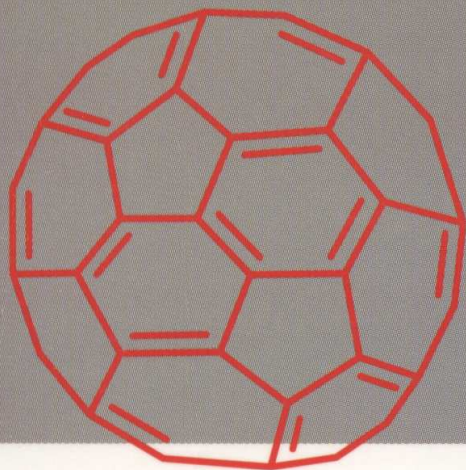


**CHEMIA
i
OCHRONA ŚRODOWISKA**

**CHEMISTRY
and
ENVIRONMENTAL PROTECTION**



VII

PRACE NAUKOWE - SCIENTIFIC ISSUES

pod redakcją
CZESŁAWA PUCHAŁY i WANDY ŚLIWY



**WYŻSZA SZKOŁA PEDAGOGICZNA
CZĘSTOCHOWA 2003**

**PRACE NAUKOWE
SCIENTIFIC ISSUES**

CHEMIA I OCHRONA ŚRODOWISKA

CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

VII

pod redakcją

**Czesława PUCHAŁY
i Wandy ŚLIWY**



WYŻSZA SZKOŁA PEDAGOGICZNA

**CZĘSTOCHOWA
2003**

Recenzenci

Lesław BADURA, Ryszard GMOCH, Eugeniusz GURGUL, Krystyna KABZIŃSKA,
Romuald PIOSIK, Janina UJMA, Walter WOJCIECHOWSKI, Włodzimierz WÓJCIK,
Józef ZBROSZCZYK

Redaktor

Przemysław LASOTA

Redakcja naukowa
Czesław PUCHAŁA
Wanda ŚLIWA

Skład i łamanie komputerowe
Daria PAŁECZ



Projekt graficzny okładki
Anna BORCZ
Tomasz ZIELONKA

BG WSP



262713

© Copyright by Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie

ISBN 83 – 7098 – 835 – 0

Wydawnictwo Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie
42-200 Częstochowa , ul. Waszyngtona 4/8
tel. (0 34) 37 84 329, 37 84 327; fax (0-34) 37 84 319
e-mail: wydawnictwo@wsp.czyst.pl

SPIS TREŚCI

II INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELECTED PROBLEMS OF CHEMISTRY OF ACYCLIC AND CYCLIC HETEROORGANIC COMPOUNDS	5
I INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELECTED PROBLEMS OF CHEMISTRY OF ACYCLIC AND CYCLIC HETEROORGANIC COMPOUNDS	6
Carl Th. Pedersen Heterocumulenes and thioketenes from 1,2-dithiole derivatives by flash vacuum pyrolysis	7
Piotr Kielbasiński*, Marian Mikolajczyk Application of hydrolytic enzymes in the synthesis of chiral heteroorganic compounds	21
Jacek Skarżewski Sequential stereoselective oxidations: simple routes to enantiomeric γ -hydroxysulfoxides	39
Barbara Dondela, Wanda Śliwa* Quaternary salts of azaaromatics as biological agents and as components of supramolecular systems	47
Grażyna Matusiak Solvent-free microwave assisted Cannizzaro reactions	59
Jerzy Peszke, Lidia Chrzastek, Wanda Śliwa* UV spectroscopy study of nitrodiazaphenanthrenes and their homologues by AMI CI method.....	63
Barbara Dondela, Marian Mielniczak, Wanda Śliwa* Analysis of ^{13}C NMR spectra of methylbenzonaphthyridines, benzonaphthyridinium quaternary salts and alkylbenzonaphthyridones	75
Ewa Różycka-Sokolowska, Małgorzata Szyrej, Joanna Kończyk, Agnieszka Balińska, Bernard Marciniak* Nucleation behaviour of the growth solutions of fluoranthene in 1,2-dichloroethane	85

Józef Markowski Życie i działalność naukowa Wojciecha Świątosławskiego – wybitnego polskiego fizykochemika (1881-1968)	99
Karel Kolář*, Karel Myška, Ivan Holý Zastosowanie modeli cząsteczek w kształceniu nauczycieli chemii	111
Czesław Puchala Problematyka środowiska w kształceniu chemicznym.....	117
Lidia Chrząstek*, Barbara Dondela Kosmetyki pielęgnacyjno-zachowawcze na bazie związków organicznych	125
Marian Mielniczak Charakterystyka narkotyków w aspekcie chemicznym i toksykologicznym.....	137
Elena Neverova-Dziopak*, Anna Wajda Analiza stanu troficzności rzeki Warty w obszarze Częstochowy.....	153
Aleksandra Smylla*, Katarzyna Karpińska, Magdalena Bawor Zmiany liczebności bakterii mezofilnych w trakcie oczyszczania ścieków.....	159

* = autor do korespondencji

**II INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON SELECTED PROBLEMS OF CHEMISTRY
OF ACYCLIC AND CYCLIC HETEROORGANIC COMPOUNDS**

organised by Institute of Chemistry and Environmental Protection, Pedagogical University of Częstochowa was held on 21 November 2002.

Organising Committee

prof. dr hab. Wanda ŚLIWA, *Pedagogical University of Częstochowa*
prof. dr hab. Józef DRABOWICZ, *Polish Chemical Society*
dr hab. Jacek J. KOZIOL, associate prof., *Pedagogical University of Częstochowa*
dr Wojciech CIESIELSKI, *Pedagogical University of Częstochowa*
dr Tomasz GIREK, *Pedagogical University of Częstochowa*

Program

Carl Th. Pedersen

USD Odense University, Odense M, DENMARK

HETEROCUMULENES AND THIOKETENES FROM 1,2-DITHIOLE
DERIVATIVES BY FLASH VACUUM PYROLYSIS (see page 7)

Piotr Kielbasiński, Marian Mikołajczyk

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Łódź

APPLICATION OF HYDROLYTIC ENZYMES IN THE SYNTHESIS OF CHIRAL
HETEROORGANIC COMPOUNDS (see page 21)

Jacek Skarżewski

Wrocław University of Technology, Wrocław

SEQUENTIAL STEREOSELECTIVE OXIDATIONS: SIMPLE ROUTES TO
ENANTIOMERIC γ -HYDROXSULFOXIDES (see page 39)

Annie-Claude Gaumont

Université de Caen, FRANCE

REGIO- AND STEREO-CONTROLLED SYNTHESIS OF NEW BUILDING
BLOCKS FOR PHOSPHORUS-CONTAINING LIGANDS FORMATION

Barbara Bachowska,

Pedagogical University of Częstochowa

STUDIES IN BENZONAPHTHYRIDINES: REACTIVITY AND APPLICATIONS

**I INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON SELECTED PROBLEMS OF CHEMISTRY
OF ACYCLIC AND CYCLIC HETEROORGANIC COMPOUNDS**

organised by Institute of Chemistry and Environmental Protection, Pedagogical University of Częstochowa was held on 28 June 2001.

Program

T. Kawashima

The University of Tokyo, JAPAN

CHEMISTRY OF HETERACYCLOBUTANES CONTAINING HIGHLY
COORDINATE MAIN GROUP ELEMENTS

D. Chevrie, C. Guérin, S. Gouault, T. Lequeux, J.C. Pommelet

Université de Caen, FRANCE

FLUORO-SULFIDES: VERSATILE REAGENTS FOR THE SYNTHESIS OF
FLUORINATED BUILDING BLOCKS

A. Skowrońska, E. Krawczyk, K. Owsianik

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Łódź

NEW CHEMISTRY OF 2-ALKENYL PHOSPHATES

S. Masson, C. Mauger, M. Vazeux, J. Drabowicz, W. Midura, M. Mikolajczyk

*Université de Caen, FRANCE and Polish Centre of Molecular and Macromole-
cular Studies, Polish Academy of Sciences, Łódź*

SYNTHESIS AND REACTIVITY STUDIES OF ORTHO-THIOFUNCTIONALISED
AROMATIC PHOSPHONATES AND PHOSPHONAMIDES

T. Girek

Pedagogical University of Częstochowa

SYNTHESIS AND MOLECULAR RECOGNITION STUDY OF MONOMODIFIED
 β -CYCLODEXTRIN WITH PYRIDINE DERIVATIVES

Carl Th. Pedersen

*Department of Chemistry, USD Odense University, DK-5230 Odense M,
Denmark*

e-mail: cthp@chem.sdu.dk

HETEROCUMULENES AND THIOKETENES FROM 1,2-DITHIOLE DERIVATIVES BY FLASH VACUUM PYROLYSIS

Abstract: In the paper the formation of heterocumulenes and thioketenes in the flash vacuum pyrolysis (FVP) process of 1,2-dithiole derivatives is presented. The pyrolysis was investigated using 1,2-dithiole-3-thiones, *N*-substituted 3,6-dihydrodithiolimines and 1,6-dioxathiapentalenes.

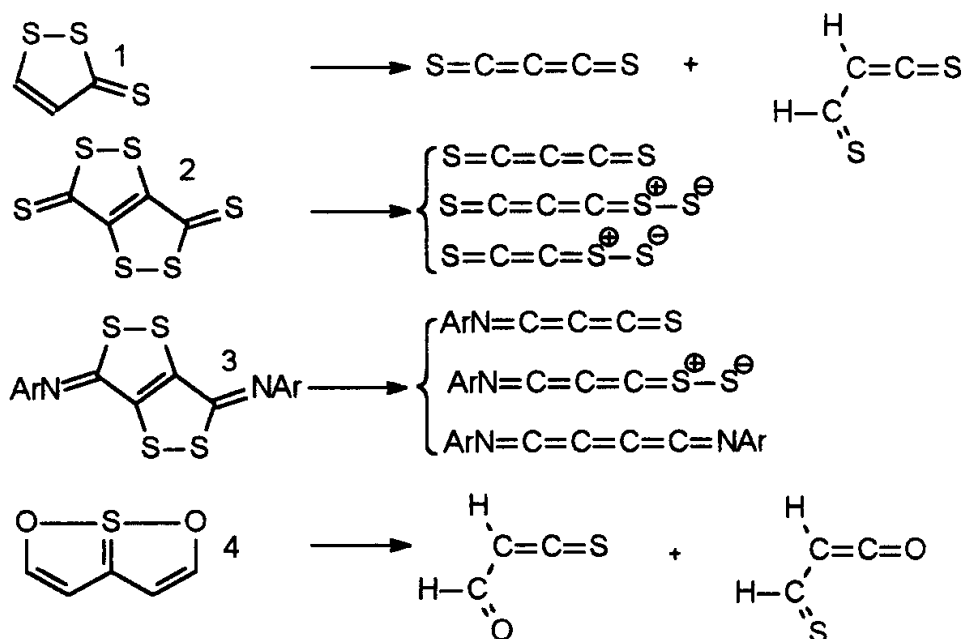
Introduction

Heterocumulenes of the types $X=C(C)_nC=Y$ where *X* and *Y* can be O,S or NR or even a lone pair have for a long period attracted much interest from a theoretical point of view but also because they are observed by astrophysicists in the interstellar space. We have studied the pyrolysis of different 1,2-dithiole derivatives by means of FVP combined with matrix isolation spectroscopy and online MS experiments and observed the formation of such heterocumulenes and thioketenes.

