptora wiązania wodorowego Y-Z wyraźnie wskazuje, że może nim być atom, anion lub fragment cząsteczki, który jest obszarem zasobnym w elektrony (wolne pary elektronowe, elektrony π). Zaprezentowana definicja jest poparta listą wymaganych

kryteriów, które powodują, że w rozpatrywanym układzie uznaje się istnienie wiązania wodorowego. Lista kryteriów zaczyna się od określenia pochodzenia sił w wiązaniu wodorowym, które mogą być sklasyfikowane jako mające źródło w: elektrostatyce, dyspersji lub przeniesieniu ładunku. Pozostałe kryteria odnoszą się do jego właściwości strukturalnych (liniowość) oraz spektroskopowych (widma IR oraz NMR) [19]. Dodatkowo, jako cecha charakterystyczna wiązań wodorowych wymieniona jest ich kooperatywność.

Zgodnie z przyjętą definicją IUPAC oraz licznymi badaniami eksperymentalnymi oraz teoretycznymi, następujące donory: O, N, C, P, As, F, Cl, Br, I lub obszary zasobne w elektrony oraz akceptory wiązania wodorowego: O, N, F, Cl, Br, I, wolne pary elektronowe lub elektrony π , mogą być rozpatrywane jako składniki układów z wiązaniem wodorowym $X-H\cdots Y$. Zgodnie z powyższym, wymienione wcześniej układy cząsteczek z wiązaniem typu $C-H\cdots O$ lub takie, gdzie akceptorem wiązania wodorowego są elektrony π , powinny być traktowane jako związane wiązaniem wodorowym. Warto nadmienić, że często używane do tej pory wyrażenia akceptor lub donor protonu powinny być obecnie stosowane jedynie w przypadku takich wiązań wodorowych, gdzie rzeczywiście następuje przeniesienie protonu. W definicji wiązania wodorowego, ogłoszonej przez IUPAC, jest także bardzo interesująca sugestia, że dowody na utworzenie się wiązania wodorowego, w idealnym przypadku, powinny pochodzić zarówno z badań eksperymentalnych jak i teoretycznych. W przeszłości, w większości badań, jedynym źródłem danych dotyczących właściwości układów z wiązaniem wodorowym był eksperyment. Sytuacja zmieniła się wraz z rozwojem wydajnych zasobów komputerowych, które pozwalają na obliczenia kwantowo-mechaniczne dla układów izolowanych. Obecnie istnieje możliwość wykonywania obliczeń *ab initio* w celu poznania właściwości cząsteczek, nie tylko w fazie gazowej, ale także dla materii skondensowanej. Tym samym, badania eksperymentalne, które zazwyczaj dotyczą stanu stałego lub ciekłego mogą być uzupełnione wynikami obliczeń *ab initio*.

2. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE ORAZ SPEKTROSKOPOWE WIĄZAŃ WODOROWYCH

Jedną z kluczowych cech w weryfikacji obecności wiązań wodorowych jest ich charakterystyka geometryczna. W przeszłości, z powodu ograniczeń w określeniu położenia atomu wodoru, najważniejszym parametrem strukturalnym wiązań wodorowych $X-H\cdots Y$ była odległość pomiędzy atomami ciężkimi X i Y, tzw. mostek wodorowy. Większość eksperymentów dyfrakcyjnych odnosi się do promieniowania rentgenowskiego, gdzie wyznaczenie położenia atomu wodoru jest niemożliwe albo obarczone pewnym błędem [20]. W rentgenografii strukturalnej, pozycję atomu wodoru wyznacza się z centroidu gęstości elektronowej na wiązaniu X-H, dlatego uzyskane odległości X-H są krótsze niż odległość międzyjądrowa. Prawidłowe odległości X-H mogą być uzyskane z eksperymentu za pomocą dyfrakcji neutronów, jednakże ilość tak

zmierzonych struktur jest ograniczona, a wynika to z małej ilości źródeł neutronowych na świecie, ograniczonego dostępu do infrastruktury oraz potrzeby uzyskania monokryształu odpowiednich rozmiarów. Zatem uśrednione odległości X-H, uzyskane za pomocą neutronografii, używane są jako zastępcze dane do uzupełnienia brakujących parametrów strukturalnych uzyskanych z dyfrakcji rentgenowskiej. W tej sytuacji wspomniana wcześniej rekomendacja IUPAC, na temat połączonego stosowania metod eksperymentalnych oraz teoretycznych, jest szczególnie ważna [19]. Obecnie, obliczenia *ab initio* mogą z powodzeniem dostarczyć danych w postaci odległości międzyatomowych, jak na przykład odległość X-H w układzie z wiązaniem wodorowym X-H...Y. Ponadto, poprzez użycie obliczeń kwantowo-mechanicznych można również pokazać zmiany odległości międzyatomowych w cząsteczkach donora oraz akceptora wiązania wodorowego po utworzeniu wiązania wodorowego. Taka informacja o zmianie parametrów strukturalnych jest trudno dostępna dla metod eksperymentalnych, dlatego użycie metod teoretycznych jest szczególnie istotne. Dla większości układów z wiązaniem wodorowym obserwuje się wydłużenie wiązania X-H po utworzeniu się kompleksu cząsteczek [18, 16]. Na przykład, w układzie formamid–kwas mrówkowy, wiązania O-H i N-H wydłużają się po utworzeniu kompleksu, jednakże wiązanie C-H, ku zaskoczeniu, ulega skróceniu [21]. Okazuje się, że istnieje pewna grupa wiązań wodorowych, gdzie wiązanie X-H donora wiązania wodorowego ulega skróceniu podczas powstania wiązania X-H...Y [22, 23, 24, 25, 26, 27]. Ta unikalna cecha jest związana ze specyficznymi właściwościami cząsteczek wchodzących w skład tego oddziaływania. W przypadku tworzenia się kompleksu acetylen–dwutlenek węgla [28] wiązanie C-H wydłuża się, zaś jego skrócenie się obserwuje się w układzie fluoroform–dwutlenek węgla [24]. Obecnie, zgodnie ze wspomnianą wcześniej definicją IUPAC [19], takie zmiany strukturalne są także zaliczane do właściwości strukturalnych wiązań wodorowych.

Spśród istniejących metod eksperymentalnej weryfikacji obecności wiązań wodorowych na szczególną uwagę zasługuje spektroskopia FT-IR, w której uzyskane widmo IR lub jego określona część, jest powszechnie uważane jako „znak wiązania wodorowego” lub „odcisk palca” [18, 29]. Tak jak wcześniej opisano, utworzenie wiązania wodorowego zazwyczaj powoduje wydłużenie wiązania A-H, które skutkuje zmniejszeniem częstości pasma drgania rozciągającego A-H (przesunięcie batochromowe, czerwone, z ang. red-shift) oraz zwiększeniem jego intensywności, w porównaniu do nieoddziałujących cząsteczek. Uważa się, że przesunięcie czerwone częstości pasma drgań rozciągających A-H jest najważniejszą cechą tego zjawiska. Z tego powodu, wspomniana powyżej definicja jest powszechnie używana przez chemików oraz biochemików w rozpoznawaniu obecności wiązania wodorowego. Z drugiej strony, zaskakiwać może fakt, że w wielu pracach eksperymentalnych [30, 31, 32, 33, 24, 34, 35, 36, 37] odnotowano istnienie, niezwyklej klasy niewłaściwych (niebiesko-przesuniętych) wiązań wodorowych, gdzie utworzenie wiązania wodorowego prowadzi do przesunięcia pasma drgań rozciągających A-H w kierunku wyższych częstości (tzw. przesunięcie niebieskie, z ang. blue shift). To przesunięcie częstości jest bardzo często powiązane

ze spadkiem intensywności integralnej tego pasma. Wymienione odkrycia eksperymentalne zostały również potwierdzone poprzez obliczenia kwantowo-mechaniczne oparte na metodach post-Hartree-Focka (post-HF) oraz teorii funkcjonału gęstości (density functional theory, DFT) [31, 38, 39, 22, 33, 40, 23, 25, 26, 24, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 27, 54, 55, 37, 56, 57]. Wyniki obliczeń teoretycznych pokazują skrócenie długości wiązania A-H w cząsteczce donora wiązania wodorowego po utworzeniu niebiesko-przesuniętego wiązania wodorowego. Konsekwencją skrócenia się wiązania X-H jest także zmiana parametrów spektroskopowych, stąd takie oddziaływania prowadzą do utworzenia (hipsochromowych) niebiesko-przesuniętych (z ang. “blue-shifting”) wiązań wodorowych.

3. BADANIA TEORETYCZNE SŁABYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH ZA POMOCĄ SYMULACJI METODĄ DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Badania teoretyczne właściwości układów cząsteczek można w ogólności podzielić na dwie kategorie, a mianowicie na obliczenia statyczne oraz symulacje metodami dynamiki molekularnej. Większość badań teoretycznych dotyczących słabych wiązań wodorowych wykorzystuje statyczne obliczenia kwantowo-mechaniczne z użyciem różnych metod teoretycznych, od tych opartych na teorii funkcjonału gęstości do zaawansowanych metod post-HF [38, 22, 23, 25, 24, 26, 41, 44, 58, 59, 56, 60]. Warto nadmienić, że wyniki obliczeń statycznych odnoszą się do temperatury 0 K, co nie jest odpowiednie do opisu procesów chemicznych w realnych warunkach. Wprowadzenie skończonej temperatury do obliczeń może być zrealizowane poprzez użycie równań ruchu. W zależności od poziomu teorii użytej do obliczeń sił w układzie, stosowana jest klasyczna dynamika molekularna lub dynamika molekularna *ab initio* (z ang. *ab initio* molecular dynamics, AIMD). Jako, że AIMD jest obliczeniowo bardzo wymagająca pod względem czasu komputerowego, większość badań wiązań wodorowych za pomocą dynamiki molekularnej wykorzystuje klasyczną dynamikę molekularną, opartą na mechanice molekularnej [61, 62, 63, 64, 65, 66]. Badania dynamiki układu cząsteczkowego w skończonej temperaturze pozwalają na oszacowanie różnych jego właściwości, takich jak: współczynniki dyfuzji, czas życia wiązań wodorowych czy widma oscylacyjne. Znaczna część badań teoretycznych, korzystających z technik dynamiki molekularnej, odnosi się do wody, gdyż cząsteczka ta odgrywa kluczową rolę w wielu procesach w fizyce, chemii oraz biologii. Anomalne właściwości wody mają swoje źródło w dynamice sieci wiązań wodorowych w skończonej temperaturze. Symulacje za pomocą klasycznej dynamiki molekularnej były używane do wyznaczania strukturalnych oraz dynamicznych właściwości ciekłej wody (współczynniki dyfuzji, czasy życia wiązań wodorowych) w różnych temperaturach oraz dla różnych gęstości [67, 68, 69, 70]. Ponadto, zbadano także zależność czasu życia wiązań wodorowych

od temperatury dla przechłodzonej wody [71]. Średni czas życia wiązania wodorowego dla ciekłej wody został oszacowany na 1-5 ps [72, 61, 62, 73, 69, 74, 65, 70]. Użycie mechaniki molekularnej do obliczenia sił w układzie ułatwia badania dużych cząsteczek, jednakże opis sieci wiązań wodorowych zależy w dużym stopniu od użytego pola siłowego i może się różnić w zależności od użytych parametrów [75].

Znacząca poprawa jakości obliczonych właściwości układu za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej może być uzyskana poprzez zastosowanie dynamiki molekularnej *ab initio*, z zachowaniem wszystkich kryteriów stawianych teorii funkcjonu gęstości (DFT). Symulacje metodą AIMD są znacznie bardziej wymagające obliczeniowo, więc rozmiar badanego układu oraz czas symulacji są ograniczone do kilkuset atomów oraz skali czasowej kilkudziesięciu lub kilkuset pikosekund. W ogólności, większość badań za pomocą techniki AIMD ogranicza się albo do dynamiki molekularnej według Borna i Oppenheimera (z ang. Born-Oppenheimer molecular dynamics, w skrócie BO-MD) lub Cara i Parrinello (z ang. Car-Parrinello molecular dynamics, w skrócie CP-MD) [76]. Jedną z głównych zalet wykonania symulacji metodą AIMD w stosunku do klasycznej dynamiki molekularnej jest możliwość poprawnego opisu zrywania oraz tworzenia się wiązań wodorowych. Niestety, bardzo wysoki koszt obliczeniowy metody AIMD ogranicza liczbę jej zastosowań do badania właściwości czasowo-rozdzielczych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Znaczna część badań za pomocą AIMD odnosi się do właściwości wody, jako, że jest to kluczowy składnik życia. Kuo i współpracownicy przeprowadzili kompleksowe symulacje ciekłej wody metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello, jednakże głównym celem tej pracy była odtwarzalność wyników wskutek użycia różnych podejść obliczeniowych [77]. Właściwości ciekłej wody, w szczególności tworzenie się i zrywanie wiązań wodorowych oraz liczba koordynacyjna, zostały także szczegółowo przebadane przez Guardia i współpracowników [78]. Symulacje metodą CP-MD były także użyte w połączeniu z analizą dekompozycji energii wykonaną na bazie zlokalizowanych orbitali cząsteczkowych, aby śledzić przeniesienie ładunku w realnej skali czasu [79]. Oprócz badań CP-MD dotyczących czystej wody, wykonano także obliczenia dla mieszanin wody z fluorowodorem [80], amoniakiem [81], kationem histaminy [82], glikolem metylenowym [83], kationami Li^+ [84], Rb^+ i Cs^+ [85], Mg^{2+} oraz Ca^{2+} [86, 87] a także anionami NO_3^- [88].

Różnica czasu życia wiązania wodorowego typu $\text{O-H}\cdots\text{O}$ w ciekłej wodzie obliczona za pomocą klasycznej dynamiki molekularnej i dynamiki molekularnej *ab initio* jest znaczna i przekracza zazwyczaj kilkaset procent [89]. Ta znacząca rozbieżność w opisie czasu życia wiązań wodorowych, jako jednego z najważniejszych parametrów sieci wiązań wodorowych, spowodowana jest użyciem wybranej metody obliczeń (mechanika molekularna lub teoria funkcjonu gęstości), ale ma także źródło w parametrach funkcji autokorelacji [90, 62, 91, 78]. Funkcja korelacji czasu życia wiązania wodorowego próbkuje ciągłość istnienia wiązania wodorowego, dlatego użyta definicja obecności wiązania wodorowego, bazująca na jego właściwościach struktu-

ralnych, ma znaczący wpływ na oszacowane czasy życia. Warto nadmienić, że definicja geometrii wiązania wodorowego jest arbitralna. Niemniej jednak, istnieją także inne określenia wiązania wodorowego, np. oparte na obsadzeniu elektronami orbitali antywiązących [68].

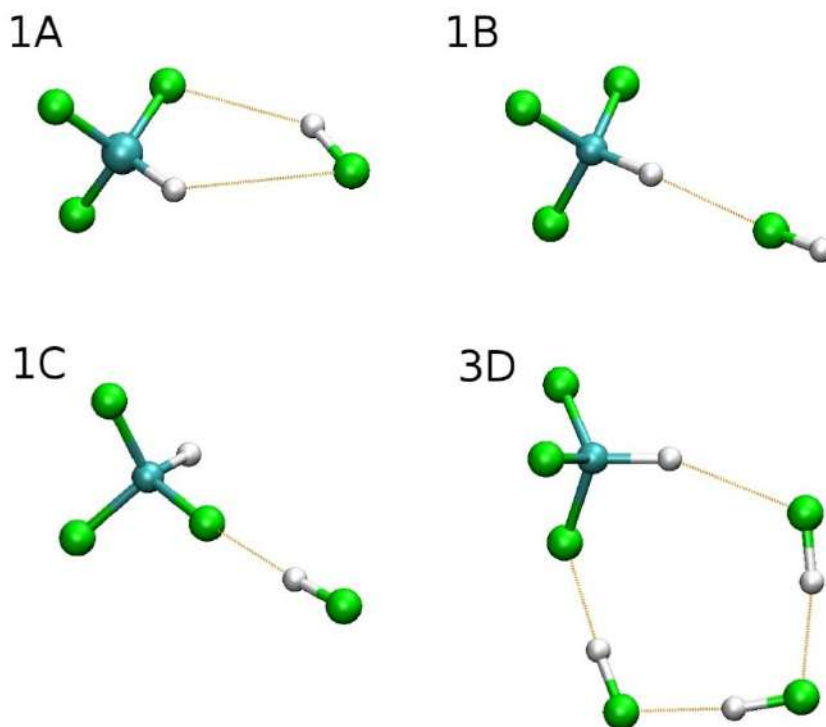
Zrywanie oraz tworzenie się wiązań wodorowych oraz opis ich właściwości, takich jak czas życia, może być także badane w sposób pośredni za pomocą różnych technik eksperymentalnych. Jedną z używanych w tym celu metod jest czasowo-rozdzielcza spektroskopia 2D-IR [92, 93]. Metoda ta pozwala na podążanie za zmianą częstości oscylatora A-H, podczas gdy przechodzi on ze stanu związanego wiązaniem wodorowym do stanu niezwiązanego, z rozdzielczością ustaloną przez najszybsze ruchy w układzie. Dla przykładu, właśnie za pomocą spektroskopii 2D-IR, oszacowano czas życia wiązania wodorowego $O-H\cdots O=C$ dla N-metyloacetamidu (NMA) rozpuszczonego w metanolu- d_4 , który wynosi 12 ps [94]. W ciekłej wodzie czas zmiany pomiędzy formą układu związaną wiązaniem wodorowym a niezwiązaną oszacowano na około 150 fs [95]. Dynamika klastrów wody była także badana za pomocą oscylacyjno-rotacyjnej laserowej spektroskopii terahercowej (VRT), a oszacowany w ten sposób czas życia wiązania wodorowego $O-H\cdots O$ wynosił od 1 do 6 ps [96]. Inną techniką eksperymentalną, która została niedawno użyta do opisu dynamiki sieci wiązań wodorowych w układzie cząsteczek zawierających triaryloaminę oraz 9,10-dioksoantracen jest spektroskopia UV-Vis [97]. Czas życia wiązań wodorowych w kompleksach pomiędzy adeniną i tyminą (A-T) oraz guaniną i cytozyną (G-C) zostały niedawno oszacowane, za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) [98] oraz spektroskopii femtosekundowej [99].