We have shown that 1,2-dithiole-3-thiones (1), in particular such which are substituted with alkylthiosubstituents give rise to $S=C=C=C=S$ when pyrolysed in the temperature range 500-1000 °C. The "double" 1,2-dithiole-3-thione (2) affords C_3S_2 and also compounds with an extra sulfur atom formulated as *S*-sulfides.

The bis-aryliminocompounds (3) lead to monoiminoheterocumulenes and to bis-aryliminoheterocumulenes with four carbon atoms.

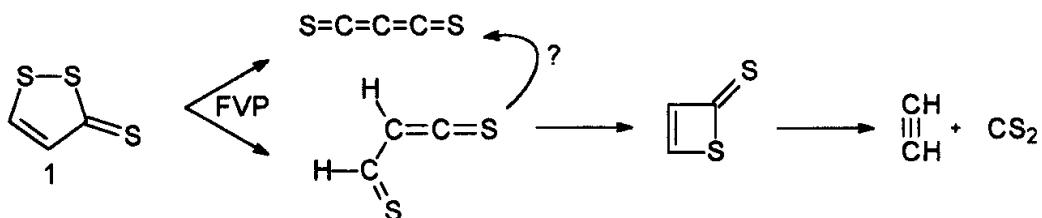
1,6-Dioxa-6aλ⁴-thiapentalene (4) gives upon pyrolysis initially acylthioketenes which isomerise to thioacylketenes (Scheme 1).



Scheme 1

1,2-Dithiole-3-thiones and -3-ones

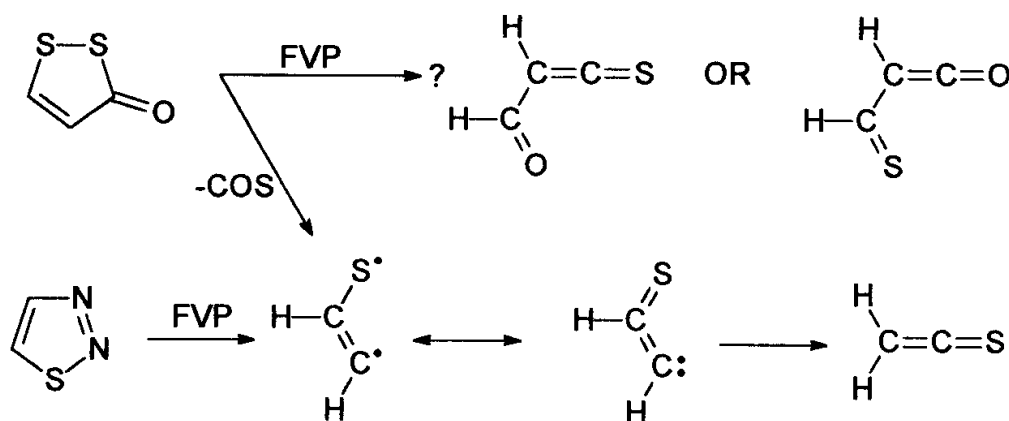
FVP of 1,2-dithiole-3-thiones (**1**) in the range 500-1000 °C gave rise to thioacylthioketenes, alkynes, carbon disulfide and carbon subsulfide¹ (Scheme 2). This was observed by IR-matrix isolation spectroscopy and online MS.



Scheme 2

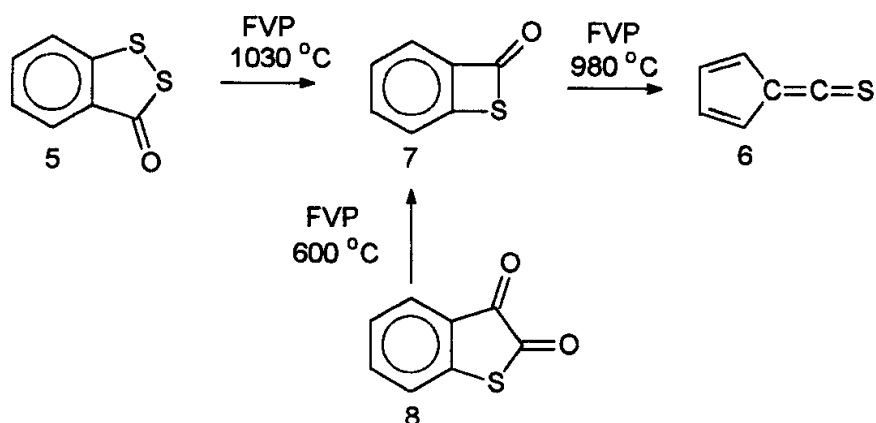
There is no evidence whether carbon subsulfide is formed from the thioformylthioketene or directly from compound **1**. As no satisfactory synthetic methods for synthesis of carbon subsulfide are known² it was of interest to study the pyrolysis of **1** as a preparative method. It was shown that the introduction of methylthio groups in the 1,2-dithiole nucleus augmented the yield of C_3S_2 ³. However, even with methylthio substituted compounds the yield of C_3S_2 was rather low⁴.

The pyrolysis of the analogous 1,2-dithiol-3-ones could be expected to result in the formation of either acylthioketenes or thioacylketenes. However, FVP of such compounds gave simple thioketenes instead⁵. These could also be formed by pyrolysis of 1,2,3-thiadiazoles (Scheme 3).



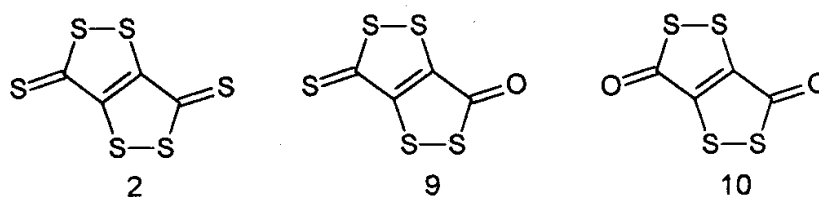
Scheme 3

The benzocondensed 1,2-dithiole-3-thione (5) was thermally very stable but pyrolysed at 1030 °C gave the ring contracted thioketene (6). This could proceed *via* the thietanone (7). Due to the high pyrolysis temperature we were, however, not able to observe the thietanone. If another precursor (8) which pyrolysed at a lower temperature (600 °C) was used, the benzocondensed thietanone could be observed at 600 °C. By loss of CO (8) gives the same thioketene (6) as the 1,2-benzodithiol-3-one (5) (Scheme 4).



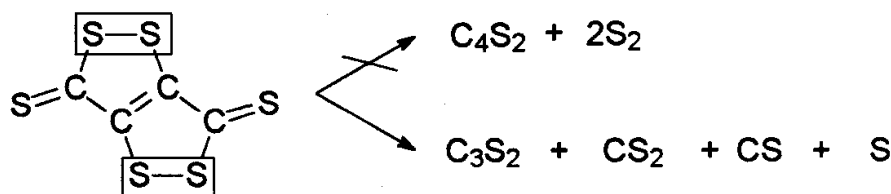
Scheme 4

3,6-Dihydro[1,2]dithiolo[4,3-c][1,2]dithiole-3,6-dithione and oxygen analogues (Scheme 5).



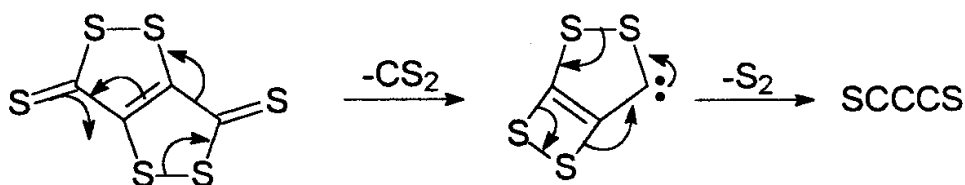
Scheme 5

Compound **2** has the perfect backbone to give C_4S_2 after loss of $2S_2$ (Scheme 6).



Scheme 6

However, in this case it was also observed that the predominant fragmentation products from (**2**) were C_3S_2 and CS_2 ⁶. This may be due to the general instability of heterocumulenes with an even number of carbon atoms⁷. The formation of carbon subsulfide can be explained in the following way (Scheme 7).



Scheme 7

The Ar-matrix IR spectrum of the pyrolysis products from (**2**) is shown in Fig. 1.

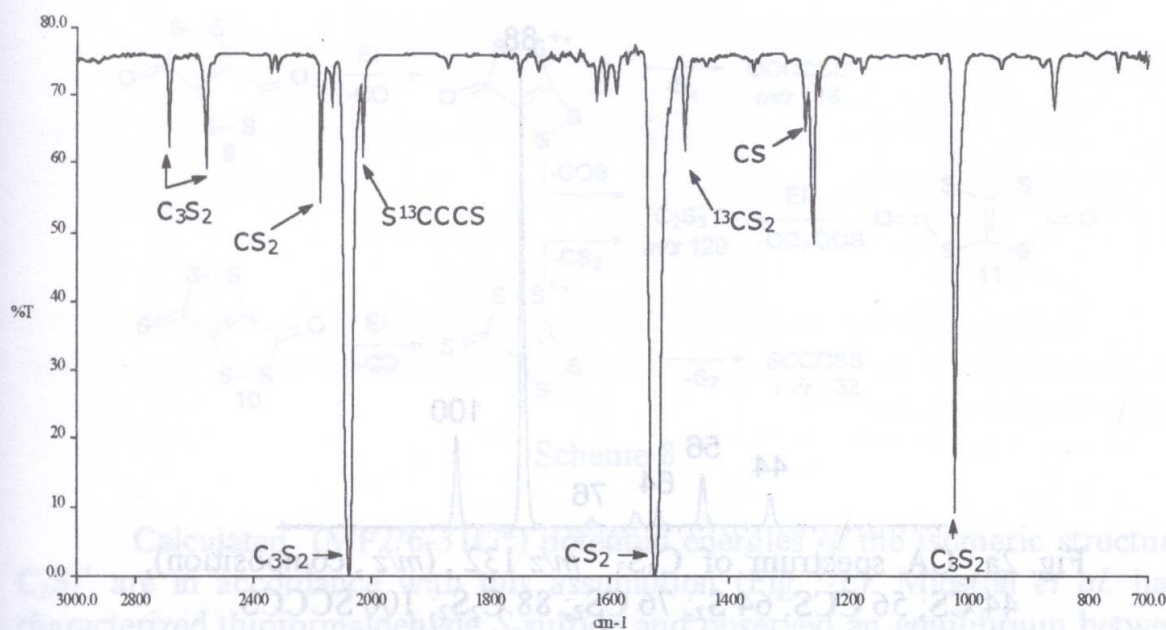


Fig. 1 IR spectrum of pyrolysate (10K, argon matrix) of compound 2 at 1000 °C.

Dissociative ionization of (2) and (9) generated radical cations $C_3S_3^+$ and $C_3S_2O^+$. The Collision Activation (CA) spectra of these ions are shown in Figs 2a, b.

The CA spectrum of $C_3S_3^+$ (Fig. 2a) is in accordance with a SCCCSS connectivity and not the isomeric C-sulfide structure SCCCS₂. This was further confirmed by ion molecule reactions with NO giving rise to ONS⁺ ions.⁶ Analogous oxygen ions $C_3S_2O^+$ (Fig. 2b) formed from the mixed oxygen-sulfur compound (10). Attempts to observe compounds of this type by FVP were without success, this is also in accordance with the negative results from Neutralisation-Reionisation Mass Spectrometry (NRMS) which did not show a recovery signal of the m/z 132 ions. This demonstrates the instability of the neutral molecule.

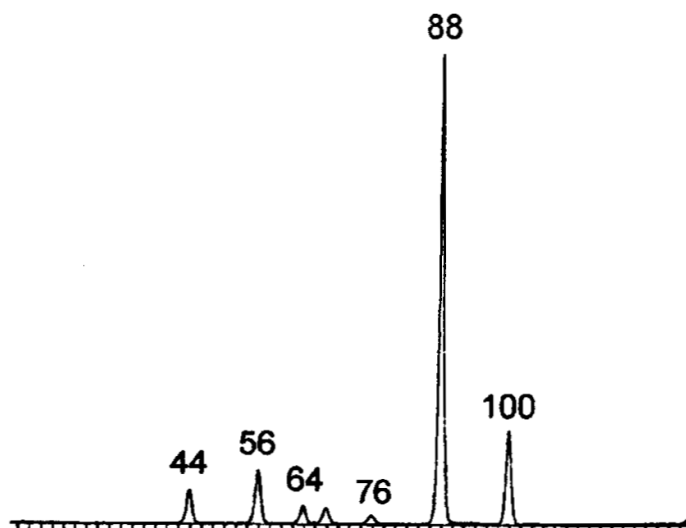


Fig. 2a. CA spectrum of $C_3S_3^+$ m/z 132, (m/z , composition),
44 CS; 56 CCS; 64 S_2 ; 76 CS_2 ; 88 C_2S_2 ; 100 SCCCS.

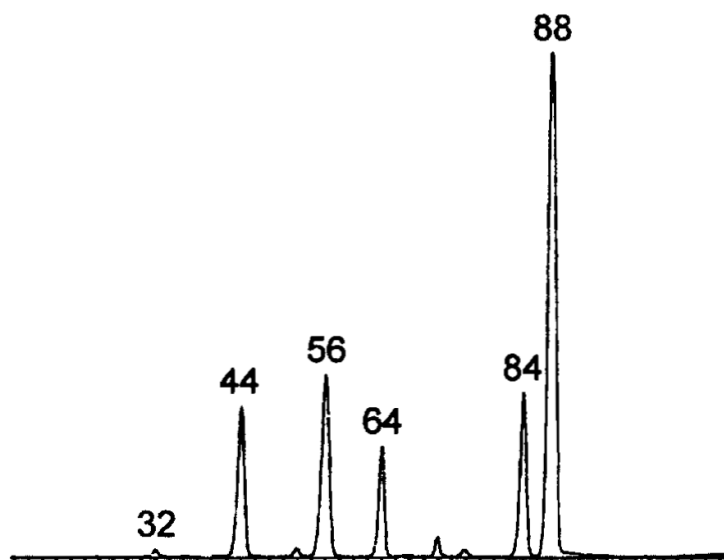
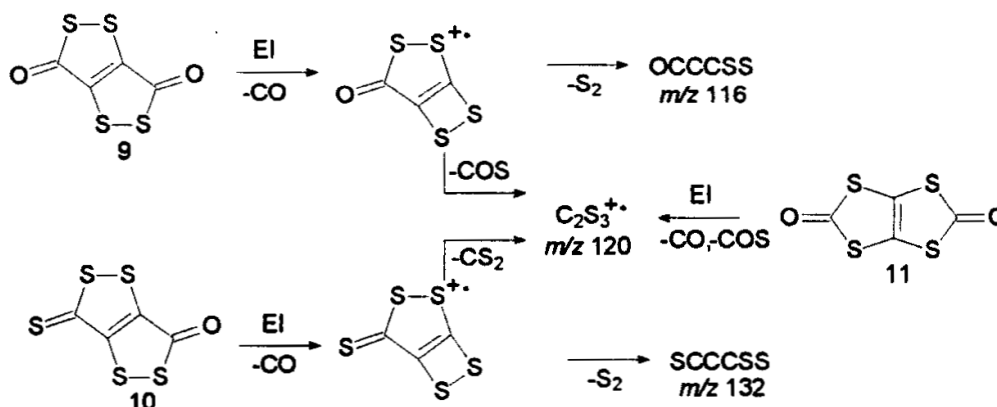


Fig. 2b. CA spectrum of $C_3S_2O^+$ m/z 116, (m/z , composition),
32 S; 44 CS; 56 CCS; 64 S_2 ; 84 OCCCS; 88 C_2S_2 .

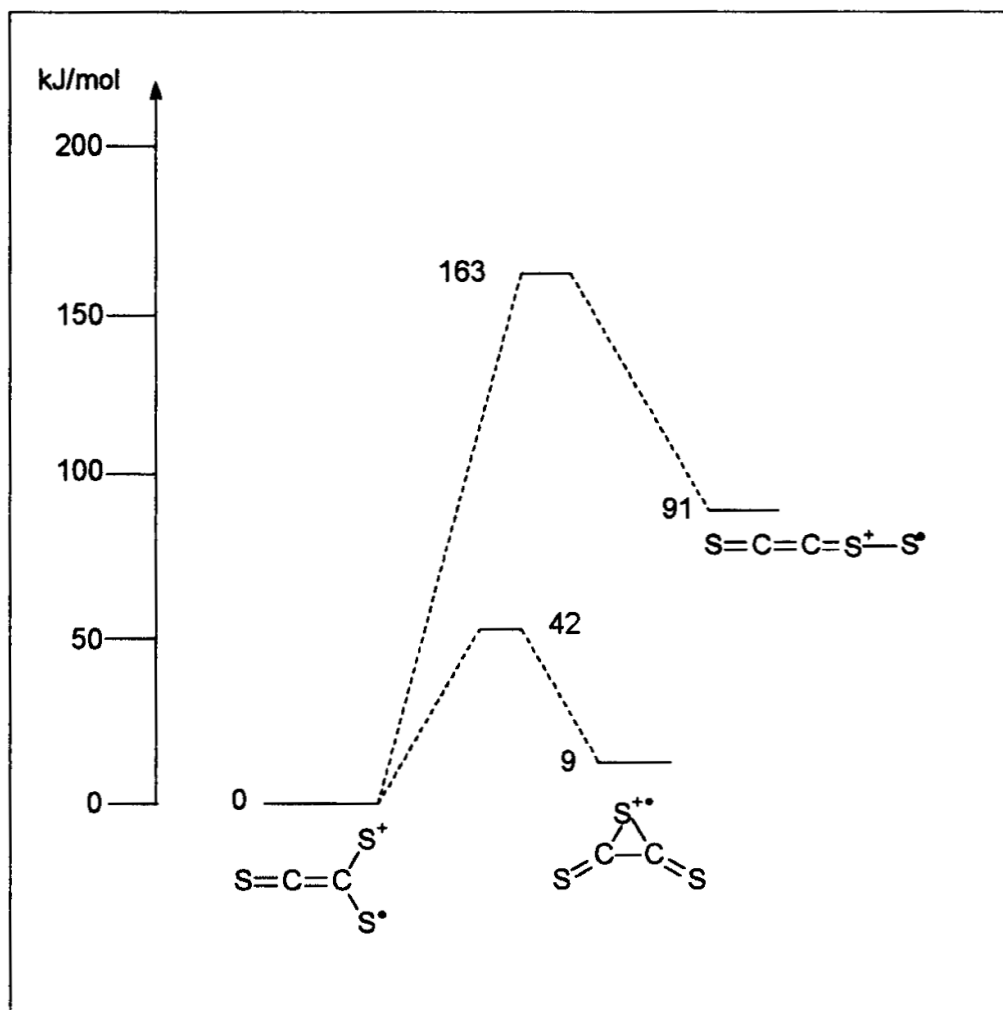
Dissociative ionization of 3,6-dihydro[1,2]dithiolo[4,3-*c*][1,2]dithiole-3,6-dithione also gave rise to ions $C_2S_3^+$ ⁸. The structure of these ions could, however, not effectively be characterized by CA and NRMS-spectroscopy.

If the CA spectra of the m/z 120 ions derived from the three precursors (9), (10) and (11) were recorded it was observed that the three CA spectra were different. Due to the geometry of the precursors the ions derived from (9) most probably have the connectivity SCCSS, those derived from (11) the connectivity $SCCS_2$, and those from (10) are a mixture of the two (Scheme 8). Ion-molecule reactions (in particular with nitric oxide) could readily differentiate between the *C*-sulfide ethenedithione ion $SCCS_2^+$ and the *S*-sulfide ethenedithione ion $SCCSS^+$.

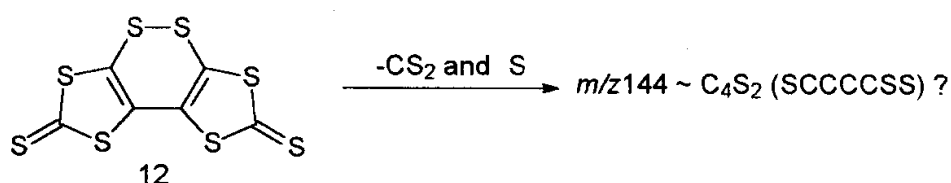


Scheme 8

Calculated (MP2/6-31G*) potential energies of the isomeric structures $C_2S_3^+$ are in accordance with this assumption (Fig. 2c). Mlostoń *et al.* have characterized thioformaldehyde *S*-sulfide and observed an equilibrium between the open form and a dithiirane⁹. In our case such dithiiranes seem not to be present.