4. WŁAŚCIWOŚCI CZASOWO-ROZDZIELCZE MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH SŁABYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH C-H \cdots F

Użycie technik eksperymentalnych do oszacowania dynamicznych właściwości układów cząsteczek, związanych wiązaniami wodorowymi, jest ograniczone ze względu na rodzaj i rozmiar analizowanego związku. W przypadku słabo powiązanych układów, niektóre właściwości, na przykład przesunięcie częstości drgania oscylacyjnego, mogą nie być prawidłowo opisane. Teoretyczny opis dynamiki układu chemicznego, który jest bardzo często niedostępny eksperymentalnie, dostarcza informacji o właściwościach układu, takich jak odległości wewnątrz- i międzyatomowe. Użycie metod opartych na mechanice kwantowej daje bezpośredni dostęp do właściwości elektronowych, strukturalnych oraz spektroskopowych układów ze słabymi bądź silnymi wiązaniami wodorowymi.

W niniejszej pracy zaprezentowano badania teoretyczne międzycząsteczkowych wiązań wodorowych C-H \cdots F o różnej mocy istniejących w dwóch rodzajach kompleksów molekularnych, a mianowicie $F_3CH\cdots(HF)_{1\leq n\leq 3}$ oraz agregatach $(F_3CH)_{2-4}$.

W obu przypadkach zastosowana została metoda dynamiki molekularnej *ab initio* a symulacje zostały prowadzone w różnych temperaturach. Zbadane zostały właściwości strukturalne, energia wiązania oraz dynamika wiązań wodorowych, wraz z czasem życia poszczególnych kompleksów. Przeanalizowane zostały różne minima lokalne oraz globalne dla kompleksów molekularnych typu $F_3CH \cdots (HF)_{1 \leq n \leq 3}$, zaś ich struktury przedstawia Rys. 1. Analiza wszystkich możliwych struktur dla określonej stechiometrii jest przedstawiona w pracy Rodziejewicz et al. [101].



Rysunek 1. Wybrane struktury minimów globalnych oraz lokalnych różnych kompleksów cząsteczkowych $F_3CH \cdots (HF)_{1 \leq n \leq 3}$

Figure 1. Selected global and local minima structures of different $F_3CH \cdots (HF)_{1 \leq n \leq 3}$ complexes

Tak jak to zostało uprzednio pokazane w pierwszym rozdziale, najsilniejsze wiązania wodorowe, a mianowicie $F-H \cdots F$, występują w układach zawierających fluorowodór. W celu przeprowadzenia badań tego typu oddziaływań w skończonej temperaturze utworzono układ modelowy składający się z cząsteczki fluoroformu (F_3CH) oraz cząsteczek fluorowodoru (HF) [101]. Cząsteczki HF tworzą klastery o różnych rozmiarach, gdzie energia wiązania $F-H \cdots F$ została oszacowana na 35.7 kJ/mol, biorąc do obliczeń różnicę energii struktury $F_3CH \cdots (HF)_3$ (patrz struktura 3D na Rysunku 1) oraz energię wiązań wodorowych $F-H \cdots F$ oraz $C-H \cdots F$ pomiędzy cząsteczkami HF oraz

F_3CH (patrz struktura 1B i 1C na Rysunku 1). Energie wiązania minimów lokalnych oraz odpowiadające im właściwości strukturalne i spektroskopowe zostały zebrane w Tab. 1. Tak wysoka wartość energii wiązania wodorowego $F-H\cdots F$, uzyskana z obliczeń DFT wykorzystujących fale płaskie (z ang. plane waves, PW), jest zgodna z wynikami obliczeń *ab initio* [100]. Energia wiązań wodorowych typu $F-H\cdots F$ bardzo silnie zależy od ich geometrii: im bardziej system pozostaje liniowy, tym wyższa jest jej wartość [102].

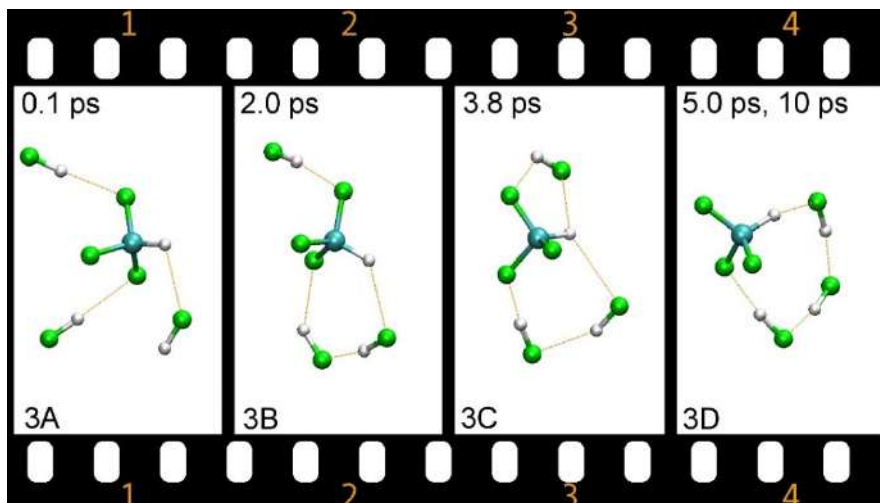
Tabela 1. Wybrane parametry strukturalne oraz spektroskopowe różnych kompleksów cząsteczkowych typu $F_3CH\cdots(HF)$ $1 \leq n \leq 3$. Długości wiązań (r) i odległości międzyatomowe (R), energie wiązania (ΔE) oraz wartości częstości (ν) lub przesunięcia częstości oscylacyjnych ($\Delta\nu$) zostały podane odpowiednio w Å, kJ/mol and cm^{-1}

Table 1. Selected structural and spectroscopic parameters of different $F_3CH\cdots(HF)$ $1 \leq n \leq 3$ molecular complexes. Bond lengths (r) and interatomic distances (R), binding energies (ΔE) and values (ν) or shifts of vibrational frequencies ($\Delta\nu$) are given in Å, kJ/mol and cm^{-1} , respectively

	E	R(C-H)	R(H-F)	R(H \cdots F)	R(H \cdots F)	ν (CH)	ν (HF)
Izolowany	-	1.0946	0.9428	-	-	3055.9	3692.2
1A	-	1.0934	0.9470	2.6934	2.1228	3076.6	3598.4
Δ	-10.3	-0.0012	0.0042	-	-	20.7	-93.8
Δ [100]	-10.4	-0.0007	0.0035	-	-	15.0	-64.0
1B	-	1.0924	0.9433	2.2829	-	3090.5	3662.7
Δ	-7.0	-0.0022	0.0005	-	-	34.6	-29.5
Δ [100]	-8.0	-0.0015	0.0012	-	-	33.0	-17.0
1C	-	1.0938	0.9443	-	2.0663	3066.5	3641.4
Δ	-6.7	-0.0008	0.0015	-	-	10.6	-50.8
Δ [100]	-8.4	-0.0008	0.0029	-	-	12.0	-58.0
3D	-	1.0933	0.9669	2.0898	1.6623	3090.4	3069.3
			0.9753				3231.8
			0.9699				3280.7
Δ	-85.0	-0.0013	0.0241	-	-	34.5	-622.9
			0.0325				-460.4
			0.0271				-411.5
Δ [100]	-73.2	-0.0039	0.0204	-	-	60.0	-445.0
			0.0169				-324.0
			0.0141				-256.0

Porównanie wyników uzyskanych dla energii wiązania za pomocą metody DFT, korzystającej z fal płaskich oraz metod *ab initio*, pokazuje wyraźnie, że zastosowanie podejścia DFT(PW) jest zadowalające do opisu wiązań wodorowych. Warto dodać, że obliczenia korzystające z bazy funkcyjnej opartej na falach płaskich są pozbawione błędu superopozycji bazy (Basis Set Superposition Error, BSSE). Nie jest zatem konieczne stosowanie metod korekcji energii wiązania *a posteriori* lub *a priori* [103, 104, 105]. Obliczenia statyczne przedstawione w niniejszej pracy [101] były jedynie wstępnym etapem do opisu dynamiki tego układu. Kolejnym krokiem było użycie techniki dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello do badań zmian odległości międzycząsteczkowych układu w czasie rzeczywistym. W ten sposób zaobserwowano zjawisko samoagregacji

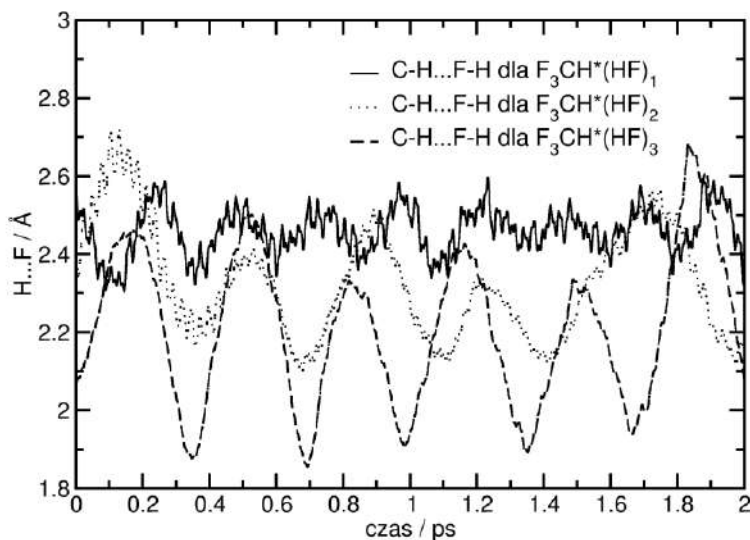
dla układu $F_3CH \cdots (HF)_3$ już w temperaturze 50 K. Rysunek 2 pokazuje ewolucję czasową układu $F_3CH \cdots (HF)_3$ dla symulacji w czasie równym 10 ps.



Rysunek 2. Fragmenty wybranej trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello dla układu $F_3CH \cdots (HF)_3$ w temperaturze 50 K

Figure 2. Selected snapshots from Car-Parrinello molecular dynamics simulation of $F_3CH \cdots (HF)_3$ at temperature of 50K

Struktura układu początkowego, składającego się z cząsteczki F_3CH i trzech, niepołączonych ze sobą, cząsteczek HF ulega szybkim zmianom, gdzie jako ostatnia, zostaje utworzona struktura $FH \cdots FH \cdots FH$. Samoagregacja cząsteczek HF jest bardzo szybka i proces ten trwa mniej niż 5 ps. W tym relatywnie krótkim czasie obserwowane jest zrywanie oraz tworzenie się wiązań wodorowych. Ponadto, utworzony łańcuch cząsteczek HF jest stabilny przez ponad 10 ps, co sugeruje, że w warunkach normalnych istnienie takiego klasteru HF jest wysoce prawdopodobne. Zmiany odległości międzycząsteczkowych występują w czasie setek femtosekund, tak więc, zaprezentowane ścieżki reakcji są praktycznie bezbarierowe.



Rysunek 3. Ewolucja czasowa odległości C-H...F dla różnych kompleksów molekularnych $F_3CH\cdots(HF)_{1-3}$ uzyskana na podstawie trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello w temperaturze 50 K

Figure 3. Time evolution of C-H...F distance of different $F_3CH\cdots(HF)_{1-3}$ molecular complexes obtained from Car-Parrinello molecular dynamics simulations at temperature of 50K

Rysunek 3 przedstawia zmiany odległości H...F w wiązaniu wodorowym C-H...F w funkcji czasu dla kompleksów molekularnych $F_3CH\cdots(HF)_{1-3}$ o różnej stechiometrii uzyskane na podstawie analizy trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello w temperaturze 50 K. Czas płynności zmian odległości H...F jest podobny ale średnia odległość H...F jest wyraźnie różna. Im więcej cząsteczek HF tym mniejsza odległość H...F pomiędzy atomem fluoru z cząsteczki HF a atomem wodoru z wiązania C-H cząsteczki fluorofornu. Wskazuje to na agregację cząsteczek HF, które połączone są bardzo silnymi wiązaniami typu F-H...F. Wraz ze wzrostem ilości cząsteczek HF obserwujemy także zwiększenie amplitudy odległości H...F, co jest wskaźnikiem mobilności agregatu HF w przestrzeni.

Oprócz śledzenia zmian właściwości strukturalnych układu $F_3CH\cdots(HF)_3$ za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej *ab initio*, zbadano także jego właściwości spektroskopowe [101]. Użycie metody CP-MD pozwala na obliczenie momentu dipolowego układu w każdym kroku trajektorii. Na podstawie transformaty Fouriera funkcji autokorelacji zmian czasowych momentu dipolowego można obliczyć anharmoniczne widmo IR badanego układu. W ten sposób zbadano spektroskopowe konsekwencje utworzenia łańcucha FH...FH...FH w oparciu o zmiany częstości drgania

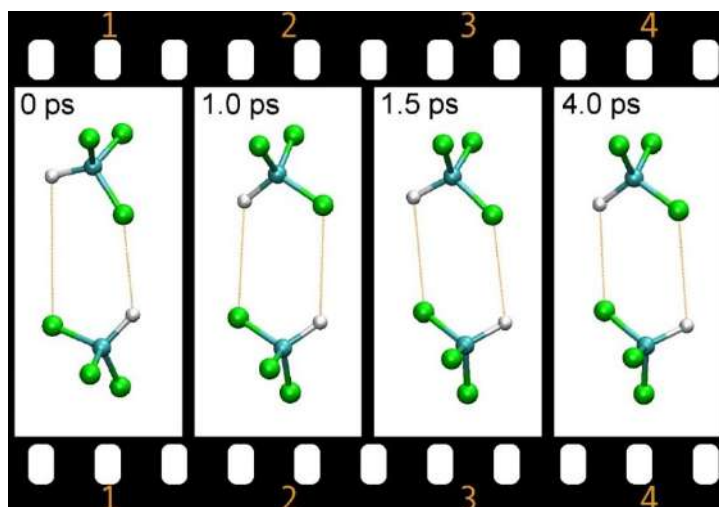
rozciągającego $\nu(\text{H-F})$ dla izolowanej cząsteczki fluorowodoru oraz jej agregatu (patrz Tabela 1). Anharmoniczne widmo IR, uzyskane z symulacji metodą CP-MD, wyraźnie pokazuje bardzo duże przesunięcia pasm drgania rozciągającego $\nu(\text{H-F})$ w stronę niższych częstości (przesunięcie czerwone) o wartości osiągającej nawet 528 cm^{-1} [101]. Widmo IR uzyskane z transformaty Fouriera funkcji autokorelacji momentu dipolowego pokazuje również wzrost intensywności integralnej poszczególnych pasm. Za pomocą symulacji metodą CP-MD w skończonej temperaturze pokazano czerwone przesunięcie pasma drgań rozciągających $\nu(\text{H-F})$ oraz wzrost jego intensywności integralnej w wyniku utworzenia wiązań wodorowych. Utworzenie klasycznych, czerwono-przesuniętych wiązań wodorowych $\text{F-H}\cdots\text{F}$ w układach $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_{2-3}$, gdzie dwie lub trzy cząsteczki HF tworzą strukturę podobną do łańcucha, prowadzi do wydłużenia odpowiedniego wiązania F-H donora wiązania wodorowego w zakresie od 0.0185 do 0.0325 \AA . Większość obliczeń właściwości spektroskopowych klasterów składających się z cząsteczek HF odnosi się do statycznych obliczeń DFT lub post-HF [27, 100, 106, 107, 108]. Przesunięcie czerwone częstości pasma drgania rozciągającego $\nu(\text{H-F})$ jest jedną z cech utworzenia się wiązania wodorowego we wspomnianej poprzednio definicji IUPAC [19]. Takie czerwone przesunięcie częstości drgania rozciągającego $\nu(\text{X-H})$ w układzie z wiązaniem wodorowym $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ nie jest jedyną możliwością, bowiem w układzie $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_3$ zaobserwowano także wiązania niebiesko-przesunięte. Fakt ten odnosi się do słabych wiązań wodorowych $\text{C-H}\cdots\text{F}$, gdzie częstość pasma drgań rozciągających $\nu(\text{C-H})$ jest niebiesko-przesunięta w stosunku do wartości częstości drgania rozciągającego $\nu(\text{C-H})$, obliczonego dla izolowanego układu w fazie gazowej. W pracy [101] układem odniesienia jest izolowana cząsteczka F_3CH w fazie gazowej. Najwyższa obliczona wartość przesunięcia niebieskiego wynosi 53 cm^{-1} , co sugeruje, że układ $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_3$ jest jednym z najbardziej charakterystycznych przykładów, gdzie występują niebiesko-przesunięte wiązania wodorowe. Dodatkowo, tak duże efekty spektroskopowe są powiązane ze skróceniem długości wiązania C-H wskutek utworzenia wiązania wodorowego $\text{C-H}\cdots\text{F}$. Wartość kontrakcji długości wiązania C-H jest również znaczna w przypadku układu $\text{F}_3\text{CH}\cdots(\text{HF})_3$ i wynosi -0.0039 \AA . Zazwyczaj wartości niebieskiego przesunięcia częstości drgania rozciągającego $\nu(\text{C-H})$ w kompleksach z cząsteczkami F_3CH są znacznie niższe (dziesiątki cm^{-1}) [24, 109, 45, 110, 47, 46, 51, 111].