Fig. 2c. Selected points on the potential energy surface of $C_2S_3^+$ species^{8,10}.

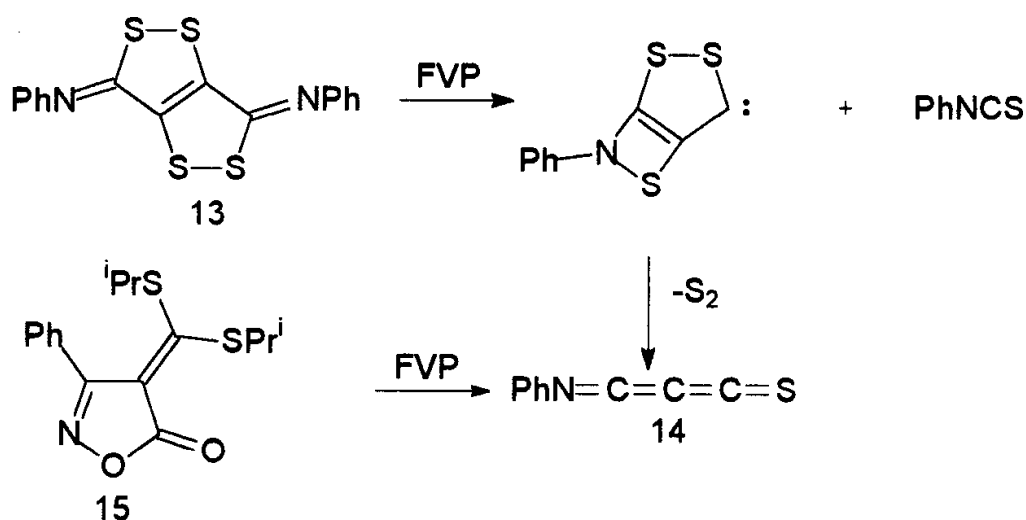
We have also studied more complex systems such as (12).



In this case we have observed ions corresponding to the composition C_4S_3 . Ion-molecule reactions with nitric oxide suggest these ions to be a mixture of the isomeric species¹⁰.

N-Substituted 3,6-dihydro[1,2]dithiolo[4,3-*c*][1,2]dithiolimines

In the same way as 3,6-dihydro[1,2]dithiolo[4,3-*c*][1,2]dithiole-3,6-dithione (2) has a perfect backbone to give C_4S_4 , the *N*-substituted 3,6-dihydro[1,2]dithiolo[4,3-*c*][1,2]dithiolimines (13) should by loss of 2S_2 give rise to $\text{RN}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{NR}$. However, as seen below, the pyrolysis resulted in a three carbon compound (14)¹¹ (Scheme 9).



Scheme 9

The IR spectrum of the pyrolysis products from 13 is shown in Fig. 3.

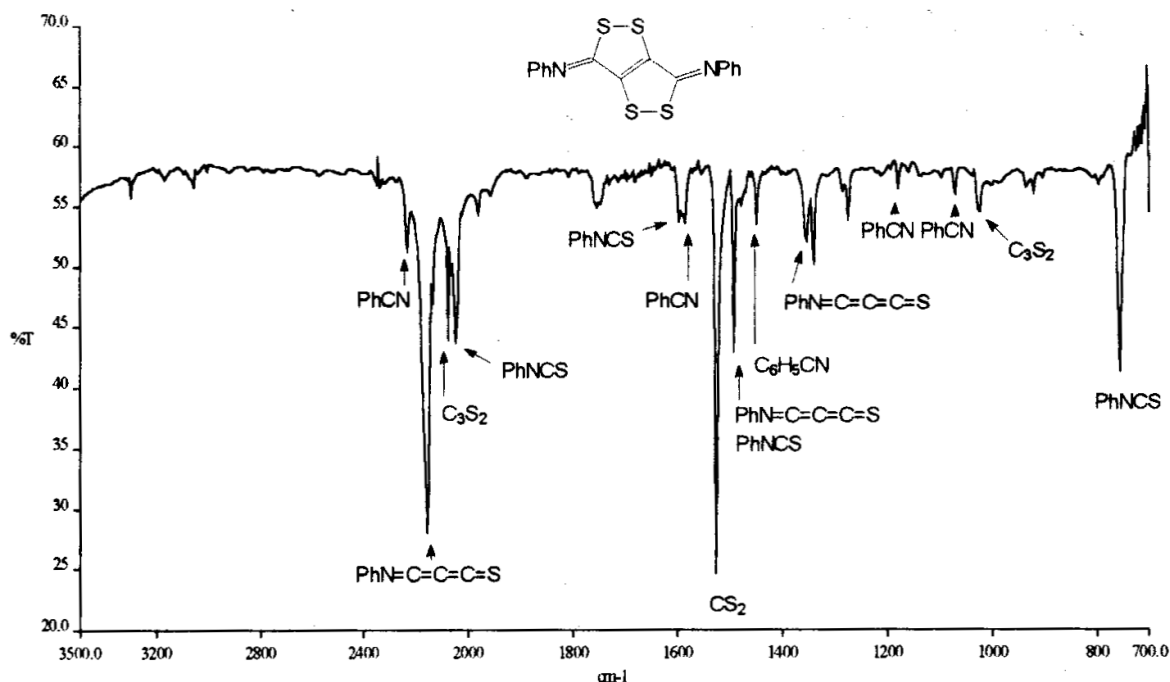
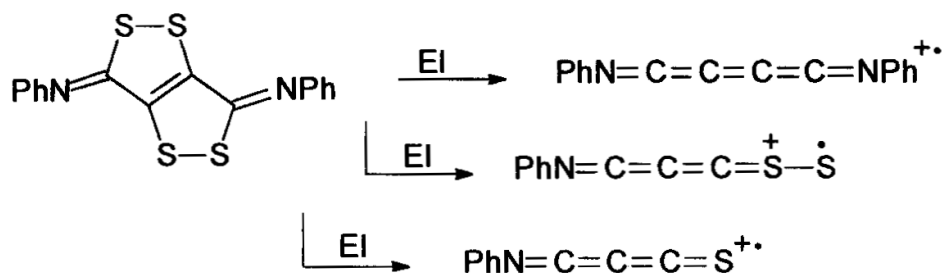


Fig.3. IR spectrum of the pyrolysate(10K, argon matrix) of compound 13 at 1000 °C.

$\text{PhN}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$ can be formed from another precursor (15)¹² and is known to have its strongest absorption band at 2159 cm^{-1} .

Dissociative electron ionization of (13) resulted in formation of the cations shown below¹¹ (Scheme 10).



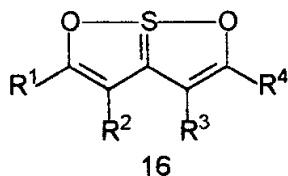
Scheme 10

The m/z 230 ion could be neutralized and reionized even though the recovery signal due to $\text{PhN}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ has a low intensity showing the low stability of the neutral molecule; this is in accordance with the observation that it is not present under FVP conditions.

Similar results were obtained from the monoimino compound. In an attempt to synthesize an aliphatic compound of the same type as (13) the *N*-*tert*-butyl compound was pyrolysed. This process resulted, however, in loss of the *tert*-butyl group as isobutene and formation of C_3S_2 .

1,6-Dioxa-6aλ⁴-thiapentalenes

Acylthioketenes could not be isolated from the pyrolysis of 1,2-dithiol-3-ones⁵, however, they resulted from the FVP of 1,6-dioxa-6aλ⁴-thiapentalenes 16¹³.



As shown in Scheme 11 these compounds can fragment in several ways giving rise to a complex mixture of compounds. It was, however, possible by combination of matrix IR spectroscopy and mass spectrometry to solve this problem (Fig 4).

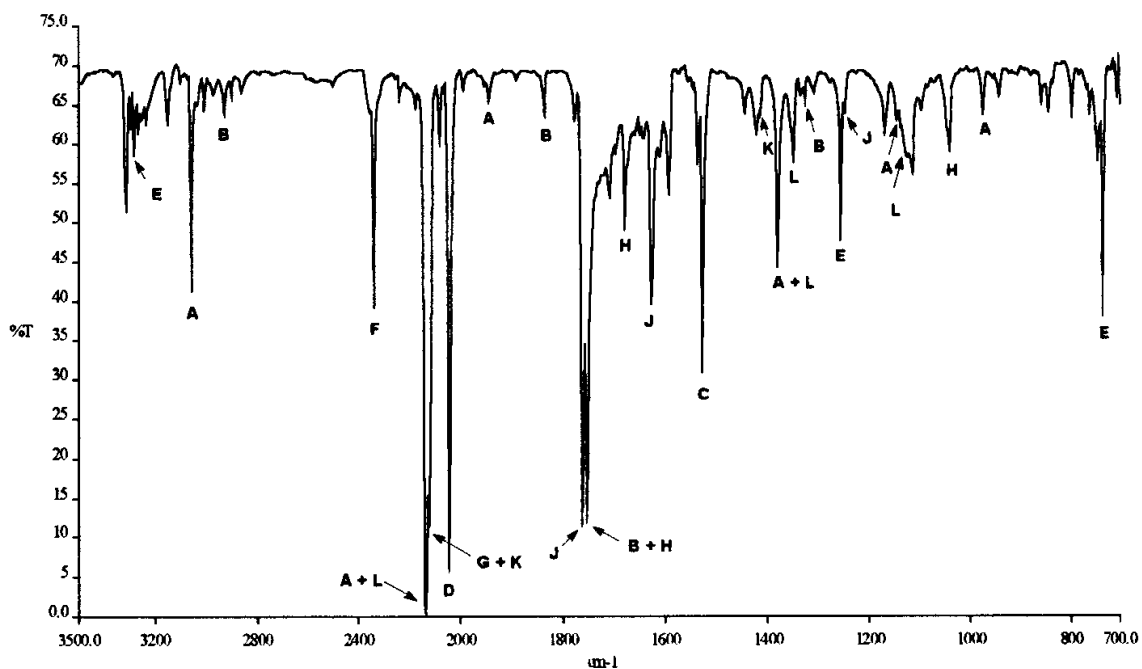
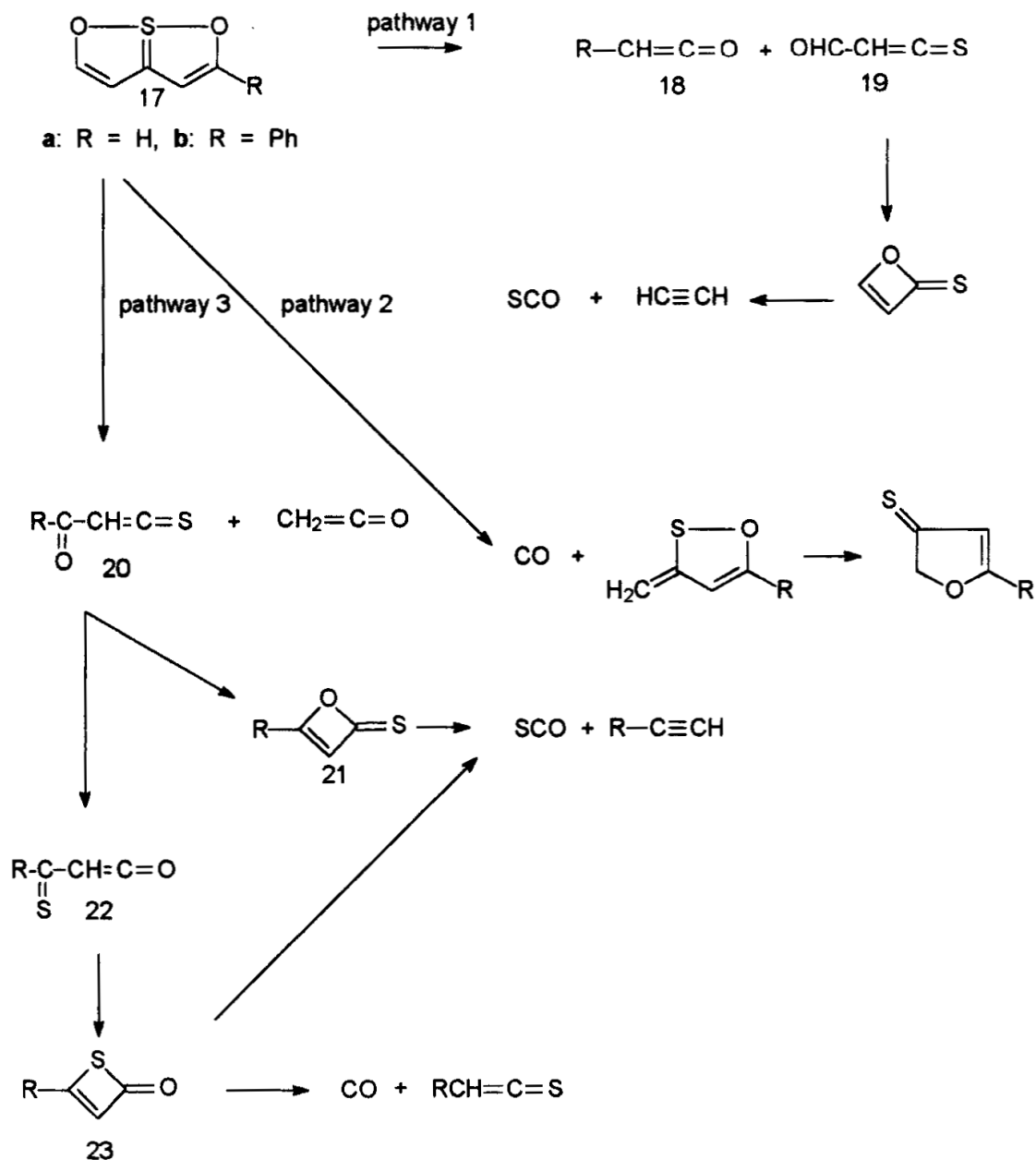
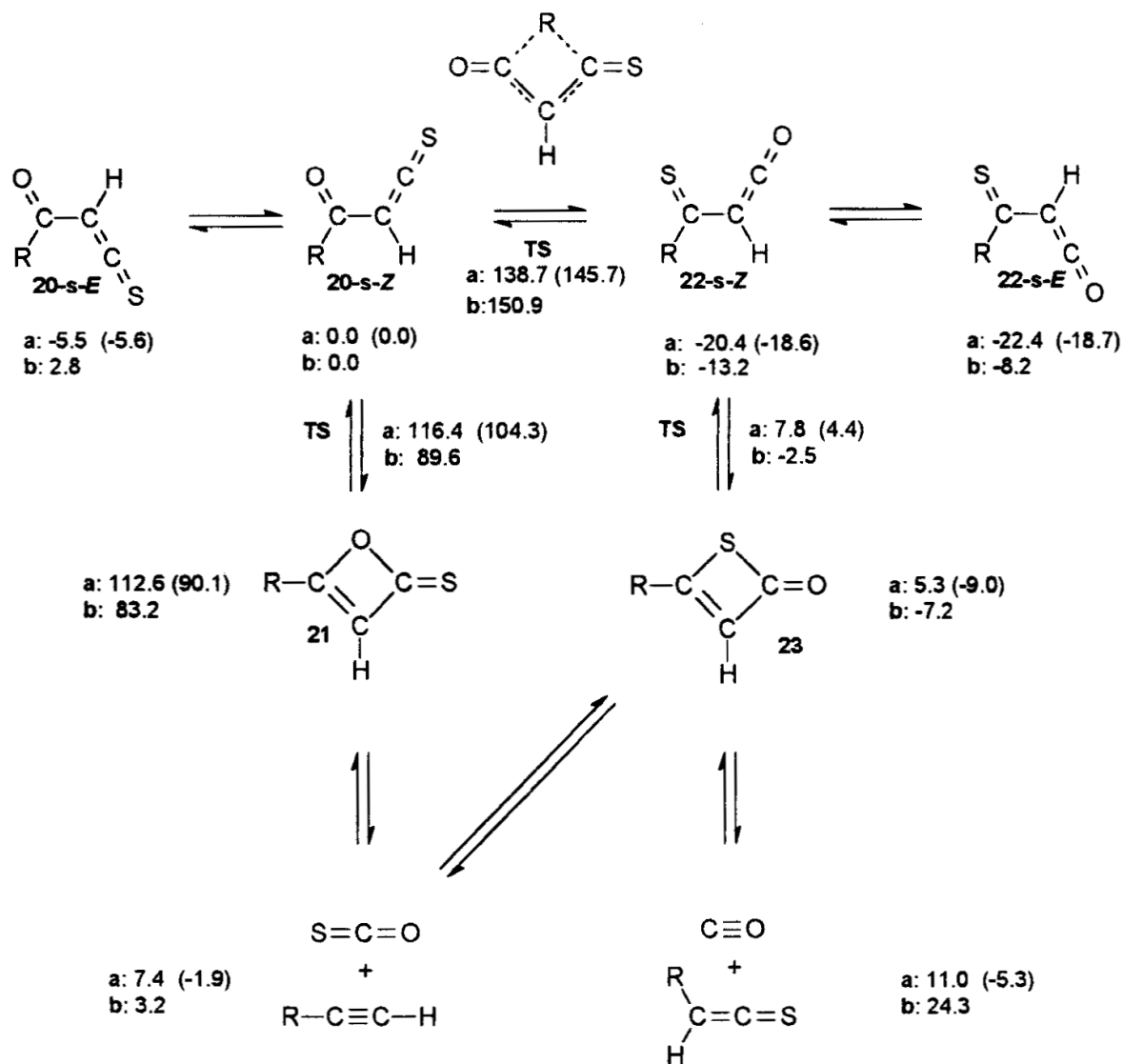


Fig.4. IR spectrum of pyrolysate (10K, argon matrix) of compound 4 at 1000 °C. A: CH₂=C=O, B: CH₂=C=S, C: CS₂, D: COS, E: acetylene, F: CO₂, G: CO, H: CHO-CH=C=S (*s-E*), J: CHS-CH=C=O (*s-Z*), K: CHS-CH=C=O (*s-E*), L: CHS-CH=C=O (*s-Z*).



Scheme 11

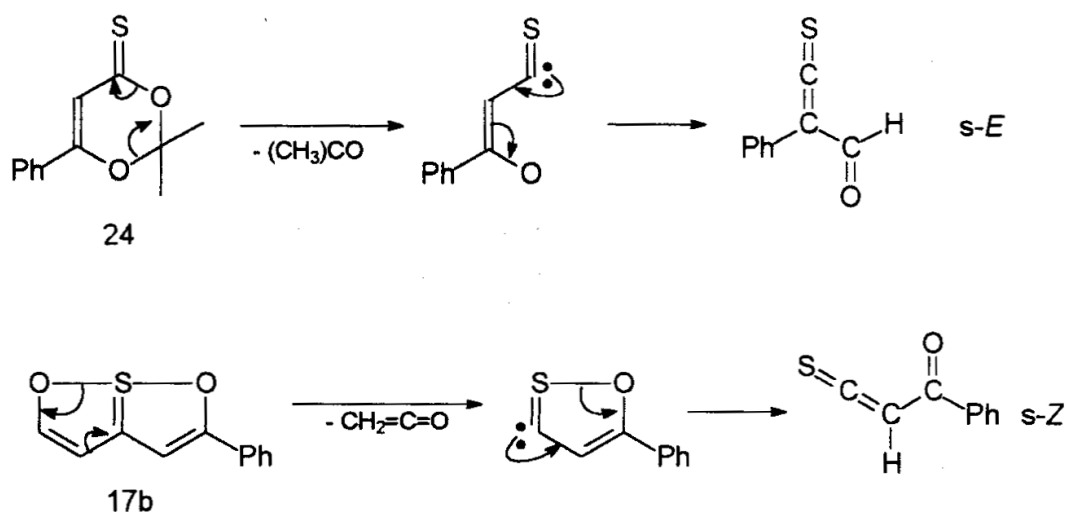
The identification of the pyrolysis products was further complicated by the fact that the different rotamers were observed in the argon matrix. The calculated energy of the different rotamers and the transition energies for the different equilibria are shown in Scheme 12.



Scheme 12

The IR bands observed for benzoylthioacetone (**20b**) are slightly different from those observed by Wentrup¹³. The bands we have observed are in accordance with the *s-Z*-form of benzoylthioacetone whereas the bands observed by Wentrup from another precursor (**24**) are in accordance with the *s-E*-form. This is in agreement with the geometrical structure of the two precursors.

Loss of ketene from 2-phenyl-1,6-dioxo-6aλ⁴-thiapentalene (**17b**) via a concerted process should, due to the cyclic structure of this precursor, lead preferentially to the *s-Z* conformation. This conformer is then frozen in the argon matrix before it can equilibrate to the more stable *s-E* conformer formed from Wentrup's precursor (Scheme 13).