Zmiana przesunięcia częstości drgania rozciągającego $\nu(\text{C-H})$ w wyniku utworzenia wiązań wodorowych $\text{C-H}\cdots\text{F}$ zależy także od rodzaju cząsteczki akceptora wiązania wodorowego. Oprócz cząsteczki HF [101], wykonano także badania oddziaływań F_3CH z cząsteczką F_3CH jako akceptora wiązania wodorowego. Struktura elektronowa atomu fluoru zawartego w cząsteczkach HF oraz F_3CH różni się, co ma wpływ na moc powstałego wiązania wodorowego $\text{C-H}\cdots\text{F}$. Powstałe w ten sposób dimery, trimery oraz tetramery F_3CH , zostały zbadane za pomocą statycznych obliczeń DFT oraz symulacji metodą CP-MD [112]. W przypadku, kiedy akceptorem wiązania wodorowego jest atom fluoru z cząsteczki F_3CH , przesunięcie częstości drgania rozciągającego $\nu(\text{C-H})$ w wyniku utworzenia wiązań wodorowych $\text{C-H}\cdots\text{F}$ jest w zakresie $9.2\text{--}30.1\text{ cm}^{-1}$. Utwo-

rzenie niebiesko-przesuniętego wiązania wodorowego C-H \cdots F prowadzi także do skrócenia odpowiedniego wiązania C-H donora wiązania wodorowego, którego wartości znajdują się w zakresie od -0.0005 do -0.0023 Å, w zależności od typu agregatu F₃CH. Wartości absolutnych energii wiązania otrzymane dla dimeru, trimeru oraz tetrameru F₃CH wynoszą odpowiednio -4.7, -13.1 oraz -23.0 kJ/mol [112]. Ujemny znak energii wiązania oznacza stabilność homogenicznych kompleksów fluoroformu. Wartości absolutne energii wiązania obliczone dla pojedynczego wiązania wodorowego C-H \cdots F (-4.7, -4.4, -5.7 kJ/mol) są niższe, niż te otrzymane dla układu F₃CH \cdots HF [101], a mianowicie -7.0 kJ/mol. W przypadku agregatów (F₃CH)₂₋₃, począwszy od trimeru do tetrameru, wzrost wartości energii wiązania, obliczonej dla pojedynczego wiązania wodorowego C-H \cdots F, sugeruje kooperatywność energetyczną, rozumianą jako całkowitą energię wiązania układu w odniesieniu do sumy energii wiązania poszczególnych wiązań wodorowych. Jak wspomniano wcześniej, cecha ta jest powszechnie znana dla konwencjonalnych, czerwono-przesuniętych, wiązań wodorowych [113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121]. Istnieje niewiele prac odnoszących się do efektu kooperatywnego dla nietypowych, niebiesko-przesuniętych, wiązań wodorowych, które są ograniczone do wiązań wodorowych C-H \cdots O [122, 49]. Obecność efektu kooperatywnego w agregatach (F₃CH)₂₋₄ [112] pokazuje, że cecha ta nie powinna być jedynie powiązana z wiązaniami wodorowymi C-H \cdots O, ale także ze znacznie słabszymi niebiesko-przesuniętymi wiązaniami wodorowymi C-H \cdots F.

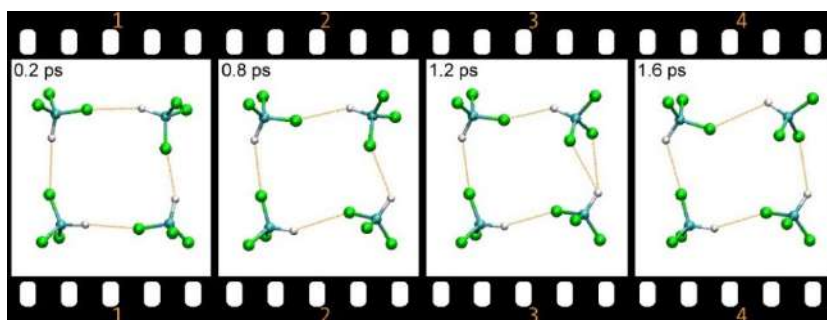
Stosunkowo niskie absolutne energie wiązania, uzyskane w wyniku statycznych obliczeń DFT dla dimeru, trimeru oraz tetrameru F₃CH, sugerują, iż w warunkach realnych układy te nie są trwałe. W celu zbadania zachowania się agregatów (F₃CH)₂₋₄ w fazie gazowej w skończonej temperaturze, wykonano symulacje metodą CP-MD dla temperatury 10 oraz 50 K. Pokazano, że temperatura 50 K wpływa destrukcyjnie na wszystkie badane układy; ani dimer, trimer czy tetramer F₃CH nie są stabilne w takich warunkach, zaś słabe wiązania wodorowe C-H \cdots F ulegają rozerwaniu już po czasie 1 ps. Obniżenie temperatury do 10 K pomaga w stabilizacji układu, więc zamiast trwałego zrywania wiązań, obserwuje się fluktuacje w postaci tworzenia się lub zrywania tych wiązań. Ewolucja czasowa odległości międzyatomowych w dimerze F₃CH, a mianowicie zmiana odległości pomiędzy atomem wodoru z jednej cząsteczki F₃CH a atomem fluoru z drugiej cząsteczki F₃CH, pokazuje, że przejścia pomiędzy konfiguracją symetryczną a asymetryczną są praktycznie bezbarierowe (patrz Rysunek 4). Wyniki obliczeń statycznych DFT [112] oraz obliczeń *ab initio* [123] dla dimeru F₃CH pokazują, że jego struktura jest symetryczna. Symulacje metodą CP-MD przedstawiają dynamikę zmian struktury dimeru F₃CH w temperaturze 10 K. Zmiana z konfiguracji symetrycznej na asymetryczną zajmuje około 0.5 ps i jest w pełni odwracalna. Ta asymetria struktury dimeru powinna być także widoczna w eksperymencie, jakkolwiek, wymagałoby to bardzo niskich temperatur i użycia techniki wiązek molekularnych. W symulacji dla tetrameru fluoroformu, przedstawionej na Rysunku 5, zaobserwowano tworzenie się bifurkacyjnych wiązań wodorowych C-H \cdots F w czasie około 1.2 ps. Analiza ewolucji czasowej odpowiednich odległości H \cdots F jasno pokazuje, że czas życia bifurkacyjnych

wiązań wodorowych jest bardzo mały, a mianowicie mniejszy niż sto femtosekund, tak więc, w tym przypadku taki motyw bifurkacyjny można traktować jako stan przejściowy pomiędzy dwoma różnymi wiązaniami wodorowymi C-H...F. Ten efekt jest spowodowany hamowaną rotacją cząsteczki F₃CH, gdzie atomy fluoru wymieniają się pozycją akceptora wiązania wodorowego. Pomimo, że symulacja metodą CP-MD była przeprowadzona w 10 K, układ ulega wielu zmianom strukturalnym, jakkolwiek wiązania wodorowe C-H...F pozostają stabilne.



Rysunek 4. Fragmenty wybranej trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello dla dimeru F₃CH w temperaturze 10 K

Figure 4. Selected snapshots from Car-Parrinello molecular dynamics simulation of F₃CH dimer at temperature of 10K



Rysunek 5. Fragmenty wybranej trajektorii z symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello dla układu (F₃CH)₄ w temperaturze 10 K

Figure 5. Snapshots from Car-Parrinello molecular dynamics simulation of (F₃CH)₄ at temperature of 10 K

UWAGI KOŃCOWE

W pracy przedstawiona została historia odkrycia wiązania wodorowego oraz zmiany w jego definicji na przestrzeni ostatnich 100 lat. Podsumowaniem wiedzy o wiązaniu wodorowym jest jego definicja według Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry, w skrócie IUPAC) opublikowana w 2011 roku. Kładzie ona nacisk na użycie metod teoretycznych opartych na mechanice kwantowej do opisu właściwości charakteryzujących wiązania wodorowe. Z tego powodu, w pracy opisano skrótnie stan wiedzy na temat właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych wybranych układów z wiązaniem wodorowym, ze szczególnym naciskiem na nietypowe wiązania wodorowe, charakteryzujące się przesunięciem pasma drgań rozciągających donora w stronę wyższych częstości (tzw. przesunięcie niebieskie). Głównym celem był opis właściwości czasowo-rozdzielczych słabych wiązań wodorowych, takich jak czas życia czy fluktuacje zmian długości mostka. Wyniki badań teoretycznych kompleksów molekularnych typu $F_3CH^*(HF)_{1-3}$ oraz agregatów F_3CH wskazują, że charakter wiązania $C-H\cdots F$ zmienia się w zależności od akceptora. Zmiana cząsteczki z HF na F_3CH jako akceptora wiązania wodorowego $C-H\cdots F$ wpływa nie tylko na energię tworzących się kompleksów molekularnych ale także na właściwości czasowo-rozdzielcze.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Werner, Justus Liebigs Ann. Chem., 1902, **322**, 261.
- [2] A. Hantzsch, Chem. Ber., 2010, **43**, 3049.
- [3] A. Pfeiffer, Justus Liebigs Ann. Chem., 1913, **398**, 137.
- [4] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 1920, **42**, 1419.
- [5] M.L. Cowan, B.D. Bruner, N. Huse, J.R. Dwyer, B. Chugh, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, and R.J.D. Miller, Nature, 2006, **434**, 199.
- [6] J.D. Watson, F.H.C. Crick, Nature, 1953, **171**, 737.
- [7] J. J. Panek, A. Filarowski, A. Jezierska-Mazzarello, J. Chem. Phys., 2013, **39**, 154312.
- [8] M. Głóg, M.Z. Brela, M. Boczar, A.M. Turek, Ł. Boda, M.J. Wójcik, T. Nakajima, Y. Ozaki, J. Phys. Chem. B, 2017, **121**, 479
- [9] O.V. Prezhdo, B. Gawdzik, V.V. Zubkova, V.V. Prezhdo, J. Mol. Struct., 2009, **919**, 146.
- [10] B. Gawdzik, J. Gawdzik, Ecol. Chem. Eng. S, 2011, **18**, 343.
- [11] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 1931, **53**, 1367.
- [12] L. C. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. Cornell University Press, 1939.
- [13] L. Sobczyk, Wiązanie wodorowe. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1969.
- [14] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, **21**, 347.
- [15] R. Bader, Chem. Rev., 1991, **91**, 893.
- [16] S. Scheiner, Hydrogen Bonding. Oxford University Press, New York, 1997.
- [17] G.R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press, New York, 1999.

- [18] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bond*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [19] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.
- [20] J.P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal structure analysis for chemists and biologists*. VCH, 1994.
- [21] E. Sanchez-Garcia, L.A. Montero, W. Sander, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 12613.
- [22] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [23] S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1784.
- [24] S.M. Melikova, K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **352**, 301.
- [25] K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 4695.
- [26] W. Zierkiewicz, P. Jurecka, P. Hobza, *ChemPhysChem*, 2002, **6**, 609.
- [27] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8177.
- [28] S.M. Melikova, K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2003, **645**, 295.
- [29] J.M. Headrick, E.G. Diken, R.S. Walters, N.I. Hammer, R.A. Christie, J. Cui, E.M. Myshakin, M.A. Duncan, M.A. Johnson, K.D. Jordan, *Science*, 2005, **308**, 1765.
- [30] M.O. Bulanin, T.D. Kolomiitsova, V.A. Kondanurov, S.M. Melikova. *Opt. Spectrosc. (Rus)*, 1990, **68**, 763.
- [31] I.E. Boldeskul, I.F. Tsybmal, E.V. Ryltseva, Z. Latajka, A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, 1997, **436**, 167.
- [32] P. Hobza, V. Spirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**, 180.
- [33] B.J. van der Veken, W.A. Herrebout, R. Szostak, D.N. Shechepkin, Z. Havlas, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12290.
- [34] H. Matsuura, H. Yoshida, M. Hieda, S. Yamanaka, T. Harada, K. Shin-ya, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13910.
- [35] B. Czarnik-Matusewicz, D. Michalska, C. Sandorfy, T. Zeegers-Huyskens, *Chem. Phys.*, 2006, **322**, 331.
- [36] D. Michalska, D.C. Bienko, B. Czarnik-Matusewicz, M. Wierzejewska, C. Sandorfy, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 12228.
- [37] K.S Rutkowski, S.M. Melikova, P. Rodziewicz, W.A. Herrebout, B. J. van der Veken, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2008, **880**, 64.
- [38] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9411.
- [39] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**, 447.
- [40] E.S. Kryachko T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7118.
- [41] I.V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5973.
- [42] L. Pejov, K. Hermansson, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 313.
- [43] M. Jabłoński, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 511.
- [44] A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, 2004, **704**, 3.
- [45] S.M. Melikova, K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2004, **705**, 49.
- [46] M. Jabłoński, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 791.
- [47] K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, A. Koll, *Chem. Phys.*, 2005, **313**, 225.
- [48] R. Wysokinski, D.C. Bienko, D. Michalska, T. Zeegers-Huyskens, *Chem. Phys.*, 2005, **315**, 17.
- [49] T. Kar, S. Scheiner, *Int. J. Quant. Chem.*, 2006, **106**, 843.
- [50] Y. Liu, W.Q. Liu, H.Y. Li, J.G. Liu, Y. Yang, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 11760.
- [51] K.S Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, A. Koll, *Chem. Phys.*, 2006, **327**, 193.
- [52] W. Yu, Z. Lin, Z. Huang, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 828.
- [53] J. Joseph, D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4620.
- [54] M. Jablonski, A. J. Sadlej, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3423.

- [55] Y. Liu, W.Q. Liu, H.Y. Li, Y. Yang, S. Cheng, *Int. J. Quant. Chem.*, 2007, **107**, 396.
- [56] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 12789.
- [57] M. Jablonski, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 2322.
- [58] D. Du, A. Fu, Z. Zhou, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2005, **731**, 49.
- [59] K.S. Rutkowski, A. Karpfen, S.M. Melikova, P. Rodziewicz, *Pol. J. Chem.*, 2009, **83**, 965.
- [60] A. Jezierska-Mazzarello, J.J. Panek, H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 460.
- [61] P. Liu, E. Harder, B.J. Berne, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2949.
- [62] J. Chandra, S. Bandyopadhyay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 23443.
- [63] R. Chelli, R. Righini, S. Califano, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17006.
- [64] M.D. Elola, B.M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 084504.
- [65] J.A.B. da Silva, F.G.B. Moreira, V.M.L. dos Santos, R.L. Longo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 593.
- [66] H. Pasalic, D. Tunega, A. J. A. Aquino, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4162.
- [67] J. Marti, J.A. Padro, E. Guardia, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 639.
- [68] R. Kumar, J.R. Schmidt, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 204107.
- [69] R.H. Henchman, S.J. Irudayam, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 16792.
- [70] V.E. Petrenko, M.L. Antipova, D.L. Gurina, *Russian J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 49.
- [71] H.F.M.C. Martiniano, N. Galamba, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 16188.
- [72] G.G. Malenkov, D.L. Tytik, E.A. Zheligovskaya, *J. Mol. Liq.*, 1999, **82**, 27.
- [73] V.P. Voloshin, Y.I. Naberukhin, *J. Struct. Chem.*, 2009, **50**, 78.
- [74] Z. Xia, Z. Qiang, Z. Dong-Xia, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27**, 2547.
- [75] P. Raïteri, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 087801.
- [76] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.
- [77] I-F. W. Kuo, C.J. Mundy, M.J. McGrath, J.I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M.L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12990.
- [78] E. Guardia, I. Skarmoutsos, M. Masia, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 8926.
- [79] R.Z. Khaliullin, T.D. Kuehne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 15746.
- [80] C. Simon, M.L. Klein, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 148.
- [81] S. Pratihari, A. Chandra, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 024519.
- [82] J. Stare, J. Mavri, J. Grdadolnik, J. Zidar, Z.B. Maksic, R. Vianello, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 5999.
- [83] P. Delcroix, M. Pagliai, G. Cardini, D. Begue, B. Hanoune, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 290.
- [84] Y. Zeng, C. Wang, X. Zhang, S. Ju, *Chem. Phys.*, 2014, **433**, 89.
- [85] T. Ikeda, M. Boero, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 041101.
- [86] F.C. Lightstone, E. Schwegler, R.Q. Hood, F. Gygi, G. Galli, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **343**, 549.
- [87] T. Ikeda, M. Boero, K. Terakura, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 074503.
- [88] J. Thogersen, J. Réhault, M. Odelius, T. Ogden, N.K. Jena, S.J.K. Jensen, S.R. Keiding, J. Helbing, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 3376.
- [89] M.L. Antipova, V.E. Petrenko, *Russian J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 1170.
- [90] A. Luzar, D. Chandler, *Nature*, 1996, **379**, 55.
- [91] I. Bako, J. Hutter, G. Palinkas, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 2188.
- [92] C. Kolano, J. Helbing, M. Kozinski, W. Sander, P. Hamm, *Nature*, 2006, **444**.
- [93] J. Zheng, M.D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4328.
- [94] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, P. Hamm, *Chem. Phys.*, 2001, **266**, 137.
- [95] J.J. Loparo, S.T. Roberts, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 194522.
- [96] F.N. Keutsch, R.J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2001, **98**, 10533.
- [97] J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O.S. Wenger, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 8159.

- [98] A. Fuhrmann, S. Getfert, Q. Fu, P. Reimann, S. Lindsay, R. Ros, *Biophys. J.*, 2012, **102**, 2381.
- [99] N.K. Schwalb, T. Michalak, F. Temps, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 16365.
- [100] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9724.
- [101] P. Rodziewicz, K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, A. Koll, *Chem. Phys.*, 2009, **361**, 129.
- [102] P. Otto, A. Martinez, J. Ladik, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6100.
- [103] P. Salvador, M. Duran, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 4460.
- [104] P. Salvador, B. Paizs, M. Duran, S. Suhai, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 765.
- [105] I. Mayer, *Int. J. Quant. Chem.*, 2004, **100**, 559.
- [106] A. Karpfen, E.S. Kryachko, *Chem. Phys.*, 2005, **310**, 77.
- [107] E.S. Kryachko, A. Karpfen, *Chem. Phys.*, 2006, **329**, 313.
- [108] A. Karpfen, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2004, **710**, 85.
- [109] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll, *Pol. J. Chem.*, 2002, **76**, 1271.
- [110] P. Rodziewicz, S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, A. Koll, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1282.
- [111] P. Rodziewicz, S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, A. Koll, F. Buda, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1221.
- [112] P. Rodziewicz, K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, *Pol. J. Chem.*, 2009, **83**, 1075.
- [113] E.M. Cabaleiro-Lago, M.A. Rios, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6468.
- [114] Y.-D. Wu, Y.-L. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5313.
- [115] Y.-L. Zhao, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1570.
- [116] J.J. Dannenberg, *J. Mol. Struct.*, 2002, **615**, 219.
- [117] N. Kobko, J.J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10389.
- [118] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
- [119] M. Ziolkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6514.
- [120] S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 2009, **355**, 169.
- [121] C.A. Hunter, H.L. Anderson, *Angew. Chem.*, 2009, **48**, 7488.
- [122] T. Kar, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 9161.
- [123] A. Popowicz, T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, 520.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 czerwca 2023 r.