Scheme 13

REFERENCES

1. C. O. Kappe, C.Th. Pedersen, J.-M. Catel Y. Mollier, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 351
2. W. Stadlbauer, Th. Kappe, *Sulfur Reports* 1999, **21**, 423
3. C.Th. Pedersen, *Tetrahedron Letters* 1996, **37**, 4805
4. C.Th. Pedersen, R.H de Rossi, M.L. Aimar, *Sulfur Letters*, 1998, **21**, 139
5. T. Jorgensen, C.Th. Pedersen, R. Flammang, C. Wentrup, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 173
6. C.Th. Pedersen, R. Flammang, P. Gerbaux, E. Fanghänel, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 1403
7. R. Janoschek, *Sulfur Reports* 1999, **21**, 373
8. P. Gerbaux, R. Flammang, C.Th. Pedersen, M.W. Wong, *J. Phys. Chem.* 1999, **103A**, 3666
9. G. Mlostoń, J. Romanski, H.P. Reisenauer, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 393
10. P. Gerbaux, *Thesis*, University of Mons-Hainaut, Belgium 1999
11. C.Th. Pedersen, E. Fanghänel, R. Flammang, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 356
12. C.O. Kappe, D. Kvaskoff, D.W.J. Moloney, R. Flammang, C. Wentrup, *J.Org. Chem.* 2001, **66**, 1827
13. J.R. Ammann, R. Flammang, M.W. Wong and C. Wentrup, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 2706.

Carl Th. Pedersen

**Powstawanie heterokumulenów i tioketenów
w procesie próżniowej pirolizy błyskowej
pochodnych 1,2-ditiolowych**

Streszczenie: W artykule przedstawiono powstawanie heterokumulenów i tioketenów w procesie pirolizy 1,2-ditiolowych pochodnych. Pirolizę prowadzono stosując 1,2-ditiolo-3-tiony, *N*-podstawione 3,6-dihydroditiol-iminy i 1,6-dioksatiapentaleny.



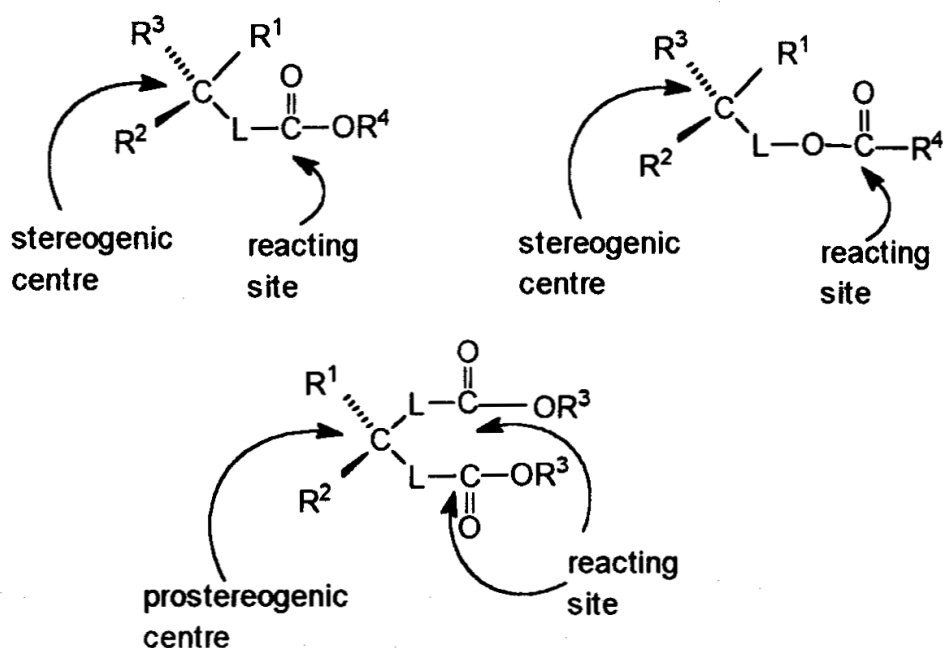
Piotr Kielbasiński*, Marian Mikołajczyk

*Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112
e-mail: piokiel@bilbo.cbmm.lodz.pl*

APPLICATION OF HYDROLYTIC ENZYMES IN THE SYNTHESIS OF CHIRAL HETEROORGANIC COMPOUNDS

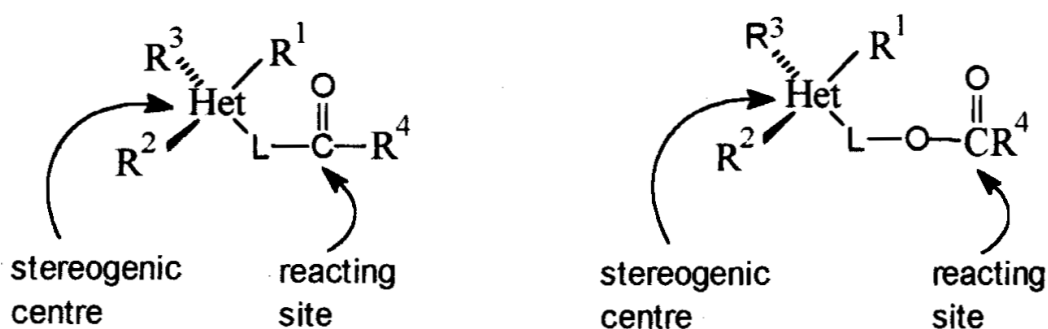
Abstract: Commonly available hydrolytic enzymes are capable of recognizing heteroatom stereogenic centres. A review of the application of these enzymes in the preparation of optically active sulfur and phosphorus compounds, based on the results from the authors' Laboratory, is presented.

The application of enzymes, which are proteins created by Nature to catalyze chemical reactions occurring in living organisms, for the transformation of unnatural organic compounds, has recently become a powerful synthetic methodology^{1,2}. This is due to the salient feature of enzymes which, being very specific in their natural functions, can also be used *in vitro* and accept a wide range of man-made substrates. As enzymes are intrinsically chiral, they have been widely used in the synthesis of optically active molecules, both from racemic and prochiral substrates. This is particularly true for ester hydrolases, such as esterases and lipases, since a lot of them combine a high reaction stereoselectivity with a broad substrate tolerance. Scheme 1 shows the most common approach utilizing hydrolytic enzymes. The stereogenic or prostereogenic centre is here recognized and stereoselectively bound in the enzyme active site, but is not directly involved in the chemical transformation (formation or cleavage of the ester bond), which takes place at a remote reacting site. The stereogenic centre may be located either in the acid or in the alcohol part of the ester moiety.



SCHEME 1

The above scheme shows the situation in which the stereogenic or prostereogenic centres are located on a carbon atom. However, the same approach can be applied to heteroorganic substrates, the only difference being the fact that a heteroatom and not carbon will be the stereogenic centre (Scheme 2). It is worth noting that this approach to the synthesis of optically active heteroorganic compounds envisages the use of the same common hydrolytic enzymes which catalyze the formation or cleavage of the ester moiety.



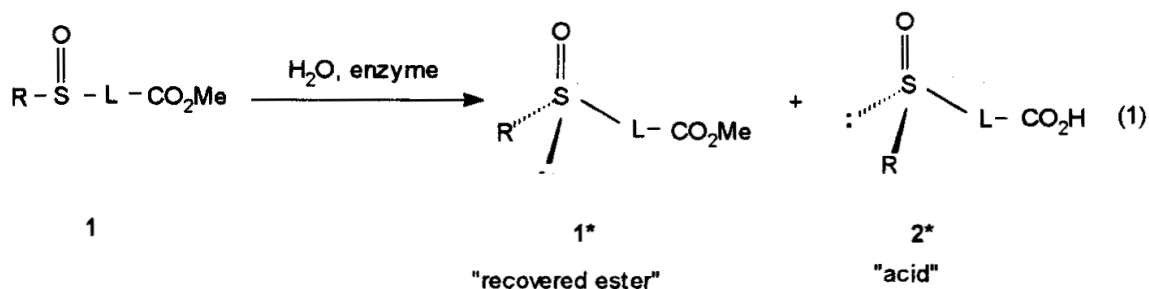
Het = P, S, Si, Ge

SCHEME 2

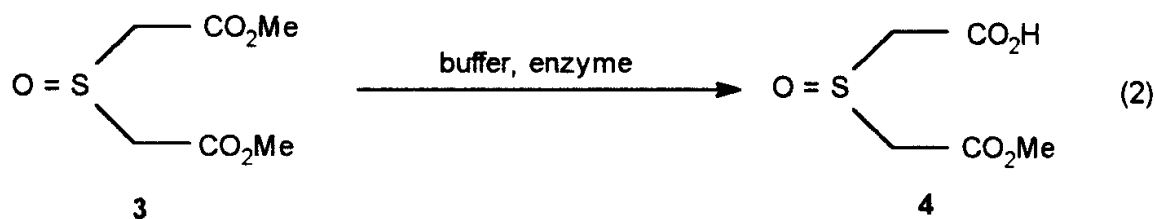
As a continuation of our interest in the synthesis and transformation of optically active sulfur and phosphorus derivatives, we undertook investigations on the possibility of using enzymes for these purposes, utilizing the methodology depicted above. In this context, it should be emphasized that optically active sulfur and phosphorus compounds play an important role in asymmetric and stereoselective synthesis. Of particular importance are chiral sulfoxides³ and related derivatives used in transmitting chirality from sulfur to other centres, and phosphine oxides⁴ which are precursors of chiral phosphines, serving mainly as chiral ligands in homogeneous catalysis. The aim of the present paper is to summarize the results obtained in our laboratory. Some earlier papers of ours as well as of other authors will be discussed only briefly, as they were exhaustively presented elsewhere⁵.

Synthesis of optically active sulfoxides

The enzymatic approach to the synthesis of chiral sulfoxides was a subject of several accounts. It was based on the enzyme-promoted hydrolysis of racemic sulfinylcarboxylates performed under kinetic resolution conditions and gave products in good yields and with high ee (Eq. 1)^{5,6}.

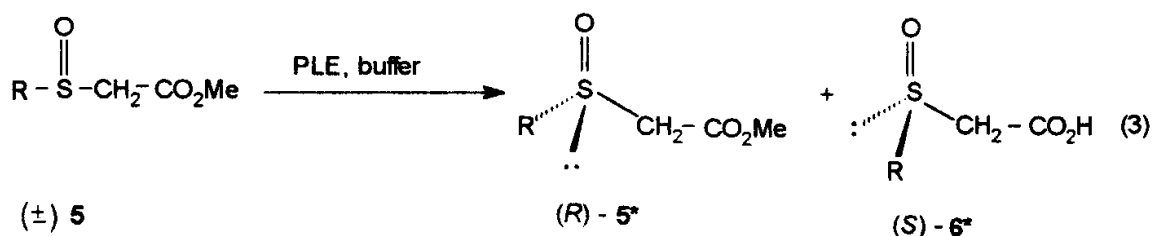


To avoid the disadvantages connected with a kinetic resolution of racemic mixtures (e.g. a theoretical yield of 50% and sometimes the loss of one of the enantiomers) we decided to apply prochiral dimethyl sulfinyldiacetate **3**, which in principle should be an ideal substrate for the enzyme-promoted asymmetric synthesis⁷. Among several enzymes tested, two, *i.e.* porcine liver esterase (PLE) and α -chymotrypsin (α -CT) proved to be useful and gave enantiomerically enriched monoesters **4**. Interestingly, the two enzymes exhibited opposite stereoselectivity. This enabled us to obtain, after repeated crystallization of each enriched sample from acetone, both pure enantiomers and to determine their absolute configuration by an X-ray analysis as (+)-(*S*) and (-)-(*R*)⁸ (Eq. 2). Soon thereafter our results were fully confirmed by the independent investigations of a Japanese group⁹.