POLON, JEGO CHEMIA I TAJEMNICE: 125 ROCZNICA JEGO ODKRYCIA

POLONIUM, ITS CHEMISTRY AND MYSTERIES: 125th ANNIVERSARY OF ITS DISCOVERY

Bogdan Skwarzec

*Katedra Chemii i Radiochemii Środowiska,
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,
e-mail: bogdan.skwarzec@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Odkrycie i otrzymywanie polonu

2. Właściwości fizyko-chemiczne polonu

2.1. Polon jako pierwiastek

2.2. Związki polonu

3. Promieniotwórczość polonu

4. Zastosowania polonu

5. Radioaktywność polonu

5.1. Toksyczne działanie polonu

5.2. Prawdopodobne i potwierdzone przypadki zatrucia polonem

Piśmiennictwo cytowane



Profesor zw. dr hab. Bogdan Skwarzec - profesor nauk chemicznych, nauczyciel akademicki Uniwersytetu Gdańskiego, wykładowca na kierunkach: chemia, ochrona środowiska oraz bezpieczeństwo jądrowe i ochrona radiologiczna. Specjalista z zakresu chemii środowiska, chemii jądrowej, radiochemii środowiska i ochrony radiologicznej, energetyki jądrowej oraz chemicznej i radiochemicznej analizy śladowej. Od ponad 40 lat prowadzi badania nad oznaczaniem, nagromadzeniem i rozprzestrzenieniem naturalnych i sztucznych radionuklidów w środowisku przyrodniczym. Wiele z prowadzonych przez Profesora badań dotyczyło polonu: jego oznaczenia oraz badania procesów biokoncentracji ^{210}Po w przedstawicielach flory i fauny, jak również określenie radiologicznych skutków nagromadzenia w organizmie człowieka. Jest autorem około 150 publikacji naukowych, 4 książek naukowych oraz 15 rozdziałów

w książkach. Jest członkiem Rad Redakcyjnych czasopism: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* i *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Przez wiele lat był członkiem komitetów Naukowych PAN: Komitetu Chemii Analitycznej i Komitetu Badań Morza. Profesor jest twórcą gdańskiej szkoły radiochemii, radioekologii i analizy radiochemicznej.



<https://orcid.org/0000-0003-2020-9824>

ABSTRACT

The paper is of a review character and in historical terms, it contains an overview of research on polonium from the time of its discovery in 1898 (125 years ago) to the present time. The article contains a description of the state of knowledge about the chemistry of polonium, taking into account its physicochemical properties, as well as methods of its production and the radioactivity of its isotopes, as well as its current scientific and industrial applications. The issue of strong radiotoxicity of polonium and the dangers associated with research on it, as well as numerous example of diseases and death from its absorption into the human body, are described in detail. Despite the passage of 125 years since the discovery of polonium, it still fascinates researchers with its mysteries that have not been fully understood, revealed and explained. The sources of this peculiarity should be sought in the fact that although it is classified as a metal, it also has non-metallic properties and can form a number of different chemical compounds. Several chemical compounds of polonium have been tested, which are very easy to get into the human body, where it causes terrible havoc. Alpha particles emitted from decay of ^{210}Po can cause damage to proteins and DNA that load to cell death or such changes in the body that consequently initiate the development of cancer. So you could say that polonium not only has a rich past, but also has an undeniably interesting future.

Keywords: polonium ^{210}Po , discovery, Maria Skłodowska-Curie, & Piotr Curie, polonium compounds, radiotoxicity

Słowa kluczowe: polon ^{210}Po , odkrycie, Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie, związki polonu, radiotoksyczność

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Bq	– jednostka aktywności promieniotwórczej (bekerel = 1 rozpad na 1 sekundę)
Gy	– jednostka dawki zaadsorbowanej (grej = 1 dżul na 1 kg)
Sv	– sivert - jednostka dawki względnej skuteczności biologicznej (dawka równoważna oraz dawka skuteczna)

WPROWADZENIE

Polon od samego początku pojawienia się wzbudzał zainteresowanie badaczy. Odnacza się „niezwykłymi” właściwościami, które powodowały, że jego odkrycie, a następnie badania właściwości fizycznych, a potem chemicznych nastroczało naukowcom dużo problemów. Nic więc dziwnego, że od ponad 100 lat wzbudza ciekawość ludzi nauki i towarzyszy temu przekonanie, że nie wszystkie jego tajemnice zostały poznane. Jest on bowiem metalem, a jednocześnie posiada także właściwości niemetaliczne (np. tlenek polonu(IV) PoO_2 jest związkami amfoterycznym z przewagą charakteru zasadowego). Zarówno w formie metalicznej, jak też związków chemicznych (głównie halogenków) odnacza się dużą lotnością, która bezpośrednio wpływa na jego słynną radiotoksyczność. Z tego powodu polon może on być stosowany jako silna trucizna, a z drugiej strony wykazuje bardzo silne właściwości biofilne, głównie w stosunku do organizmów zwierzęcych. Rodzi się więc pytanie, jaką rolę pełni on w organizmie człowieka, czy jest naturalnym pierwiastkiem promieniotwórczym uczestniczącym w procesach biochemicznych, które towarzyszą rozwojowi życia na Ziemi?

Niniejszy artykuł przybliży czytelnikowi polon oraz opisuje wiedzę z zakresu jego chemii i radiotoksyczności, od chwili jego odkrycia, aż po lata współczesne. Powodem do jego napisania jest przypadająca w roku bieżącym, 125 rocznica odkrycia polonu przez Marię Skłodowską-Curie i Piotra Curie.

1. ODKRYCIE I OTRZYMYWANIE POLONU

W roku 2023 mija 125 lat od daty odkrycia polonu przez Marię Skłodowską-Curie i Piotra Curie [1,2]. Od grudnia 1897 roku zajmowali się głównie pomiarami promieniowania emitowanego przez różne rudy i sole uranu oraz sam metal. W dniu 12 kwietnia 1898 roku małżonkowie Curie na obradach Paryskiej Akademii Nauk ogłosili hipotezę występowania w rudzie uranowej (blendy uranowej) innego nieznanego pierwiastka promieniotwórczego [1]. Następnie rozpoczęli jego poszukiwanie przy współpracy z chemikiem Gustavem Bémontem. Analizę blendy smolistej zakończyli w połowie lipca przeprowadzając dokładne pomiary aktywności wydzielonych z minerału frakcji. Szczególnie dużą promieniotwórczość (400 razy większa niż metalicznego uranu) odkryli we frakcji zawierającej sole bizmutu. W dniu 18 lipca Maria i Piotr ogłosili na sesji Paryskiej Akademii Nauk referat zatytułowany „O nowej promieniotwórczej substancji w blendzie smolistej” [1]. Informowali w nim o niezwykle aktywnym siarczku nowego metalu, który ze względu na jego właściwości jest podobny do bizmutu. Maria Skłodowska nadała odkrytemu metalowi nazwę polon, od łacińskiej nazwy Polski – Polonia. Raport na temat odkrycia polonu zawierał błędną sugestię dotyczącą podobieństwa tego pierwiastka do bizmutu, ponieważ Maria Skłodowska-Curie nie wydzieliła go

w formie metalu, a siarczku i dlatego nie powiązała polonu z tellurem. Radioktywność polonu malała z czasem, co ewidentnie odróżniało go od toru i uranu. Z tego powodu część naukowców poddała w wątpliwość istnienie tego pierwiastka, uważając, że jest to bizmut zanieczyszczony śladowymi ilościami substancji radioaktywnych. Dopiero 5 kwietnia 1906 roku na łamach *Nature* pojawiła się notatka, w której podsumowano badania radioaktywności polonu, „radio-telluru” (sugerowanego przez W. Marckwalda) i różnych radioizotopów bizmutu i radu, z których jasno wynikało, że polon i „radio-tellur” są tymi samymi pierwiastkami [3,4]. Odkrycie polonu i zastosowana analityka jego wyodrębnienia z blendy smolistej zostały opisane przez samą odkrywczynię w *Chemiku Polskim* w roku 1904 [5]. Maria napisała w nim „Analiza blendy smolistej, dokonana na podstawie metody wskazanej powyżej, pozwoliła nam wykazać w tym mineralu obecność dwu substancyj silnie radioaktywnych: polonu („polonium”), wykrytego przez nas, i radu („radium”), który odkryliśmy ze współudziałem p. Bémonta. Pod względem zachowania się wobec metod analizy, polon przedstawia ciało zbliżone do bizmutu, towarzysząc mu w rezultatach oddzielania. Bizmut, coraz to bogatszy w polon, można otrzymać za pomocą jednego z następujących sposobów:

1. Przez sublimację siarczków w próżni; siarczek, zawierający ciało radioaktywne, jest lotniejszy, niż siarczek bizmutu czystego,
2. Przez strącanie wodą z roztworów w kwasie azotowym; strącony zasadowy azotan bizmutu jest znacznie aktywniejszy, niż sól pozostała w roztworze,
3. Przez strącanie siarkowodorem z roztworów w kwasie solnym, bardzo silnie kwaśnych; strącane siarczki są daleko bardziej aktywne, niż sól pozostała w roztworze”.

Historycznie najstarszą metodą wydobywania (dzisiaj już zarzuconą) polonu z rud uranu zastosowała Maria Skłodowska-Curie wraz z Andre Debiernem, którzy w roku 1910 otrzymali 0,1 grama polonu w wyniku przeróbki kilku ton rudy [6]. W latach 20-tych XX wieku w Paryskim Instytucie Radowym opracowano prostą metodę otrzymywania wysoce radioaktywnych preparatów polonowych z osadu radonu ^{222}Rn [7]. Stare ampułki z radonem stosowanym do celów terapeutycznych należy roztluc, przemyć rozcieńczonym HNO_3 , dodać kilka miligramów $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i strącić siarczki za pomocą H_2S . W osadzie siarczków oprócz PbS znajduje się cały RaS i PoS oraz domieszki HgS i CuS . Roztwarzane siarczki rozpuszczamy w kilku kroplach gorącego stężonego HNO_3 i odsączamy powstały krystaliczny osad $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Przesącz zawierający polon rozcieńczamy, dodając nieco HCl i do roztworu wprowadzamy blaszkę srebrną (można zastosować również blaszkę z miedzi, bizmutu lub niklu), na której po kilku godzinach osadza się cała ilość polonu. Po rozтворzeniu blaszki srebrnej w rozcieńczonym HNO_3 wytrącamy AgCl za pomocą HCl . Roztwór zawierający polon odparowujemy do objętości kilku kropli,

przenosimy na małą blaszkę, następnie suszymy i mamy gotowy preparat polonu [7]. Metoda ta przetrwała do dzisiaj. Oprócz opisanej metody chemicznej, obecnie polon produkujemy w ilościach miligramowych w reakcji ^{209}Bi z neutronami, powstający ^{210}Bi rozpada się do ^{210}Po , który oddzielamy od bizmutu metodą elektrochemicznego osadzania polonu na blaszce srebrnej [8]. Wysoce radioaktywne preparaty polonu otrzymuje się również metodą elektrochemicznego jego osadzania na katodzie platynowej [9,10,11] lub stosując ekstrakcję z kwaśnego roztworu HCl za pomocą TBP (tributylofosforan) [12].

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE POLONU

2.1. POLON JAKI PIERWIASTEK

Wyznaczenie masy atomowej polonu było bardzo trudne. Dopiero w roku 1910 przeprowadzono badania spektroskopowe rejestrujące jego widmo, a w roku 1912 umieszczono polon w 84 miejsce okładu okresowego. Polon jest najcięższym pierwiastkiem w 16 grupie układu okresowego. Posiada konfigurację elektronową $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$, co upodabnia go pod względem właściwości chemicznych do seleniu i telluru oraz częściowo do bizmutu. Jest miękkim metalem srebrzystym (polon bywa błędnie klasyfikowany jako półmetal lub metaloid, ponieważ wykazuje on typowe właściwości metaliczne), o temperaturze topnienia 254°C i wrzenia 962°C oraz gęstości $9,196 \text{ g/cm}^3$ [13,14]. Występuje w dwóch odmianach alotropowych, jako polon α i β o temperaturze przejścia około 75°C . Metaliczny polon otrzymuje się zwykle w odmianie wysokotemperaturowej, romboedrycznej β , następnie po kilku dniach przechodzi w regularną odmianę α . Potencjał elektrochemiczny polonu, w wysokości $+0,76 \text{ V}$ (zmierzony za pomocą elektrody złotej powleczonej metalicznym polonem) wyznaczył Ludwik Wertenstein w Pracowni Radiologicznej Towarzystwa Naukowego Warszawskiego. Natomiast standardowy potencjał redukcji polonu (E^0 , $\text{Po}/\text{Po(IV)}$) przy stężeniu 10^{-3} mol/dm^3 wynosi $+0,80 \text{ V}$ (obecnie, zgodnie z rekomendacjami IUPAC z roku 2005, potencjał elektrochemiczny to rozwinięcie potencjału chemicznego (μ) o człon pracy elektrycznej ($zF\psi$), a jego jednostką jest dżul) [7,15,16]. Polon znajduje się w rudach uranowych, gdzie jego zawartość w 1 tonie rudy wynosi $0,064 \text{ mgr}$ ($10,66 \text{ GBq}$). ^{210}Po w małych ilościach występuje w otoczeniu człowieka: w powietrzu (jako produkt rozpadu radonu ^{222}Rn), w wodzie pitnej (około $0,5 \text{ mBq/l}$) oraz w produktach żywnościowych ($20\text{-}200 \text{ mBq/kg}$). Polon posiada bardzo silne właściwości biofilne w stosunku do przedstawicieli flory i fauny. Wysokim nagromadzeniem ^{210}Po charakteryzują się organizmy wodne, a szczególnie skorupiaki, małże i ryby, w których jego zawartość dochodzi do 3 Bq/kg . Ponadto, polon występuje w tytoniu

i dymie papierosowym. Ocenia się, że po wypaleniu paczki papierosów do układu oddechowego palacza dostaje się około 100 mBq ^{210}Po (około 35 Bq na rok), jak również podobna jego aktywność promieniotwórcza (około 40 Bq) dostaje się w ciągu roku z pożywieniem. W ciele człowieka występują względnie niskie zawartości ^{210}Po , średnio 6,8 Bq z czego 4,8 Bq w kościach i 2 Bq tkankach miękkich [8]. Nagromadzenie i inkorporacja ^{210}Po w organizmie człowieka powoduje, że jego udział w rocznej dawce radiacyjnej pochodzącej ze źródeł naturalnych wynosi dla statystycznego mieszkańca Polski ponad 10% (0,31 mSv/rok). Z tej wartości około 52% dotyczy palaczy papierosów, a około 40% stanowi pożywienie (głównie ryby, mięso, warzywa i owoce) [17].

2.2. ZWIĄZKI POLONU

Polon posiada właściwości podobne do bizmutu oraz telluru i tworzy związki na drugim, czwartym i szóstym stopniu utlenienia. Jest on dobrze rozpuszczalny w kwasach i słabo rozpuszczalny w zasadach [9,10,11]. Izotop ^{210}Po jest emitentem cząstek alfa (jąder atomu izotopu helu ^4He). Pierwsze spektroskopowe poszukiwania helu pochodzącego z rozpadu polonu wykonał Polak Mirosław Kernbaum wspólnie z Henrykiem Greinacherem [18], natomiast Tadeuszowi Godlewskiemu zawdzięczamy badania nad koloidalnymi właściwościami roztworów polonowych [19]. Ogólnej charakterystyki chemicznej polonu dokonał w swojej pracy doktorskiej J. Eschar-Desrivieres [20]. Stwierdził on, że siarczek polonu strąca się ilościowo w roztworze kwaśnym, chlorek polonu jest rozpuszczalny w wodzie i nie adsorbuje się na AgCl , natomiast wodorotlenek, który powinien mieć charakter amfoteryczny adsorbuje się na osadach wodorotlenków metali ciężkich, a także na węglu aktywnym. Ponadto opisał hydrolizę polonu jako zdolność dawania jonów zespolonych oraz otrzymał śladowe ilości polonowodoru H_2Po , który okazał się jeszcze mniej trwały niż bizmutowodor.

Tlenki polonu

Tlenki polonu są na ogół trwałe. Tlenek polonu(IV) PoO_2 jest ciałem stałym występującym w dwóch odmianach polimorficznych: w postaci czerwonych kryształków tetragonalnych i żółtych sześciennów. Odmiana żółta występuje w temperaturach niższych i charakteryzuje się zmienną zawartością tlenu w kryształach. PoO_2 można otrzymać syntetycznie z pierwiastków w temperaturze 250°C i ulega on rozkładowi w temperaturze około 500°C [21]. Tlenek polonu(IV) jest związkiem amfoterycznym z przewagą charakteru zasadowego. Z kwaśnych roztworów soli polonu działając ługami i amoniakiem można wytrącić białozółty

osad wodorotlenku $\text{Po}(\text{OH})_4$. Otrzymano również czarny tlenek PoO i ciemnoczarny wodorotlenek $\text{Po}(\text{OH})_2$ (utlenia się do polonu(IV)), a w roku 1914 śladowe ilości trójtlenku polonu PoO_3 na anodzie w procesie elektrolizy kwaśnych roztworów soli polonu [22].

Halogenki polonu

Sole chlorowcowe polonu (chlorki, bromki i jodki) przypominają odpowiednie związki telluru. Są lotne i łatwo hydrolizują. Nie otrzymano jak dotąd fluorków polonu, ponieważ silna aktywność promieniotwórcza ^{210}Po wywołuje niebezpieczne natężenie neutronów w reakcji $F(\alpha, n)^{22}\text{Na}$ [7]. Chlor tworzy z polonem dwa związki: PoCl_2 i PoCl_4 . W procesie powolnego utleniania PoCl_2 tworzy się tlenek polonu(IV) PoO_2 . Chlorek polonu(II) PoCl_2 jest ciałem stałym, ciemnoczerwonym, łatwo sublimującym o temperaturze topnienia 355°C . Dobrze rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, dając roztwór o różowym zabarwieniu. Podczas elektrolizy roztworów PoCl_2 polon ulega utlenieniu do PoCl_4 . Chlorek polonu(IV) jest ciałem stałym jasnożółtym dobrze rozpuszczalnym w kwasie solnym i dość dobrze w wodzie. Otrzymać go można w procesie syntezy pierwiastków w temperaturze około 200°C albo w procesie prażenia PoO_2 w atmosferze związków chlorowych. Natomiast brom tworzy bezpośrednio z polonem w temperaturze 250°C bromek polonu(IV) PoBr_4 , który jest ciałem stałym, krystalicznym, barwy jasnoczerwonej, topi się w temperaturze około 300°C , a nagrzewany w próżni w temperaturze około 250°C redukuje się do purpurowego bromek polonu(II) PoBr_2 . Ponadto, bromek polonu(IV) jest higroskopijny i ulega hydrolizie. W kwasie bromowodorowym tworzy aniony złożone PoBr_4^{2-} . Z kolei jod reaguje z polonem w temperaturze 40°C dając czarny jodek polonu(IV) PoJ_4 , który jest nierozpuszczalny w kwasach i rozpuszczalnikach organicznych, a jedynie w kwasie jodowodorowym i wówczas tworzy aniony PoJ_5^{2-} i PoJ_6^{2-} . Ponadto, w roztworach kwaśnych otrzymano sole polonu typu $\text{Me}(\text{I})_2\text{Po}(\text{IV})\text{X}_6$, z których najlepiej poznane są: sześciochloro- $(\text{Cs}_2\text{PoCl}_6)$, sześciobromo- $(\text{Cs}_2\text{PoBr}_6)$ i sześciójodo- $(\text{Cs}_2\text{PoJ}_6)$ poloniany cezu [23,24].

Pozostałe związki polonu

W temperaturze około $325\text{--}350^\circ\text{C}$ polon tworzy z niektórymi metalami czarne polonki ołowiu i rtęci o strukturze krystalicznej prostych sześciątów. Działając H_2S na roztwory polonu w kwasie solnym otrzymujemy czarny osad siarczku. Spośród soli kwasów tlenowych najlepiej poznane są siarczany polonu, który w stanie uwodnionym $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (postać białych kryształów), w temperaturze około

200°C traci wodę i różowieje, a w temperaturze 380°C przechodzi w bezwodną postać o barwie purpurowej. Polon tworzy również biały siarczan zasadowy o wzorze $(\text{PoO}_3)_2 \cdot \text{SO}_3$, który ulega redukcji pod wpływem hydroksyloaminy do siarczanu PoSO_4 . Ponadto, polon tworzy połączenia ze związkami organicznymi, na przykład z acetyloacetonem powstają kompleksy z polonem trój- i cztero-wartościowym. Otrzymano również polonowe sole kwasu kamforowego oraz dwumetylo-dwubenzoilopolon [7,11].

3. PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ POLONU

Początkowo w pracach odkrywczych Marii i Piotra Curie polon oznaczany był jako RadF. Obecnie nazwa ta obejmuje 33 radionuklidy naturalne i sztuczne, ale do dnia dzisiejszego badania nad polonem dotyczą głównie izotopu ^{210}Po , gdyż związany jest on bezpośrednio z rozpadem uranu ^{238}U oraz radu ^{226}Ra . Najtrwalszym radionuklidem polonu jest izotop ^{209}Po o czasie połowicznego rozpadu $t_{1/2}=100$ lat. Zarówno ^{209}Po jak i ^{210}Po mogą być produkowane w akceleratorach cząstek, ale jest to bardzo kosztowne. Polon ^{210}Po jest zazwyczaj sztucznie produkowany w reaktorach jądrowych przez bombardowanie trwałego izotopu bizmutu ^{209}Bi (w reakcji (n, γ) powstaje ^{210}Bi , który z czasem połowicznego zaniku $t_{1/2}=5$ dni, rozpada się do ^{210}Po) [25]. Warto odnotować, że w roku 1940 Horia Hulubei i Yvette Cauchois podali do wiadomości, że w rudach tellurowych wykryli obecność trwałego lub długowiecznego izotopu polonu [26]. Wiadomość ta została potwierdzona przez Hulabeina na Konferencji Genewskiej w 1955 roku. Liczba masowa takiego izotopu zawiera się w przedziale 212-214, jednak w późniejszych latach nie udało się potwierdzić istnienia tego izotopu. Przez niemal pół wieku posługiwano się tylko związkami tego pierwiastka i dopiero w roku 1946 otrzymano czysty metal [7]. Polon ^{210}Po jest niemal czystym źródłem cząstek α , śladowo może emitować pozytrony (β^+) oraz wysyła miękkie promieniowanie γ . Promieniowanie przenikliwe polonu jest za słabe aby posłużyło do jego detekcji, nic więc dziwnego, że jego radioaktywność (ilość) była oznaczana przez pomiar prądu jonizującego wywołanego w komorze przez cząstki α [27,28]. Duża aktywność właściwa ^{210}Po (166 500 GBq/g) powoduje liczne trudności w pracy z silnie promieniotwórczymi jego preparatami. Cząstki α niszczą szkło (naczynia szklane pękają), rozkładając je do drobnokrystalicznej formy SiO_2 , natomiast uwodnione lub wilgotne preparaty polonu zatopione w rurkach szklanych już po kilku godzinach wybuchają w wyniku nagromadzenia się gazu piorunującego (mieszaniny wodoru i tlenu w stosunku objętościowym 2:1) jako produktu radiolizy wody. Praca z małymi ilościami polonu wymaga szczególnego bezpieczeństwa, ponieważ maksymalna dawka ^{210}Po , jaka może być bez większych następstw wprowadzona do przewodu pokarmowego

i oddechowego wynosi zaledwie $4,5 \cdot 10^{-12}$ g [7]. Prawie wszystkie związki polonu są lotne, nie może być przeto mowy o bezpośredniej pracy z wysokopromieniotwórczymi jego preparatami w normalnych warunkach. Pierwsze dokładne wyznaczenie energii kinetycznej cząstek α z ^{210}Po wykonała Irena Curie w 1922 roku i otrzymała wartość 5,26 MeV [29]. Był to pomiar jak na owe czasy bardzo dokładny, ponieważ przyjmujemy obecnie, że energia ta wynosi 5,305 MeV [30]. Ponadto, już w roku 1931 Alicja Dorabalska korzystając z mikrokalorymetru adiabatycznego konstrukcji swojej i Prof. Wojciecha Świątosławskiego wykonała pomiar okresu połowicznego rozpadu ^{210}Po i otrzymała wartość $t_{1/2}=137,4 \pm 5,5$ dnia [31] (obecnie przyjmujemy 138,376 dni [30]).

4. ZASTOSOWANIE POLONU

Polon jest pierwiastkiem, który niejednokrotnie decydował o etapach rozwoju nauki: w 1898 roku nastąpiło odkrycia i badania nad promieniotwórczością; od 1919 zaczął służyć Rutherfordowi i jego następcom jako źródło cząstek α w sztucznych przemianach jądrowych; był też użyty w latach 1932-34 jako „pocisk” bombardujący w pracach Ireny i Fryderyka Joliot-Curie prowadzących do odkrycia promieniotwórczości sztucznej [32]. Polon był dawniej stosowany jako główne źródło naturalnych cząstek α , a także neutronów w mieszaninie z berylem. Jako naturalny emiter α ^{210}Po jest niezastąpiony w fazie ciekłej, w reakcjach jądrowych i procesach radiochemicznych będących następstwem radiolizy [7]. ^{210}Po byłby doskonałym składnikiem lakierów samoświecących, gdyby nie jego krótki czas życia. Po raz pierwszy na skalę przemysłową użyto polonu do produkcji samochodowych świec zapłonowych, gdzie cząstki α miały pomagać w wytwarzaniu mocniejszej iskry. Polon odegrał znaczącą rolę podczas II wojny światowej, gdyż w projekcie Manhattan stapiano go z berylem, aby wyprodukować neutrony do zapoczątkowania reakcji łańcuchowej w bombie atomowej o kryptonimie *Trynity*, która wyposażona była w mechanizm spustowy z ^{210}Po . Z powodu krótkiego okresu półrozpadu ^{210}Po musiały być często wymieniane, stąd w latach 70-tych XX wieku w jego miejsce zaczęto używać trytu ^3H . Próbowano też używać polonu jako źródła energii w satelitach amerykańskich, ale i tu z powodu krótkiego okresu zaniku zastąpiono go plutonem. Natomiast został on zastosowany przez ZSRR w łażniku księżycowym „Lunochodzie” [33]. W niektórych rodzajach przemysłu (zwijanie papieru, arkuszy blachy, produkcji płyt plastikowych i przędzeniu sztucznych włókien) ^{210}Po jest wykorzystywany jako czynnik jonizujący powietrze do usuwania elektryczności statycznej. Polon używa się też przy produkcji szczotek usuwających kurz z błon filmowych i obiektów fotograficznych [25].

5. RADIOTOKSYCZNOŚĆ POLONU

5.1. TOKSYCZNE DZIAŁANIE POLONU

Polon ma bogatą przeszłość ale niezaprzeczalnie ma przed sobą interesującą przyszłość, bowiem w dalszym ciągu nie wszystkie jego tajemnice zostały poznane. Naukowcy, którzy pracowali z polonem podkreślają zdolność jego wędrowania. Jeśli zostawi się go w otwartym naczyniu, po krótkim czasie „wypełźni” i można go znaleźć w zupełnie innym miejscu. Być może wynika to z niskich temperatur sublimacji zarówno metalicznego polonu, jak również jego związków [8]. Z punktu widzenia chemii i biologii nadaje się on na „doskonałą radioaktywną truciznę”. Jest łatwy do puryfikacji, rozpuszczalny i bez trudu przechodzi przez ścianę przewodu pokarmowego, ma biologiczny okres półtrwania powyżej 1 tygodnia, koncentruje się w niewielu narządach (ma niską minimalną aktywność letalną) i jest łatwy do produkcji. W szczelnym małym naczynku może być łatwo transportowany i nie wykryją go bramki przejść granicznych [34]. Polon do organizmu człowieka wnika wraz z pokarmem, napojami lub wziewnie, a jego rozmieszczenie w organizmie zależy nie tylko od drogi wejścia, ale również od formy chemicznej. Około 50-90% spożytego polonu pozostaje w przewodzie pokarmowym i jest wydalane ze stolcem. Reszta wnika do krwiobiegu i rozpada się z biologicznym okresem półtrwania około 30-50 dni, zależnie od jego formy chemicznej, szczególnie dla wniknięcia drogą oddechową, około 45% koncentruje się w narządach takich jak: wątroba, śledziona, nerki, a także w płucach, a 10% gromadzi się w szpiku kostnym. Pozostałe 45% rozprzestrzenia się w organizmie, lokując się głównie w węzłach chłonnych i śluzówce układu oddechowego [25]. Maksymalne dopuszczalne wchłonicie polonu drogą pokarmową do organizmu ludzkiego to zaledwie 1100 Bq ($6,6 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$), natomiast osoba dorosła umrze po około 3 tygodniach od wchłonięcia 0,1-0,3 GBq ^{210}Po do krwi, zanika wówczas czynność szpiku kostnego, nerek i wątroby. Jest to około 10% ogólnie wchłoniętej dawki w wysokości 1-3 GBq. Przy założeniu równomiernego rozkładu promieniowania emitowanego z ^{210}Po na całe ciało człowieka, uważa się dawkę około 5 Gy za śmiertelną (LD_{50}), o ile organizm otrzymał ją w krótkim czasie. Taka dawka promieniowania po okresie mniej więcej roku dałaby aktywność ^{210}Po w wysokości 400 MBq, wnikając do organizmu człowieka drogą pokarmową. Okazuje się, że polon jest jedną z najgroźniejszych trucizn, 5 milionów bardziej trującą niż cyjanowodór [8].

5.2. PRAWDOPODOBNE I POTWIERDZONE PRZYPADKI OTRUCIA POLONEM

Historia odkrycia i prac naukowych nad polonem wiąże się z chorobą i śmiercią, choć w wielu przypadkach trudno tego dowieść. Pierwszy prawdopodobny zgon spowodowany ^{210}Po wydarzył się w Instytucie Radowym w Paryżu [7]. Ofiarą był badacz japoński Nobus Yamada, który pracował wcześniej przez 3 lata z Ireną Curie nad źródłami polonu. Po powrocie do kraju, zachorował i napisał wówczas do Ireny, że „wyziewy były trujące”. Ponadto, ^{210}Po był prawdopodobnie odpowiedzialny za śmierć polskiej chemiczki Soni Cotell w roku 1945, która pracowała nad tym samym zagadnieniem co Yamada i od 1927 roku cierpiała na różne formy choroby popromiennej [35]. Z kolei Irena Curie pracowała nad polonem wiele lat i jej praca doktorska dotyczyła badań nad promieniami alfa emitowanymi przez ^{210}Po . Natomiast Fryderyk Joliot rozpoczął pracę u Marii Skłodowskiej-Curie w Instytucie Radowym w grudniu 1924 roku, a od stycznia następnego roku pracował wspólnie z Ireną. Zajmował się badaniem chemicznych właściwości pierwiastków promieniotwórczych, a szczególnie polonu. Pod koniec 1920 roku pracownia Marii posiadała największy na świecie zbiór źródeł promieniowania dla celów badawczych i leczniczych, ale najniebezpieczniejszym z nich był polon. Nic więc dziwnego, że pracownicy Instytutu Radowego stosowali szczególne środki ostrożności podczas elektrolizy i odparowania w trakcie jego otrzymywania [7]. W roku 1946 Irena Joliot-Curie została przypadkowo narażona podczas eksplozji pojemnika z polonem, który stał na jej biurku. Zmarła 10 lat później w marcu 1956 roku z powodu ostrej białaczki, która mogła mieć związek z tą eksplozją. Fryderyk Joliot-Curie zmarł w sierpniu 1958 roku po operacji krwotoku wewnętrznego, nie podano ostatecznego rozpoznania, ale nie brak opinii, że zmarł z powodu marskości wątroby spowodowanej nadmierną ekspozycją na polon [34,36]. Istnieje niewiele potwierdzonych danych na temat ostrych zatruc polonem. Jedynym (przed śmiercią Litwinienki) przypadkiem potwierdzonym była śmierć robotnika w Rosji w roku 2001, który zmarł w 13 dni po zachłyśnięciu się aerozolem zawierającym około 100 MBq ^{210}Po . Po upływie 2-3 dni nastąpiły uporczywe wymioty, a przybliżona skumulowana dawka dla wątroby wyniosła 10 Gy, a dla nerek 30 Gy [37]. Również w Izraelu niektóre zgony w latach 1957-69 mogą być związane z polonem. Skażenie miało nastąpić w Instytucie Weizmanna, gdzie ślady ^{210}Po stwierdzono na rękach jednego z fizyków, który potem zmarł na raka. Jeden z jego studentów zmarł na białaczkę, a dwóch kolegów wkrótce na raka [38]. Przypadek ten nigdy nie został potwierdzony przez władze Izraela.

Otrucie Aleksandra Litwinienki

W nocy z 23 na 24 listopada 2006 roku były oficer rosyjskich służb specjalnych (FSB) Aleksander Litwinienko zmarł w londyńskim szpitalu University College Hospital w wyniku podania mu w sushi barze bardzo dużej aktywności promieniotwórczej polonu ^{210}Po [39]. 1 listopada tuż przed lanczem spotkał się on w swoim mieszkaniu ze znanym w czasie pracy w FSB Andriejem Ługowojem i nieznanym mu Dimitryjem Kowtunem, gdzie podano mu szklankę zatrutej polonem herbaty. Ponadto, ślady ^{210}Po wykryto nie tylko w mieszkaniu Litwinienki i restauracji, ale także w kilku miejscach Londynu, m.in. w hotelu, samolotach British Airways latających do Moskwy, a także w budynku ambasady brytyjskiej w Moskwie [40]. Litwinienko trafił do szpitala z objawami ciężkiego zatrucia silnie radioaktywnym i toksycznym izotopem ^{210}Po . W liście pożegnalnym skierowanym do przyjaciela Aleksandra Goldfarba, Litwinienko odpowiedzialnością za swoje otrucie obarczył prezydenta Rosji. W styczniu 2016 roku podano wyniki brytyjskiego śledztwa, które stwierdziło, że prezydent W. Putin prawdopodobnie zatwierdził morderstwo Litwinienki [41]. Strona rosyjska odrzuciła i nie zaakceptowała wniosków płynących z brytyjskiego dochodzenia, twierdząc, że zostało ono upolitycznione. Zważywszy, że efekty ostrej choroby popromiennej ujawniły się u Litwinienki już po paru dniach, aktywność podanego ^{210}Po dająca takie skutki musiało być odpowiednio duża, prawie 15 razy większa od śmiertelnej, czyli około 60 MBq. Po uwzględnieniu form chemicznych polonu (np. tlenek, azotan czy bromek) otrzymujemy radioaktywność ^{210}Po w zakresie od 100 do 400 MBq. Tak duża aktywność oznacza jednak bardzo małą masę, bowiem maksymalna radioaktywność 400 MBq, to zaledwie 2,4 μg izotopu ^{210}Po [8].

Otrucie Jasera Arafata?