Enzyme	Yield of 4 (%)	$[\alpha]_D$ (MeOH)	Ee (%)	Abs. config.
PLE	70	+15.8	79	<i>S</i>
α -CT	63	-18.3	92	<i>R</i>

As PLE was the main enzyme used by us and the Japanese authors, we attempted to identify the molecular interactions within the enzyme active site that determine enantioselectivity. In the absence of an X-ray structure of PLE we decided to check whether the empirical model of the active site of PLE, developed by Jones¹⁰ for C-chiral and prochiral substrates, can be applied to our S-prochiral substrate **3**. Moreover, to examine its applicability also to S-chiral substrates, we performed the PLE-catalyzed hydrolysis of a series of



R = phenyl, p-tolyl, t-butyl

racemic sulfinylacetates **5** under the kinetic resolution conditions. We determined absolute configurations of both the unreacted esters **5*** and acids **6*** and found out that the enantioselectivity of the hydrolysis was identical within the series of substrates investigated¹¹ (Eq. 3). In both cases the Jones model proved to be suitable for predicting the stereoselectivity of the PLE-mediated hydrolysis (Figs 1, 2).

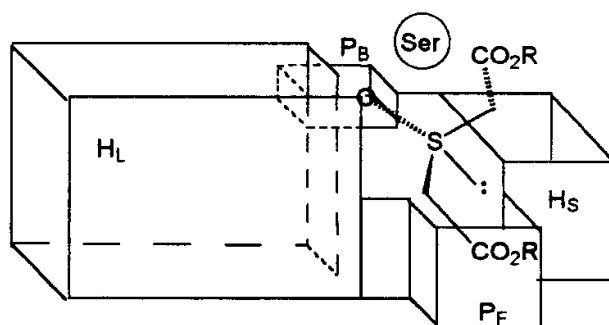


Fig. 1.

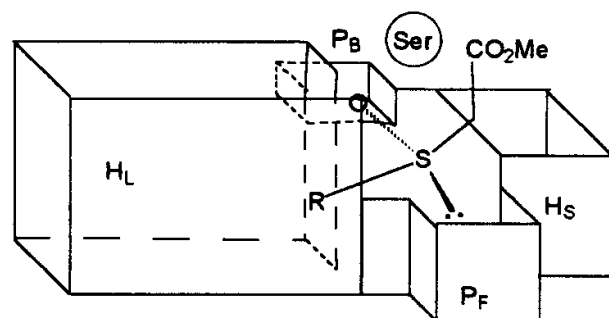


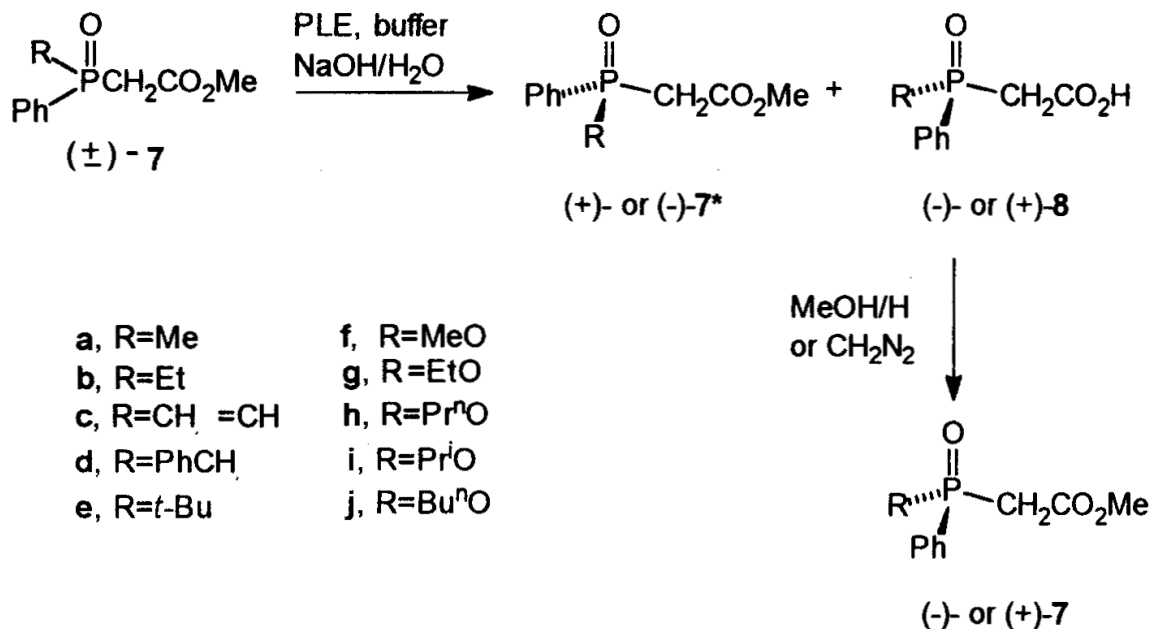
Fig. 2.

According to this model the prochiral substrate **3** should be located in the PLE active site (represented here in the form of five binding loci - four cube-like "pockets" and a serine locus) as follows (Fig. 1). The ester group that undergoes hydrolysis should be placed within the spherical locus of the catalytically active serine function, the second, unreacting ester group - in the front polar pocket (P_F) together with a highly polar lone electron pair, and the sulfanyl oxygen atom in the back polar pocket (P_B). Such a mode of location leads to the conclusion that the (*S*) enantiomer of the monoester **4** should be produced, which is in agreement with the experiment. In turn, the preferentially bound (and thus faster hydrolyzed) enantiomers of **5** require the following location in the PLE active site (Fig. 2). The ester group should be located within the serine locus, the sulfanyl oxygen atom in the back polar pocket (P_B), the large organic substituent in the large hydrophobic pocket (H_L) and the lone electron pair the front polar pocket (P_F). The model predicts here a preferential accommodation of the (*S*) enantiomer of **5**, leading to (*S*) - **6***, which is again in full agreement with the results obtained.

Synthesis of optically active phosphoryl compounds

In the first set of experiments^{12,13} we studied the PLE-promoted hydrolysis of racemic phosphinylacetates **7a-e**, which structurally resemble sulfinylacetates **5** presented earlier. As the results were very encouraging (the ee

values exceeded in some cases 95%, except for 7e which proved to be unreactive under the reaction conditions), we decided to extend our investigations to the phosphonylacetates (7f-j)¹⁴ (Scheme 3 and Table 1).



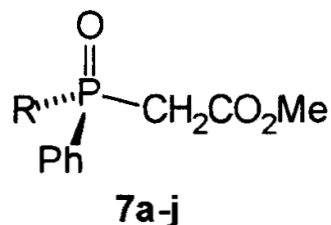
SCHEME 3

Table 1
Enzymatic hydrolysis of phosphoroacetates 7

Substr.	Ester 7*				Acid 8			
	Yield (%)	$[\alpha]_D$ (MeOH)	ee (%)	Abs. conf.	Yield (%)	$[\alpha]_D$ (MeOH)	ee (%)	Abs. conf.
7a	50	+22.0	82	R	42	-22.2 ^a	82	S
7b	45	+9.7	>96	R	41 ^a	-8.2 ^a	81	S
7c	40	-54	~100	S	22	+54.5	-	R
7d	46	-23.3	80	R	43	+16.9	~79	S
7f	40	-16.1	~95	S	44	(+21.7) ^a	~64	R
7g	46	-11.3	~67	S	40	(+10.8) ^a	~71	R
7h	69	-8.7	~48	S	30 ^a	(+11.8) ^a	~50	R
7i	50	-5.8	~26	S	47 ^a	(+9.1) ^a	~15	R
7j	54	-3.0	~30	S	33 ^a	+3.0 ^a	~25	R

a) After re-esterification

Determination of the absolute configuration of the reaction products (7,8a-j), which was based on chemical correlation, circular dichroism (CD) spectra and X-ray analysis revealed that in all cases enantiomers of the same spatial arrangement (shown below) are recognized by the enzyme and hence preferentially hydrolyzed.



This general regularity allowed us to apply again the Jones PLE active site model to explain the stereoselectivity observed^{13,14}. Thus, the faster hydrolyzed enantiomers of 7 should be accommodated in the enzyme active site as follows (Fig. 3a).