Jaser Arafat, przywódca Organizacji Wyzwolenia Palestyny, a w latach 1996-2004 prezydent Autonomii Palestyńskiej, zmarł po długiej chorobie w listopadzie 2004 roku we francuskim szpitalu wojskowym w Clamart. Arafat źle się poczuł po zjedzeniu obiadu 12 października. Francuscy lekarze orzekli wówczas, że zmarł w wyniku m.in. rozległego zawału serca oraz choroby krwi. Sugestie, że lider Palestyńczyków mógł zostać otruty, pojawiły się zaraz po jego śmierci i nasiliły się po śmierci Litwinienki. Palestyńczycy byli przekonani, że Izraelczycy zamordowali Arafata używając do tego celu polonu [42]. W roku 2012 przeprowadzono badania osobistych rzeczy Arafata, które miały na sobie ślady płynów fizjologicznych zmarłego oraz dokonano ekshumacji jego szczątków. Analizę próbek wykonali naukowcy z Instytutu Fizyki Radiacyjnej i Uniwersyteckiego Centrum Medycyny

Sądowej w Lozannie. W sumie przebadano 75 próbek, z których 38 pochodziło z rzeczy osobistych Arafata; m.in. z bielizny, nakrycia głowy, szczoteczki do zębów. Podwyższone stężenie ^{210}Po wykryto w plamach płynów ustrojowych krwi i moczu. Ponadto, eksperci doszli do wniosku, że 8 lat po śmierci Arafata w kościach zmarłego ilość radioizotopów ^{210}Po i ^{210}Pb przekracza 18-krotnie dopuszczalny poziom, co wskazuje na udział osób trzecich w śmierci przywódcy [43,44]. Obecność polonu na rzeczach osobistych i w kościach Arafata jest podejrzana, ale z drugiej strony wskazuje, że mogła być ona skutkiem nadmiernego palenia papierosów przez niego. Jak dotąd nie podano przekonujących dowodów na to, że został on otruty polonem, ale podwyższone poziomy ^{210}Po w przeanalizowanych próbkach wskazują, że takiej ewentualności nie można wykluczyć.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Curie, Mme S. Curie, C. Rendus, 1898, **127**, 175.
- [2] M^{me} Skłodowska Curie. C. Rendus, 1898, **126**, 1101.
- [3] W. Marckwald, Berichte, 1905, **38**, 91.
- [4] Polonium and radio-tellurium, Nature (News), 1906, **73**, 549.
- [5] M. Skłodowska-Curie, Chemik Polski, 1904, **9**, 161.
- [6] M^{me} P. Curie, M.A., C. Rendus, 1910, **150**, 386-389.
- [7] A. Dorabalska, Polon, Nukleonika, 1958, **III(4)**, 369.
- [8] B. Skwarzec, Radiochemia środowiska, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2021.
- [9] K.W. Bagnall, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1962, **4**, 197.
- [10] K.W. Bagnall, Radiochim. Acta, 1983, **32**, 153.
- [11] K.W. Bagnall i in., Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry: Polonium, (8th edition), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1990.
- [12] D.G. Karraker, D.H. Templeton, Phys. Rev., 195, **81**, 510.
- [13] Ch.R. Maxwell, J. Chem. Phys. 1949, **17**, 1288.
- [14] L. Brooks, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 32.
- [15] L. Wertenstein, Roczniki Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, 1917, **10**, 53.
- [16] M. Bouroushian, Electrochemistry of metal chalcogenides, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2010.
- [17] A. Boryło, B. Skwarzec, J. Wieczorek, Int. J. Environ. Res. & Pub.Health, 2022, **19(4)**, 1984.
- [18] H. Greinacher, M. Korbaum, Phys. Z., 1908, 339.
- [19] T. Godlewski, Kolloid Z., 1914, **14**, 229.
- [20] J. Escher-Desrivières, Contribution à l'étude de la chimie du polonium. Thèse de doctorat, Paris, 1926.
- [21] A.W. Martin, J. Phys. Chem., 1954, **58**, 911.
- [22] K.W. Bagnall, R.W.M. D'Eye, J. Chem. Soc., 1954, 4295.
- [23] K.W. Bagnall, R.W.M. D'Eye, J.H. Freeman, Part I., J. Chem. Soc., 1955, 2320 (Part I), 1955, 3959 (Part II), 1956, 3385 (Part III).
- [24] K.W. Bagnall, The chemistry of selenium, tellurium and polonium, comprehensive inorganic chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1973, **24**, 935.
- [25] Health Physics Society, Polonium-210 information sheet; <http://hps.org>/accesed 29 March 2008.
- [26] H. Hulubei, Y. Cauchois, C. Rendus, 1940; **210**, 762, 1947, **224**, 1265.
- [27] I. Curie, J. Chem. Phys., 1925, **22**, 471.
- [28] M. Skłodowska-Curie, Roczniki Chemii, 1926, 355.
- [29] I. Curie, C. Rendus, 1922, **175**, 220.
- [30] E. Browne, F.B. Firestone, Table of radioactive isotopes, (ed. Shirleyn V.S.), John Willey & Sons, New York, 1986.

- [31] A. Dorabialska, *Roczniki Chemii*, 1931, **11**, 469.
- [32] F. Joliot, I. Curie, *Nature*, 1934, **133**, 201.
- [33] K. Kaplan, T.M. Maugh., The ideal poison for espionage, *The St. Petersburg Times*, St.Petersburg/Tampa, USA, 23 January 2007.
- [34] P. Burgess, Litvinienko, clearing up after murder. Lectures, *British Instytut of Radiology*, London, 28 November 2007 .
- [35] S. Quinn S, *Maria Curie and life*, New York, ed. Simon & Schuster, New York, 1996, 414.
- [36] D. Brian, *The Curies a biography of the most controverian family in science*, Hoboken, ed. John Willey, 2005, 199, 206, 222, 393.
- [37] *Science of Nuclear Medcine, Distinguished nuclear pioners*, Frédéric & Irène Joliot-Curie, *J. Nuc. Med.*, 1972, **15**, 402.
- [38] M. Karpin, *The bomb in the basement: how Israel went neclear & what the means for the world*, Wydawnictwo. Simen & Schuler, Nowy York, 2006.
- [39] D., McGrory, M. Evans, M. Leroux, Poison case turn to hunt for third man, *The Times*, 2006.11.23.
- [40] A. Litwinienko, *Przestępcy z Łubianki*, Wydawnictwo Replika, Warszawa, 2022.
- [41] Sir Robert Owen (Chairman), *The Litvinenko inquiry report into the death of Alexander Litvinenko*, Printed in the UK by the Williams Lea Group on behalf of the Controller of Her Majesty's Stationery Office, London, 16 January, 2016.
- [42] F. Arafat, *The Lancet*, 2005, **365** (9453), 22.
- [43] Jaser Arafat otruty? Sensacyjne wyniki badań z laboratorium, *Dziennik.pl*, 15 paźdź, 2013.
- [44] Arafat otruty polonem. "To prawdziwa zbrodnia", *Dziennik.pl*, 6 list. 2013.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 marca 2023 r.

FURANOKUMARYNY – NATURALNE ZWIĄZKI ORGANICZNE O WIELU WŁAŚCIWOŚCIACH

FURANOCOUMARINS – NATURALLY OCCURRING COMPOUNDS THAT POSSESS A WIDE RANGE OF BENEFICAL BIOLOGICAL PROPERTIES

**Justyna Piechocka*, Paulina Owczarek, Grażyna
Chwatko**

*Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki
e-mail: justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl

Abstract
Wprowadzenie
1. Budowa chemiczna
2. Biosynteza furanokumaryn
3. Występowanie
4. Właściwości wybranych furanokumaryn
5. Metody oznaczania wybranych furanokumaryn
Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane

Dr Justyna Piechocka zatrudniona jest na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Rozprawę doktorską zatytułowaną „Wysokosprawna chromatografia cieczowa wybranych pochodnych endogennych tioli” obroniła w 2018 roku. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się na opracowywaniu metod analizy próbek biologicznych (mocz, ślina, osocze) na zawartość istotnych z biologicznego punktu widzenia endo- i egzogennych związków siarki. Metody te, opierają się na wykorzystaniu technik separacji w fazie ciekłej i gazowej. Dodatkowy aspekt badawczy stanowi poszukiwanie związków, które mogłyby pełnić rolę nowych markerów wybranych chorób cywilizacyjnych, w szczególności nieznanymi metabolitów homocysteiny i spokrewnionych z nią w szlaku przemian metabolicznych związków siarki.



<https://orcid.org/0000-0002-1160-3160>

Paulina Owczarek jest studentką ostatniego roku studiów magisterskich na kierunku Analityka Chemiczna, prowadzonym przez Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. W 2021 roku ukończyła studia licencjackie w tej samej jednostce. Obecnie prowadzi badania nad opracowaniem chromatograficznej metody oznaczania wybranych furanokumaryny w produktach spożywczych, które realizuje w Katedrze Chemii Środowiska UŁ pod kierunkiem dr hab. Grażyny Chwatko, prof. UŁ.

Dr hab. Grażyna Chwatko, prof. UŁ od 1996 roku jest zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Pracę doktorską na temat „Wyznaczanie statusu redox tioli w osoczu krwi ludzkiej metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej” obroniła w 2002 roku. Roczny staż podoktorski, związany z badaniem biochemicznych aspektów aterogenego działania homocysteiny, odbyła w New Jersey Medical School, International Center for Public Health, Newark, USA. W 2014 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych po przedstawieniu rozprawy na temat „Analiza próbek biologicznych na zawartość metabolicznie spokrewnionych związków siarki”. Jej zainteresowania naukowe obejmują opracowywanie nowych metod wykrywania i oznaczania związków siarki w próbkach biologicznych oraz zastosowanie tych metod do monitorowania przemian metabolicznych w organizmach, zarówno w stanach fizjologicznych jak i patologicznych.



<https://orcid.org/0000-0001-9247-5131>

ABSTRACT

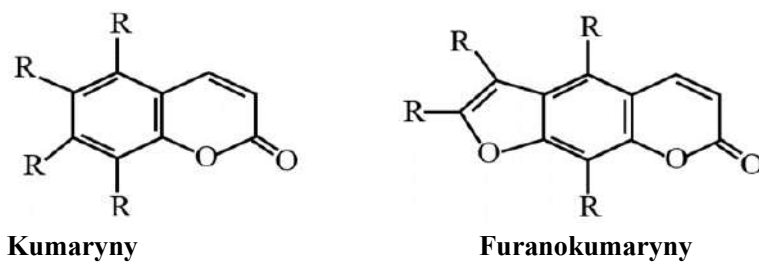
Psoralen and angelicin are organic, natural chemical compounds, belonging to the furanocoumarin group, which are quite common in nature. Among others, these compounds are present in plants of the celery, rutaceae, mulberry and bean families, such as celery, carrot, lemon and fig. Interestingly, they exhibit a variety of biological activities, for instance insecticidal, anticonvulsant, anticancer, and antioxidant properties. For this reason, they are commonly used in different area of life. For example, psoralen is used in photochemotherapy as a photosensitizer in the treatment of psoriasis or acquired vitiligo (PUVA therapy). However, there is evidence that overexposure to psoralen and angelicin can also cause adverse effects. For these reasons, a number of analytical methods have been developed for their determination in environmental samples, while the vast majority of them are based on separation techniques. This paper discusses issues related to psoralen and angelicin and their analytics.

Keywords: furanocoumarins, psoralen, angelicin, properties, occurrence, determination of furanocoumarins

Słowa kluczowe: furanokumaryny, psoralen, angelicina, właściwości, występowanie, oznaczanie furanokumaryn

WPROWADZENIE

Kumaryny to grupa związków chemicznych dość powszechnie występująca w przyrodzie, na przykład w warzywach (brokuł, rośliny strączkowe), cytrusach oraz roślinach leczniczych (mięta lekarska). W jej obrębie można wyróżnić proste kumaryny, furanokumaryny, izokumaryny oraz piranokumaryny. Kumaryny zbudowane są z rdzenia benzopirenowego (Rysunek 1), do którego przyłączone mogą być pierścień furanowy lub piranowy odpowiednio w przypadku furanokumaryn i piranokumaryn [1]. Zdecydowanie przeważająca część związków kumarynowych ulega procesowi sublimacji oraz dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak alkohol metylowy (MeOH), etylowy (EtOH) czy eter naftowy [2].



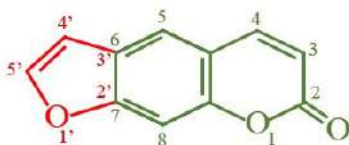
Rysunek 1. Poglądowe struktury chemiczne związków z grupy kumaryn i furanokumaryn. R oznacza podstawnik, na przykład ugrupowanie metoksyłowe ($-\text{OCH}_3$), wodorotlenkowe ($-\text{OH}$), łańcuch węglowy [1]

Figure 1. Chemical structures of compounds representing the coumarin and furanocoumarin group. R stands for substituent, for example, methoxy group ($-\text{OCH}_3$), hydroxide group ($-\text{OH}$), carbon chain [1]

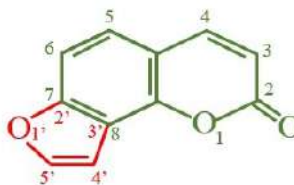
Furanokumaryny są fitochemikaliami, wtórnymi metabolitami syntezowanymi przez liczne rośliny jako czynniki ich ochrony przed szkodnikami [3, 4], które powszechnie stosowane są w ziołolecznictwie. Jak wskazują źródła literaturowe [5], zainteresowanie tą grupą związków sięga XIX wieku kiedy po raz pierwszy wyodrębniony został 5-metoksypsoralen z eterycznego olejku bergamotowego. Furanokumaryny ze względu na swoją budowę zostały podzielone na dwie podstawowe klasy, a mianowicie typ psoralenowy oraz zdecydowanie mniej rozpowszechniony w przyrodzie typ angelicyny [3].

1. BUDOWA CHEMICZNA

Furanokumaryny zbudowane są z pierścienia furanowego (Rysunek 2, fragment struktury zaznaczony kolorem czerwonym) związanego z benzo- α -pironem stanowiącym tak zwany szkielet kumarynowy (Rysunek 2, fragment struktury zaznaczony kolorem zielonym). Jak wcześniej wspomniano omawiane związki mogą mieć budowę liniową lub kątową, w zależności od miejsca przyłączenia się pierścienia furanowego do kumaryny. W przypadku formy liniowej podstawienie ma miejsce przy węglu C6 oraz C7, z kolei w przypadku formy kątowej przy węglu C7 i C8. W przyrodzie występują liczne pochodne psoralenu i angelicyny, powstające poprzez przyłączenie do rdzenia kumarynowego lub (rzadziej) pierścienia furanu odpowiednich podstawników w różnych pozycjach. Przykładami związków organicznych zaliczanych do odmiany liniowej są psoralen, bergapten, imperatoryna, izopimpineline, ksantotoksyna, peucedanina. Z kolei do odmiany kątowej zalicza się angelicynę, izobergapten, pimpinelinę oraz sfondynę [3]. Związki te cechują odmienne właściwości oraz aktywność biologiczna.



Psoralen (typ liniowy)



Angelicyna (typ kątowy)

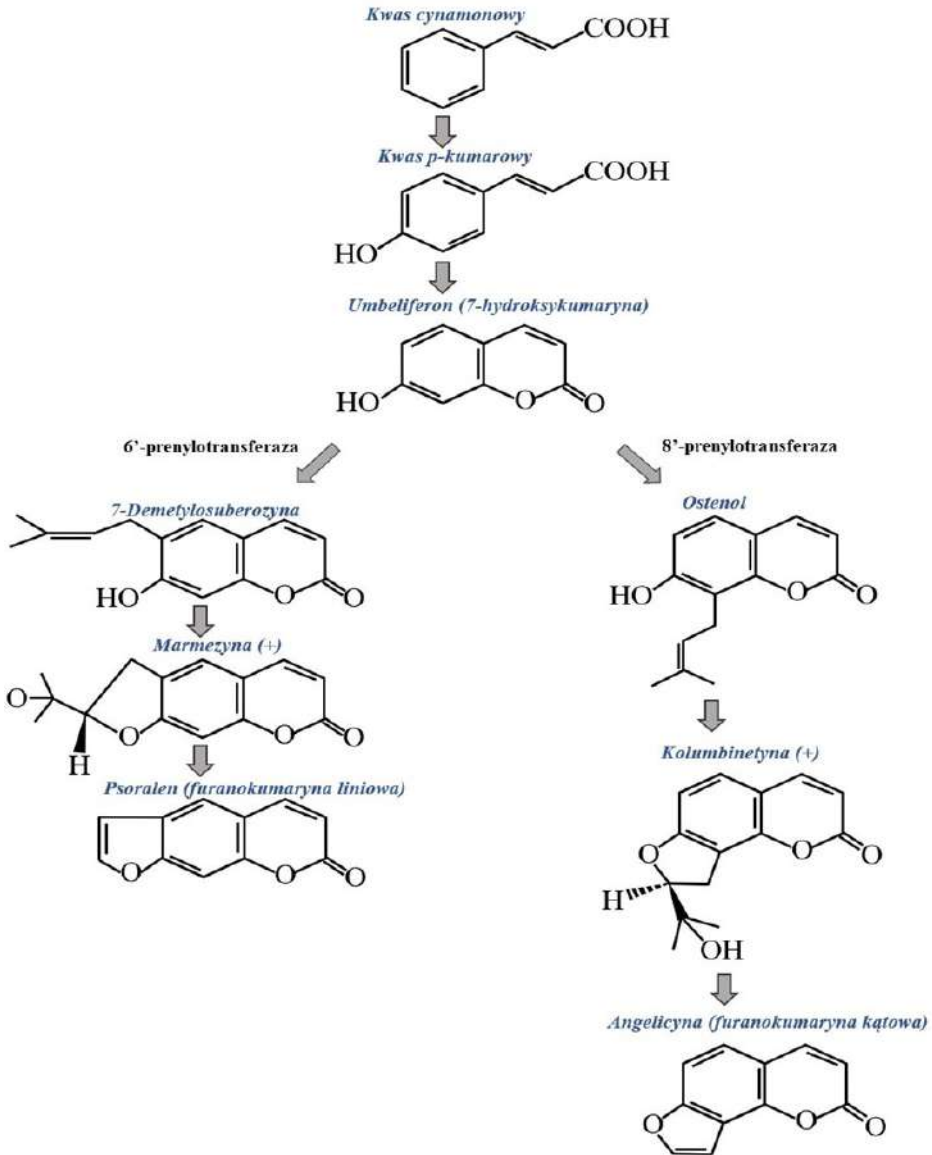
Rysunek 2. Poglądowe struktury chemiczne psoralenu i angelicyny [3]

Figure 2. Chemical structures of psoralen and angelicin [3]

2. BIOSYNTETA FURANOKUMARYN

Proces biosyntezy furanokumaryn (Rysunek 3) rozpoczyna się od prekursora o nazwie 7-hydroksykumaryna, inaczej określanego jako umbeliferon, który sam otrzymywany jest z kwasu cynamonowego, pośrednio ulegającego przemianom do kwasu p-kumarrowego. W zależności od enzymów (6'-prenylotransferaza, 8'-prenylotransferaza), które biorą udział w szlaku metabolicznym, w dalszej przemianie z umbeliferonu powstaje odpowiednio psoralen bądź angelicyna. W przypadku furanokumaryny liniowej w ostatnim etapie biosyntezy od marmezyny oderwany zostaje aceton, na skutek czego dochodzi do uformowania psoralenu. Z niego na drodze kolejnych transformacji mogą kształtować się jego poszczególne pochodne.

W przypadku biosyntezy angelicyny prekursor przekształca się kolejno w ostenol i kolumbinetynę [2]. W reakcji prowadzącej do uzyskania dwóch docelowych odmian, istnieje pewna zbieżność, a także specyfika, gdyż zarówno dla marmezyny, jak i kolumbinetyny formuje się wyłącznie stereoisomer (+) [5].



Rysunek 3.
Figure 3.

Uproszczony schemat biosyntezy psoralenu i angelicyny [2, 5]
Simplified scheme of psoralen and angelicin biosynthesis [2, 5]

3. WYSTĘPOWANIE

Furanokumaryny dość powszechnie występują w przyrodzie, przy czym zdecydowanie większą ich część stanowią psoraleny aniżeli angelicyny. Związki te głównie produkowane są przez rośliny w odpowiedzi obronnej przeciwko szkodnikom. Ich największą zawartość, która w dużej mierze uzależniona jest od stopnia ekspozycji roślin na działanie czynników stresowych, stwierdza się w korzeniach, owocach oraz nasionach [3].

Furanokumaryny, w tym angelicyny oraz psoraleny, wytwarzane są głównie przez rośliny z rodziny bobowatych oraz selerowatych. Występują na przykład w korzeniu arcydzięgla lub biedrzeńca. Ponadto furanokumaryny typu psoralen można znaleźć w roślinach z rodziny morwowatych i rutowatych, na przykład korzeniu lubczyka czy liściach figowca [3] (Tabela 1). Obecnie za główne źródło furanokumaryn typu psoralen uznaje się roślinę o nazwie aminek większy (*Ammi majus* L.), występującą naturalnie w rejonie śródziemnomorskim oraz Azji południowo-zachodniej, gdzie traktowany jest jako chwast. Ze względu na odmienny klimat, nie jest on jednak spotykany na terenie naszego kraju [6].

Tabela 1. Przykłady roślin syntezujących furanokumaryny typu psoralen oraz angelicyna [5, 7]

Table 1. Examples of plants that synthesize furanocoumarins like psoralen and angelicin [5, 7]

Rodzina	Występowanie	
	Psoralen	Angelicyna
<i>Moraceae</i> (morwowate)	figa pospolita	
<i>Apiaceae</i> (selerowate)	arcydzięgiel, pasternak zwyczajny, marchew, barszcz Sosnowskiego, seler, aminek większy, koper, barszcz kaukaski, korzeń lubczyka	pasternak zwyczajny, seler naciowy, korzeń arcydzięgla, aminek większy, korzeń biedrzeńca
<i>Rutaceae</i> (rutowate)	cytryna, ruta zwyczajna, bergamota	-
<i>Leguminosae</i> (bobowate)	ziele babchi	groszek arabski

4. WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH FURANOKUMARYN

Furanokumaryny stanowią dość zróżnicowaną pod kątem właściwości oraz aktywności biologicznej grupę związków chemicznych. Przede wszystkim znane są ze swojego działania jako środki owado- i grzybobójcze, oraz wykazujące aktywność przeciwbakteryjną. Produkowane są przez określone rośliny w wyniku ich narażenia na działanie czynników stresujących, na przykład atak owadów lub patogenów, takich jak bakterie, wirusy czy grzyby [3, 4].

Obecnie furanokumaryny, dzięki swoim unikatowym właściwościom, stosowane są w leczeniu licznych schorzeń. Jednym z przykładów jest ich wykorzystanie w leczeniu chorób dermatologicznych, takich jak bielactwo nabyte, pokrzywka barwnikowa, łuszczyca czy też trądzik [6]. Furanokumaryny, w tym przede wszystkim psoraleny, wykazują właściwości fotouczulające istotne z punktu widzenia możliwości ich wykorzystania w fotochemioterapii (terapia PUVA z ang. *Psoralen Ultra-Violet A*) [2, 3]. Niemniej należy zaznaczyć, że nadmierna ekspozycja na działanie promieniowania UVA i furanokumaryn typu psoralen może prowadzić do poparzenia skóry, zaćmy bądź stać się przyczyną tworzenia fitofotodermatoz [3].

Furanokumaryny, na przykład psoralen, angelicyna, imperatoryna, izoimperatoryna, posiadają także działanie przeciwnowotworowe. Szczególnie interesujące jest ich wykorzystanie w terapii skojarzonej nowotworów narządów rodnych kobiety. Między innymi potwierdzono, że związki te wykazują aktywność proapoptotyczną w stosunku do komórek raka jajnika (linia SK-OV-3). Dodatkowo wykazano, że ograniczają proliferację ludzkich linii komórkowych, takich jak SK-MEL-2 (czerniak), J5 (pierwotny rak wątroby), SH-SY5Y (neuroblastoma), KBv200 (rak płaskonabłonkowy jamy ustnej) [3, 4]. Wśród wielu właściwości biologicznych przypisywanym furanokumarynom, na uwagę zasługuje również ich aktywność przeciwdrgawkowa [3, 6]. Badania potwierdziły, że furanokumaryny, takie jak bergapten, ksantotoksyna, imperatoryna, izoimperatoryna mogą pełnić rolę antagonistów kanałów wapniowych, przyczyniając się do zmniejszenia częstotliwości napadów padaczkowych [3].

5. METODY OZNACZANIA WYBRANYCH FURANOKUMARYN

Dotychczas opracowano szereg metod analitycznych umożliwiających ocenę składu próbek biologicznych pod kątem obecności i zawartości wybranych związków z grupy furanokumaryn. Na podstawie przeprowadzonych badań literaturowych z całym przekonaniem można stwierdzić, że metody te w głównej mierze opierają się na wykorzystaniu technik separacyjnych (chromatograficznych). Początkowo powszechnie do tego celu stosowano przede wszystkim technikę chromatografii cienkowarstwowej, która z biegiem lat zaczęła być wypierana przez nowoczesne techniki instrumentalne. Obecnie w analityce próbek biologicznych, na potrzeby oz-

naczenia psoralenu czy angelicyny, przeważnie wykorzystuje się wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) sprzężoną z różnymi rodzajami detekcji [5, 8]. Dotychczas w literaturze zostały opisane metody opierające się na wykorzystaniu HPLC w połączeniu z detektorem spektrofotometrycznym (UV-Vis) [9-13] fluorescencyjnym (FLD) [14] oraz spektrometrem mas (MS) [15], a także spektrometrem mas z analizatorem czasu przelotu (TOF-MS) [16]. Warto zaznaczyć, że oznaczenia prowadzono najczęściej z wykorzystaniem metod opierających się na detekcji UV-Vis oraz FLD, natomiast detekcja MS czy TOF-MS stosowana była głównie na potrzeby potwierdzenia tożsamości. Znane są również sposoby oznaczania pochodnych kumaryny z zastosowaniem techniki chromatografii gazowej [17].

Z uwagi na fakt, że próbki w których występują psoralen czy angelicyna charakteryzują się złożoną matrycą, niezbędne jest ich odpowiednie przygotowanie nim zostaną poddane analizie chromatograficznej. Niejednokrotnie proces ten był wieloetapowy i zarazem czasochłonny. W przypadku analizy ziela babchi (nasiona, owoce czy liście) próbki początkowo były rozdrabniane, a następnie poddawane ekstrakcji typu ciecz-ciało stałe z zastosowaniem MeOH [9-11, 13, 14, 16], EtOH [12] bądź mieszaniny wody i dichlorometanu [15] jako ekstrahenta. W celu zwiększenia wydajności procesu, próby ogrzewano [10] bądź częściej poddawano działaniu ultradźwięków [9, 11-16]. Ponadto, przed poddaniem materiału analizie chromatograficznej, próbki wirowano i/lub filtrowano.

Równie istotny etap prac podczas opracowywania metody analitycznej stanowi dobór warunków chromatograficznych. Na podstawie analizy literatury można stwierdzić, że psoralen oraz angelicyna wykazują retencję w odwróconym układzie faz. W omawianych przypadkach z powodzeniem stosowano kolumny, w których złożo chromatograficzne stanowiła krzemionka modyfikowana łańcuchami alkilowymi typu C18. Na fazę ruchomą najczęściej składała się mieszanina rozpuszczalników organicznych, takich jak MeOH czy acetonitryl z wodą [9-11, 14, 15] bądź rozcieńczonym kwasem mrówkowym albo kwasem fosforowym(V) [12, 13, 16]. Ze względu na złożoność próbek analizowanych na zawartość psoralenu oraz angelicyny, jak również dużą retencję analitów w przeważającej liczbie przypadków niezbędne okazało się stosowanie elucji gradientowej.

Każdą z omawianych metod poddano procesowi walidacji, który wykazał że cechuje je wysoka dokładność i precyzja, jak również czułość. Co ważne, zastosowanie wspomnianych metod umożliwiło oznaczenie psoralenu i angelicyny w analizowanym materiale [9-16]. Dla rośliny ziela babchi średnia zawartość psoralenu i angelicyny wynosiła odpowiednio 7,8 mg/g oraz 2,3 mg/g [15]. Natomiast w przypadku owoców ziela babchi zawartość ta mieściła się w zakresie od 2,5 do 13,0 mg/g oraz od 2,16 do 9,2 mg/g odpowiednio dla psoralenu oraz angelicyny [10-12]. W każdym omawianym przypadku zawartość analitów została określona w mg/g suchej masy.

W poniższej tabeli 2 zestawiono wybrane metody oznaczania wspomnianych związków w próbkach roślin i produktach roślinnych. W szczególności zamieszczono informacje na temat kluczowych etapów przygotowania materiału do analizy, warunków chromatograficznych oraz wyznaczonych (wybranych) parametrów walidacyjnych. W tym miejscu należy nadmienić, że przytoczone przykłady stanowią niewielki odsetek spośród dotychczas opracowanych narzędzi analitycznych.

Tabela 2. Zestawienie wybranych metod oznaczania psoralenu oraz angelicyny w ziele babchi metodami opartymi na wykorzystaniu techniki HPLC [9-16]
 Table 2. The overview of selected methods, based on the HPLC technique, for the determination of psoralen and angelicin in babchi herb [9-16]

Analit(y)	Material	Najważniejsze etapy procedury przygotowania próbki	Kolumna	Faza ruchoma (początkowy skład eluentu)	Detekcja	LOD	Źródło
Psoralen Angelicyna	Nasiona	Ekstrakcja MeOH wspomagana ultradźwiękami	Luna C18 (Phenomenex) (150 × 4,6 mm; 5 μm)	A) woda, B) MeOH (A:B, 45:55, v/v) elucja gradientowa	UV (246 nm)	360 ng/ml 310 ng/ml	[9]
Psoralen Angelicyna	Owoce	Rozdrobnienie, ekstrakcja MeOH, filtracja	Cosmosil 5C18-AR-II (Nacalai Tesque) (250 × 4,6 mm; 5 μm)	A) woda, B) MeCN (A:B, 80:20, v/v) elucja gradientowa	DAD (254 nm)	37,5 ng/ml 43,7 ng/ml	[10]
Psoralen Angelicyna	Owoce	Rozdrobnienie, ekstrakcja MeOH wspomagana ultradźwiękami, filtracja	C18 (GL Sciences) (250 × 4,6 mm; 5 μm)	A) MeOH, B) woda (A:B, 55:45, v/v) elucja izokratyczna	UV (254 nm)	0,01 ng/ml 0,01 ng/ml	[11]
Psoralen Angelicyna	Owoce	Rozdrobnienie, ekstrakcja EtOH wspomagana ultradźwiękami, filtracja	Acquity UHPLC BEH C18 (Waters) (100 × 2,1 mm; 1,7 μm)	A) 0,05% FA, B) MeCN (A:B, 92:8, v/v) elucja gradientowa	UV (246 nm)	b.d.	[12]
Psoralen Angelicyna	Owoce	Rozdrobnienie, ekstrakcja MeOH wspomagana ultradźwiękami, filtracja	Poroshell 120 EC-C18 (Agilent Technologies) (100 × 4,6 mm; 2,7 μm)	A) 0,1% FA, B) MeOH, C) MeCN (A:B:C, 60:40:0, v/v/v) elucja gradientowa	DAD (312 nm)	1,12 ng 2,16 ng	[13]

Tabela 2. Ciąg dalszy
Table 2. Continued

Analit(y)	Material	Najważniejsze etapy procedury przygotowania próbki	Kolumna	Faza ruchoma (początkowy skład eluentu)	Detekcja	LOD	Źródło
Psoralen Angelicyna	Owoce	<u>Owoce</u> : rozdrobnienie, ekstrakcja MeOH wspomagana ultradźwiękami, filtracja	WondaSil C18-WR (GL Science) (250 × 4,6 mm; 5 μm)	A) MeOH, B) woda (A:B, 50:50, v/v) elucja gradientowa	FLD (λ _{ex} 280 nm; λ _{em} 405 nm)	0,8 ng/ml 2,5 ng/ml	[14]
	Osocze szczurów	<u>Osocze</u> : ekstrakcja MeOH wspomagana ultradźwiękami, filtracja					
Psoralen Angelicyna	Ziola	Rozdrobnienie, ekstrakcja mieszaniną woda : CH ₂ Cl ₂ (1:1; v/v) wspomagana ultradźwiękami, odparowanie próbki do sucha w strumieniu N ₂ rozpuszczenie pozostałości w MeOH	Zorbax 300SB C18 (Hewlett-Packard) (150 × 4,6 mm; 5 μm)	A) MeCN, B) woda, (A:B, 20:80, v/v) elucja izokratyczna	UV (245 nm)	100 ng/g 100 ng/g	[15]
Psoralen Angelicyna	Owoce	Ekstrakcja MeOH wspomagana ultradźwiękami, filtracja	Kromasil 100-5-C18 (AkzoNobel) (250 × 4,6 mm; 5 μm)	A) MeCN, B) H ₃ PO ₄ (0,1%) (A:B, 10:90, v/v) elucja gradientowa	DAD (245 nm)	54,5 ng/ml 50,5 ng/ml	[16]

Objaśnienia: MeOH metanol, MeCN acetonitryl, EtOH etanol, FA kwas mrówkowy, UV/DAD detekcja spektrofotometryczna, FLD detekcja fluorescencyjna, LOD granica wykrywalności, λ_{ex} długość fali wzbudzenia, λ_{em} długość fali emisji, b.d. brak danych.

UWAGI KOŃCOWE

Furanokumaryny reprezentują grupę związków chemicznych, wytwarzanych przez rośliny jako produkty metabolizmu wtórnego, o zróżnicowanej budowie czy działaniu biologicznym. Wśród nich można wyróżnić substancje zarówno o budowie kątowej jak i liniowej, których występowanie ograniczone jest do kilku rodzin botanicznych, a mianowicie *Apiaceae*, *Moraceae*, *Rutaceae*, *Leguminosae*. Pomimo upływu wielu lat, furanokumaryny cieszą się nieustannie zainteresowaniem wśród ogółu społeczeństwa, szczególnie ze względu na zróżnicowaną aktywność biologiczną oraz wynikające z tego faktu zastosowanie w terapii wielu chorób człowieka. Co istotne, nieustannie prowadzone są również badania nakierowane na odkrycie niepoznanych dotychczas możliwości terapeutycznego ich zastosowania, co z kolei pociąga za sobą konieczność opracowywania nowych narzędzi analitycznych umożliwiających selektywną izolację czy też oznaczenie furanokumaryn w materiale biologicznym.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Malinowska, K. Bielawska, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2013, **46**, 393
- [2] T. Wolski, T. Baj, *Post. Fitoter.*, 2014, **3**, 166
- [3] K. Kosidło, A. Żurek, K. Zarosa, *Nauki Przyrodnicze*, 2015, **9**, 3
- [4] S. Ahmed, H. Khan, M. Aschner, H. Mirzae, E. Kúpeli Akkol, R. Capasso, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, 1
- [5] J. A. Del Rio, L. Diaz, D. Garcia-Bernal, M. Blanquer, A. Ortuno, E. Correal, J. M. Moraleda, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, 2014, **43**, 145
- [6] H. Ekiert, *Biotechnologia*, 1994, **1**, 121
- [7] A. Nikiel, *Kosmetologia Estetyczna* 2017, **6**, 231
- [8] R. Bruni, D. Barreca, M. Protti, V. Brighenti, L. Righetti, L. Anceschi, L. Mercolini, S. Benvenuti, G. Gattuso, F. Pellati, *Molecules*, 2019, **24**, 1
- [9] M. Jeong, T. Hong, K. Lee, H. Hwangbo, M. Kim, W. Ma, M. Zahn, *J. AOAC INT.*, 2015, **98**, 902
- [10] C. F. Lin, Y. L. Huang, M. Y. Chien, S. J. Sheu, C. C. Chen, *J. Food Drug Anal.*, 2007, **15**, 433
- [11] Y. Chen, R. Wang, Z. Chen, *Anal. Methods*, 2019, **11**, 29
- [12] K. Z. Du, J. Li, X. M. Gao, Y. X. Chang, *Sustain. Chem. Pharm.*, 2020, **15**, 1
- [13] Y. Zhang, Z. Chen, X. Xu, Q. Zhou, X. Liu, L. Liao, Z. Zhang, Z. Wang, *J. Sep. Sci.*, 2017, **40**, 4191
- [14] Y. Chen, Q. Xiang, Z. Chen, *Anal. Methods*, 2014, **6**, 269
- [15] N. T. Dong, K. Bae, Y. H. Kim, G. S. Hwang, O. S. Heo, S. E. Kim, J. S. Kang, *Arch. Pharm. Res.*, 2003, **26**, 516
- [16] L. Luan, X. Shen, X. Liu, Y. Wu, M. Tan., *Biomed. Chromatogr.*, 2018, **32**, 1
- [17] R. Peroutka, V. Schulzová, P. Botek, J. Hajšlová, *J. Sci. Food Agric.*, 2007, **87**, 2152

INFORMACJE

MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowoczesnie zarządzanym przedsiębiorstwem.

Produkujemy laboratoryjne demineralizatory, zaprojektowane zgodnie z wytycznymi polskich i europejskich norm, wykorzystując najnowsze technologie oczyszczania wody.

Jesteśmy w stanie zaplanować całą gospodarkę wodną w laboratorium, z pełną dokumentacją kwalifikacyjną.

Hydrolab aktualnie posiada w swojej ofercie ponad sto modeli urządzeń do oczyszczania wody.



Firma CEMIS-TECH Sp. z o.o. powstała w celu promowania ekologicznych rozwiązań firmy SOAPY-EUROPE na rynku polskim i rynkach środkowej Europy. Jednakże energiczne poczynania naszego profesjonalnego zespołu, zaowocowały rozszerzeniem działalności na segment laboratoryjny.

W chwili obecnej CEMIS-TECH Sp. z o.o. jest wyłącznym i autoryzowanym przedstawicielem w Polsce tak uznanych firm jak: CEM Corporation, Teledyne ISCO Inc., Syrris Ltd, JACOMEX SAS, ThalesNano Inc, SOAPY Europe SRL, Mantech Inc., ZUELAB.

Ambicją naszej firmy jest dostarczenie Państwu nie tylko zamówionego sprzętu. Nasi specjaliści pomogą w wyborze urządzeń i dostosują ofertę do Państwa specyficznych wymagań aplikacyjnych. Proponujemy też grupowe bądź indywidualne szkolenia w naszym laboratorium aplikacyjnym w Kamp-Lintfort lub w Poznaniu. Ułatwi to Państwu szybkie opracowanie własnych metodyk analitycznych lub przygotowania próbek do analizy.

CEMIS-TECH Sp. z o.o. organizuje we współpracy z Uniwersytetem Jana Kochanowskiego w Kielcach coroczne Sympozjum na Łysej Górze. Możecie tam Państwo zapoznać się z najnowszymi osiągnięciami polskiej i światowej analityki chemicznej, a także indywidualnie skonsultować swoje problemy z najwybitniejszymi postaciami polskiej chemii.

Zmarł prof. dr hab. inż. Roman Mierzecki



Z głębokim żalem zawiadamiamy, że w dniu 22 czerwca 2023 roku zmarł pan prof. dr hab. inż. Roman Mierzecki. Pan Profesor urodził się 24 grudnia 1921 roku we Lwowie. W 1949 roku ukończył studia na Politechnice Łódzkiej pod kierunkiem Profesor Alicji Dorabialskiej, a w roku 1984 otrzymał tytuł profesora nauk chemicznych. Jego aktywność naukowa dotyczy obszaru chemii fizycznej, fizyki chemicznej oraz spektroskopii (głównie IR i Ramana), a także historii chemii. Pracował na Uniwersytecie Warszawskim, w latach 1965-1992 w Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych kierowanej przez prof. Zbigniewa Kęckiego. Kierował Zakładem Dydaktycznym Chemii Fizycznej. W latach 1980-2012 był przewodniczącym Sekcji Historii Chemii PTChem. W 2014 roku otrzymał nagrodę im. Wojciecha Świątosławskiego przyznaną przez Warszawski Oddział PTChem. Dwukrotnie został uhonorowany Medalem Okolicznościowym PTChem (2003 i 2010). Jego odejście jest ogromną stratą dla środowiska polskich chemików.

Zmarł prof. dr hab. Andrzej Burewicz

Z głębokim żalem zawiadamiamy, że w wieku 87 lat, zmarł pan prof. dr hab. Andrzej Burewicz emerytowany profesor Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Prodziekan Wydziału Chemii w latach 1985-1990, Kierownik zakładu dydaktyki Chemii w latach 1981-2003. Odznaczony m.in. Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski oraz Złotym Krzyżem Zasługi. Uehonorowany Medalem Komisji Edukacji Narodowej.

W latach 1991-2000 prof. A. Burewicz był przewodniczącym sekcji Dydaktyki Chemii PTChem. W roku 2001 za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie dydaktyki chemii i nauczaniu chemii otrzymał Medal PTChem im. Jana Harabaszewskiego.

Z odejściem profesora Andrzeja Burewicza polska chemia poniosła wielką stratę.

Nowe czasopismo w formie elektronicznej o nazwie Wirtualny Orbital

Koleżanki i Koledzy, Członkowie Polskiego Towarzystwa Chemicznego i nasi sympatycy,

Z inicjatywy Zarządu Oddziału Warszawskiego PTChem i Prezydium PTChem została podjęta decyzja o wydawaniu czasopisma w formie elektronicznej o nazwie Wirtualny Orbital. Chcielibyśmy, aby ten nowy biuletyn stanowił kontynuację cenionego i powszechnie czytaneo biuletynu PTChem Orbital (którego wydawania zaprzestano w roku 2016 z powodów finansowych). W nowym czasopiśmie, podobnie jak w dawnym Orbitalu, podejmujemy tematy i problemy żywo interesujące środowisko polskich chemików. Publikujemy artykuły dyskusyjne, popularnonaukowe, historyczne i wspomnieniowe. Będziemy również informować o wydarzeniach ważnych dla naszego środowiska. Wirtualny Orbital jest rozpowszechniany wyłącznie w wersji elektronicznej.

Zachęcamy do czytania Wirtualnego Orbitala - można go pobrać m.in. poprzez link ze strony głównej <https://ptchem.pl/pl/virtual-orbital>

oraz jego współtworzenia poprzez nadsyłanie interesujących tekstów i informacji –strona internetowa Oddziału Warszawskiego PTChem (tam też znajdują się szczegółowe informacje o czasopiśmie): <https://ptchem.waw.pl/virtualny-orbital/>

O nowościach związanych z RDN opowiada profesor Marcin Hoffmann: Kolokwium habilitacyjne w nowej odsłonie oraz weryfikacja uprawnień do głosowania

Jak już sygnalizowałem wcześniej z dniem 1 października 2023 roku wchodzi w życie nowe reguły związane przewodem habilitacyjnym a w szczególności z obowiązkowym kolokwium habilitacyjnym również w naukach chemicznych. Otóż ustawa z dnia 13 stycznia 2023 r. o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz niektórych innych ustaw nadaje nowe brzmienie ust. 9 art. 221 Ustawy:

„Komisja habilitacyjna przeprowadza kolokwium habilitacyjne w zakresie osiągnięć naukowych lub artystycznych osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego.”

dla nas chemików zmienia się to, że według wcześniejszych reguł Komisja habilitacyjna mogła przeprowadzić kolokwium habilitacyjne. Natomiast dla wniosków habilitacyjnych złożonych począwszy od 1 października 2023 roku powoływane komisje habilitacyjne będą zobowiązane takie kolokwium prowadzić. To nie koniec zmian w art. 221 Ustawy: pojawia się bowiem jeszcze ust. 9b:

„Kolokwium habilitacyjne ma charakter publiczny, z wyłączeniem kolokwium w zakresie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 3.”

oraz ust 9c:

„Kolokwium habilitacyjnego nie przeprowadza się, jeżeli co najmniej 2 recenzje są negatywne.”

Brzmienie powyższych norm prawnych nie pozostawia wątpliwości co do zakresu kolokwium habilitacyjnego: „w zakresie osiągnięć naukowych (...) osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego” oraz prowadzącego kolokwium – jest to „komisja habilitacyjna”, która ma swojego przewodniczącego. To co niewątpliwe w przypadku kolokwium habilitacyjnego będzie nowością – to jego publiczny charakter. Wyjątkiem od tej reguły będą te osiągnięcia, których przedmiot jest objęty ochroną informacji niejawnych. Warto w tym miejscu zauważyć, że publiczny charakter ma również obrona rozprawy doktorskiej.

Dodatkowo ust. 9c oznacza również, że kolokwium habilitacyjne przeprowadza się – a więc również ustala jego termin (*vide infra*) – dopiero po otrzymaniu kompletu recenzji. O ile dla nas chemików wydaje się to być naturalnym rozwiązaniem, to w przypadku nauk humanistycznych, społecznych i teologicznej zaczęły pojawiać się pomysły, aby kolokwium habilitacyjne przeprowadzić przed przystąpieniem przez recenzentów do sporządzania recenzji.

Podkreślić należy, że publiczny charakter kolokwium habilitacyjnego skutkuje obowiązkiem opublikowania przez podmiot habilitujący na swojej stronie podmiotowej Biuletynu Informacji Publicznej (BIP) informacji o terminie, miejscu i sposobie przeprowadzenia kolokwium habilitacyjnego (art. 222, ust. 1, pkt 4 Ustawy) i to nie później niż 10 dni przed wyznaczonym terminem przeprowadzenia kolokwium habilitacyjnego (art. 222 ust 1a Ustawy).

Natomiast szczegóły ustawodawca pozostawia do doprecyzowania podmiotom habilitującym. Na przykład publiczny charakter kolokwium może oznaczać, że publiczność pozostaje niemyym świadkiem kolokwium, może też oznaczać, że może zadawać pytania w trakcie kolokwium. Wydaje się, że wśród nas chemików w trakcie obron rozpraw doktorskich zakorzeniony jest zwyczaj, że pytania najpierw zadają recenzenci, dalej członkowie komisji doktorskiej albo rady dyscypliny, a dalej pozostali uczestnicy publicznej obrony doktoratu. Naturalnym więc najpewniej będzie przyjęcie podobnej konwencji dla kolokwium habilitacyjnego, choć może bez odczytywania recenzji na głos. Związła prezentacja osiągnięcia habilitacyjnego przez kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego poprzedzająca pytania od recenzentów i pozostałych członków komisji habilitacyjnej pozwoli w skrócie przedstawić publiczności zakres osiągnięć naukowych, a co za tym idzie i zakres kolokwium habilitacyjnego. Moim zdaniem dobrym zwyczajem akademickim jest swobodna dyskusja naukowa, więc przewodniczący komisji habilitacyjnej pytania od publiczności, dotyczące osiągnięć naukowych kandydata, powinien stymulować jako prowadzący kolokwium habilitacyjne o publicznym charakterze.

Rzeczywistość związana z systemem informatycznym, który użyty będzie do oddawania głosów w wyborach do RDN, sprawia, że konieczne jest zweryfikowanie się i swoich danych na liście osób uprawnionych do głosowania. Narzędzie służące do weryfikacji danych osób uprawnionych do głosowania znajduje się pod linkiem:

https://radon.nauka.gov.pl/pl/wybory_rdn23/home

Każdy wyborca powinien zatem sprawdzić, czy znajduje się na liście wyborców oraz – co jest bardzo ważne – czy podane zostały niezbędne dane: właściwy adres mailowy oraz reprezentowana dziedzina i dyscyplina. Szczegóły zostały opisane w liście dyrektora Rady Doskonałości Naukowej z dnia 30 czerwca 2023 roku. (w załączeniu)

prof. dr hab. Marcin Hoffmann
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

W kolejnym odcinku odpowiedź na pytanie, związane z systemem wyborczym w wyborach do RDN.

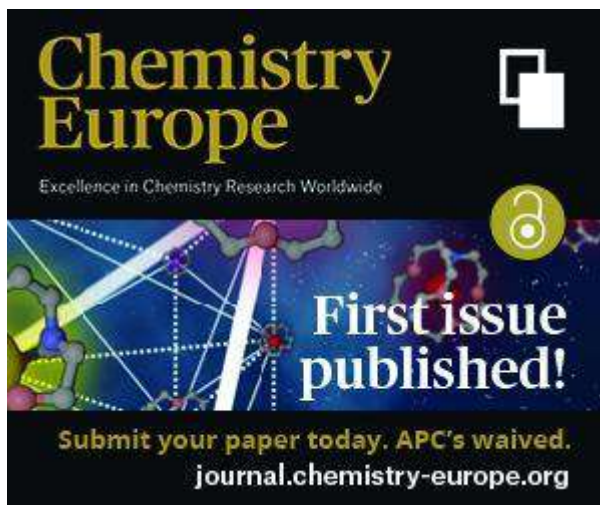
Przedstawiciele Prezydium Zarządu Głównego PTChem na konferencji w Senacie RP

W dniu 14 czerwca 2023 r. członkowie Prezydium Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego w osobach: prof. dr hab. Robert Pietrzak (I-Wiceprezes), dr hab. Dąmbara Jacewicz, prof. UG (Wiceprezes) oraz prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska (Skarbnik), uczestniczyli w konferencji pt.: „Status i funkcjonowanie towarzystw naukowych w Polsce”. Obrady odbył się w budynku Senatu Rzeczypospolitej Polskiej i zostały zorganizowane przez Marszałka Senatu RP prof. Tomasza Grodzkiego oraz Radę Towarzystw Naukowych przy Prezydium PAN. Podczas konferencji poruszono tematy dotyczące historii i funkcjonowania towarzystw naukowych w Polsce oraz problemów towarzystw naukowych w świetle obowiązującego prawa. Ponadto, przedstawiono projekty nowelizacji ustaw regulujących status towarzystw naukowych i przedyskutowano sytuację towarzystw naukowych według ich podziału.





The inaugural issue of Chemistry Europe





100-lecie Naukowego Koła Chemików UAM


Szanowni Państwo!


Jesteś lub byłeś członkiem Naukowego Koła Chemików? Serdecznie zapraszamy do udziału w obchodach Stulecia NKCh UAM!

Garść najważniejszych informacji na temat wydarzenia:

 Data: 13-14 października 2023

 13 października: o godzinie 17 odbędzie się oficjalne otwarcie Stulecia NKCh UAM w Sali Lubrańskiego w Collegium Minus (ul. Wieniawskiego 1)

 14 października: od godziny 9 do wieczora będą trwać obchody Stulecia NKCh UAM na Wydziale Chemii UAM (ul. Uniwersytetu Poznańskiego 😊), które obejmą m.in. sekcję naukową oraz panel wspominkowy.

 Opłata za udział: 50 zł

Dołączcie do nas w tym wyjątkowym jubileuszu i wspólnie uczcijmy sto lat działalności Naukowego Koła Chemików UAM! Do zobaczenia w październiku!

Chemistry Europe Fact Sheet

16 chemical societies, 15 European countries,
over 75,000 chemists.

Family of high-quality scholarly chemistry journals,
covering a very broad range of disciplines.

Journals:
www.chemistry-europe.org

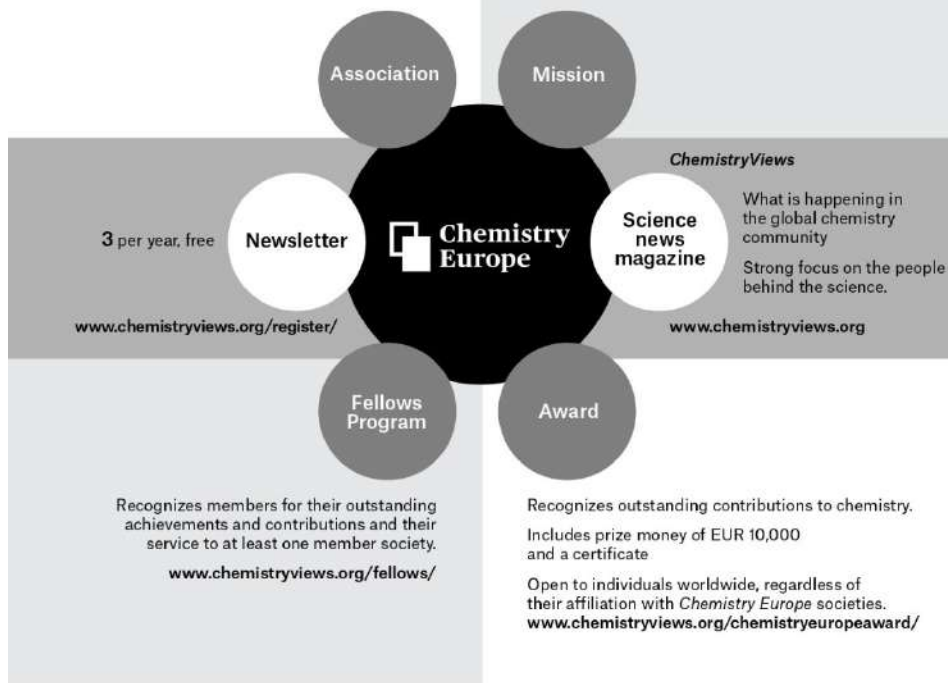
Societies:
[www.chemistryviews.org/
chemistry-europe-member-societies/](http://www.chemistryviews.org/chemistry-europe-member-societies/)

Evaluate, publish, disseminate, and amplify the
scientific excellence of chemistry researchers
from around the globe in high-quality publications.

Supports its members at every stage of their careers
as they strive to solve the challenges that impact
humankind.

Values integrity, openness, diversity, cooperation,
and freedom of thought.

Hub: www.chemistry-europe.org



@ChemEurope

Hub:

www.chemistry-europe.org



[linkedin.com/company/
chemeuropa/](https://www.linkedin.com/company/chemeuropa/)

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne wartościowe materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkowa ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informacje na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.

- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNiSW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamanie i naruszanie zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. stron nadliczbowych tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej- kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”.

Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również za strony drukowane w kolorze (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).

- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.

- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, nie numerujemy działów: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane.

Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych).

- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).

- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.

- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).

- Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:

- tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
- pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
- pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
- spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

- Kolejne strony pracy powinny zawierać:

- notki o autorach pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji),

- obszernie streszczenie pracy w języku angielskim (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz słowa kluczowe – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,

- wykaz stosowanych skrótów – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać

i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI

– selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. Selective Serotonin Reuptake Inhibitor),
– dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.

- Tabele, rysunki, fotografie

Tabele i rysunki powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczotki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.

Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).

Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.

- Piśmiennictwo cytowane

Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.

W przypadku artykułów z czasopism tradycyjnych, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.

[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, 61, 473.

[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, 51, 3.

W przypadku książek najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.

[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.

[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999

W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.

[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-

20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać jeden plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szrotki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkowało czarno-białym wydrukiem wersji papierowej. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przysyłać pocztą elektroniczną na adres: czasopisma@ptchem.pl, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Bogusław BUSZEWSKI: Walter H. Nerst – chemik, innowator, człowiek	817
Marek ORLIK: Nowoczesne spojrzenie na konfiguracje elektronowe i układ okresowy pierwiastków, czyli o efektach relatywistycznych w chemii	833
Sylwia BANACH, Aneta JEZERSKA: Witaminy z grupy B – opis fizykochemicznych oraz bioaktywności z wykorzystaniem przykładowych narzędzie cheminformatycznych ...	873
Marta POLAŃSKA, Paweł RODZIEWICZ: Właściwości czasowo-rozdzielcze słabych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych C-H \cdots F	899
Bogdan SKWARZEC: Polon, jego chemia i tajemnice: 125 rocznica jego odkrycia	921
Justyna PIECHOCKA, Paulina OWCZAREK, Grażyna CHWATKO: Furanokumaryny – naturalne związki organiczne o wielu właściwościach	937
Informacje	951