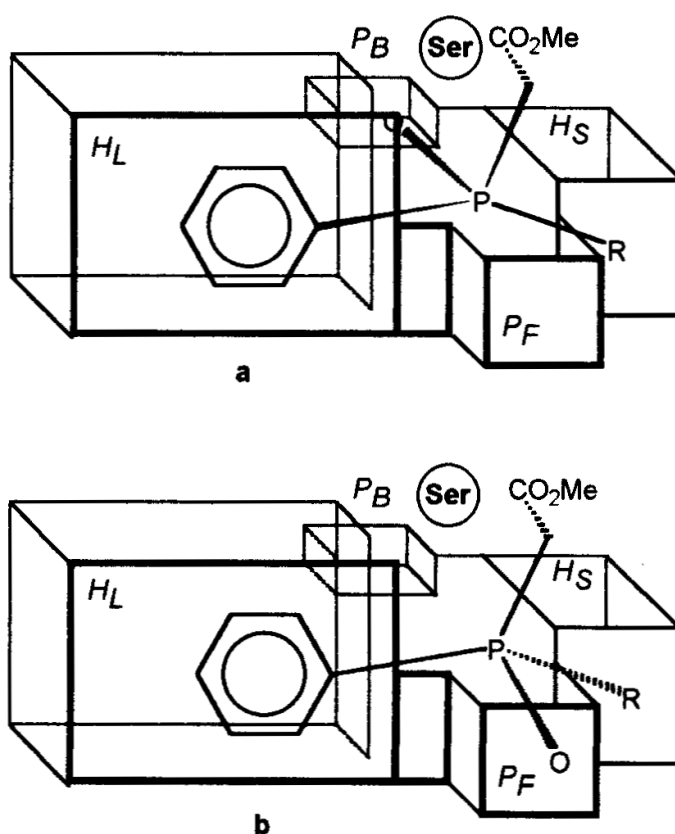
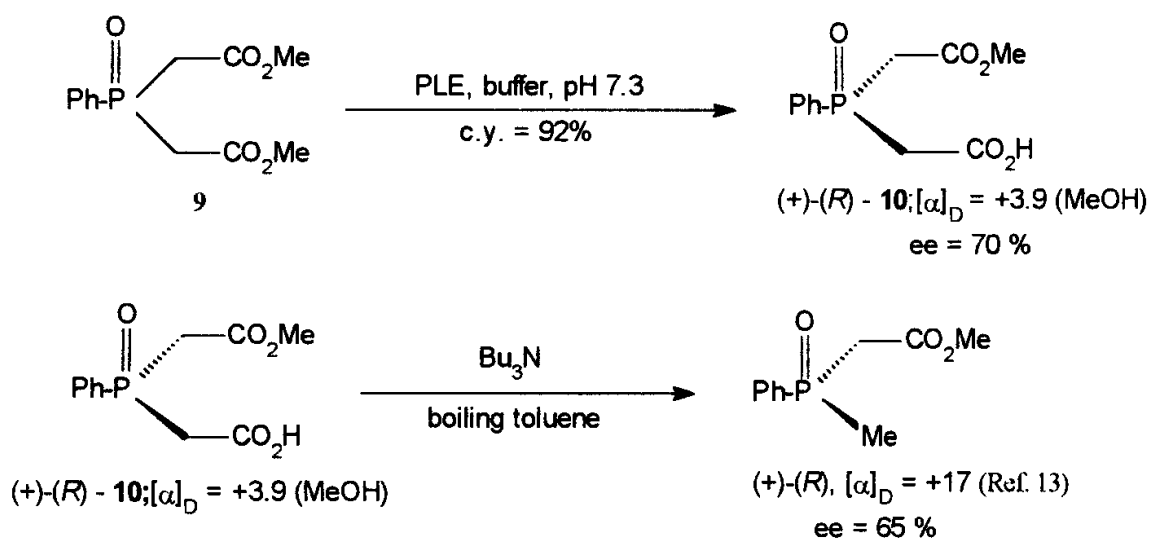


Fig. 3.

The methoxycarbonyl group should be located within the serine locus, the phenyl group in the large hydrophobic pocket (H_L), the alkyl or alkoxy group in the small hydrophobic pocket (H_S) and the phosphoryl oxygen atom in the back polar pocket (P_B). The location of the three former groups is obvious.

However, some uncertainty arises as to whether the phosphoryl oxygen may alternatively be accommodated in the front polar pocket, P_F (Fig. 3b), which would lead to the preferential hydrolysis of the opposite enantiomer. This is, in our opinion, not the case. According to Jones predictions, the P_F pocket is mostly used to bind the second nonhydrolyzed ester function of diester substrates (cf. Fig. 1 and Fig. 4 below), but it can also accept nonpolar groups. On the other hand, the P_B pocket interacts well, among others, with carbonyl functions, but is too polar to accept hydrophobic moieties. Therefore, the strongly polar $P=O$ group should be preferentially accommodated in the P_B pocket, hence favoring the model shown in Fig.3a, which is in full agreement with the experimental results.

To check whether the Jones model will also be applicable to prochiral phosphoryl substrates (as it is for the sulfinyl analog - cf. 3, Fig.1), we subjected to the PLE-mediated hydrolysis dimethyl phosphinyldiacetate **9** (for its synthesis see Ref. 15). As a result, the monoester **10** was isolated whose absolute configuration was determined as (+)-(*R*) by chemical correlation (Scheme 4) ¹⁶.



SCHEME 4

The diacetate **9** should be located in the PLE active site as follows (Fig. 4).

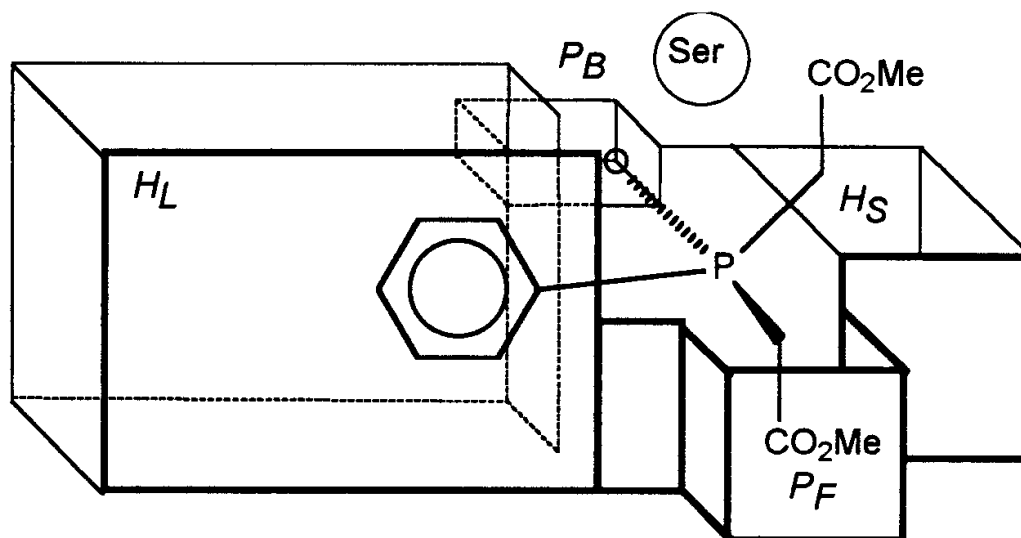
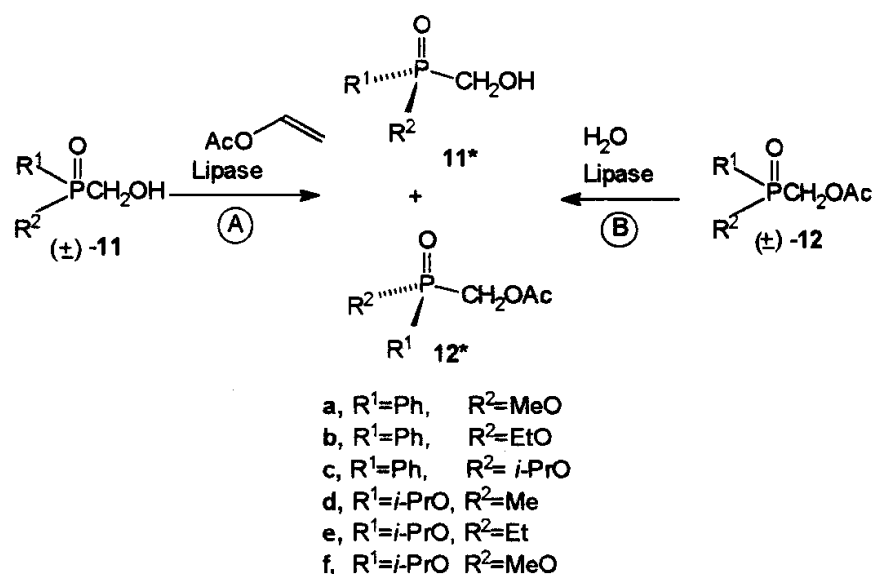


Fig. 4.

The ester group which undergoes hydrolysis should be placed within the locus of serine, the second ester group in the P_F pocket, the phosphoryl oxygen atom in the P_B pocket and finally the large organic substituent (Ph) in the H_L pocket. This mode of location clearly shows that the (*R*) enantiomer of **10** should be formed, which is again in agreement with the experiment.

All the experiments presented so far were performed in aqueous (buffer) solutions, which constitute a natural environment for enzymes. However, hydrolytic enzymes proved to display high catalytic activity also in organic solvents². This concerns mainly lipases which are able to catalyze ester hydrolysis, ester formation, transesterification and other transformations of esters. In this respect, of particular importance are the reactions which allow for the synthesis of optically active primary, secondary and even tertiary alcohols. Encouraged by the successful enzymatic syntheses of chiral phosphorylacetates, we decided to apply the enzymatic methodology to the preparation of α - and β -hydroxyalkanephosphonates, the compounds which have recently gained increasing attention due to their interesting biological activity. To this end we used a lipase-mediated acetylation of P-chiral, racemic hydroxymethanephosphinates and phosphonates **11** (procedure A) or a reverse hydrolysis (procedure B) of the corresponding O-acetyl derivatives **12** (Scheme 5, Table 2)¹⁷. The reactions were performed in organic solvents under the kinetic resolution conditions and gave both the unreacted substrates and products in good yields and with reasonably high ee.



SCHEME 5

Table 2
Lipase-promoted resolution of racemic 11 and 12

Substr.	Lipase ^{b)}	Proc.	11*				12*			
			Yield (%)	[α] _D MeOH	Ee (%)	Abs. conf.	Yield (%)	[α] _D MeOH	ee (%)	Abs. conf.
a	PFL	A	44	-24.7	80	R	39	+53.5	89	S
a	AM	A	42	-29.7	92	R	44	+51.4	86	S
b	PFL	A	42	-18.5	58	R	53	+35.5	47	S
b	AM	A	30	-17.2	54	R	68	+14.9	21	S
c	PFL	A	37	-46.6	80	R	46	+27.1	21	S
d	PFL	A	46	-15.6	85	n.d. ^{a)}	54	+13.2	85	n.d. ^{a)}
				-	>95 ^{c,d)}			>95 ^{c,d)}		
				18.4 ^{c)}				+15.5 ^{c)}		
e	PFL	A	41	-13.5	86	n.d. ^{a)}	59	+13.3	64	n.d. ^{a)}
				-	>95 ^{c,d)}			+18.4	>95 ^{c,d)}	
				14.5 ^{c)}						
f	PFL	B	55	+0.5	16	S	45	-0.93	34	R
					>92 ^{c,d)}			-	>92 ^{d)}	
				+3.0 ^{c)}				2.3 ^{c,d)}		

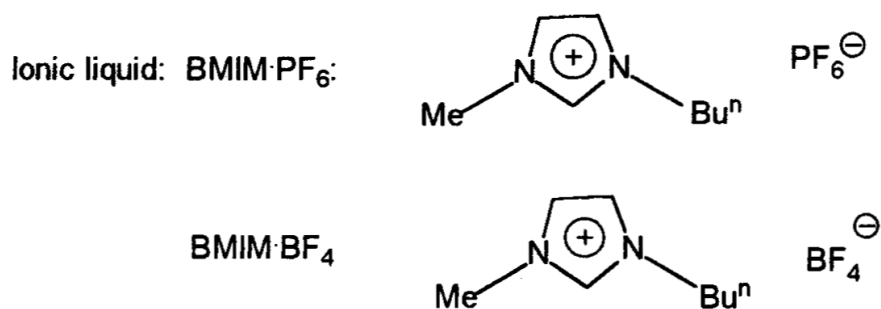
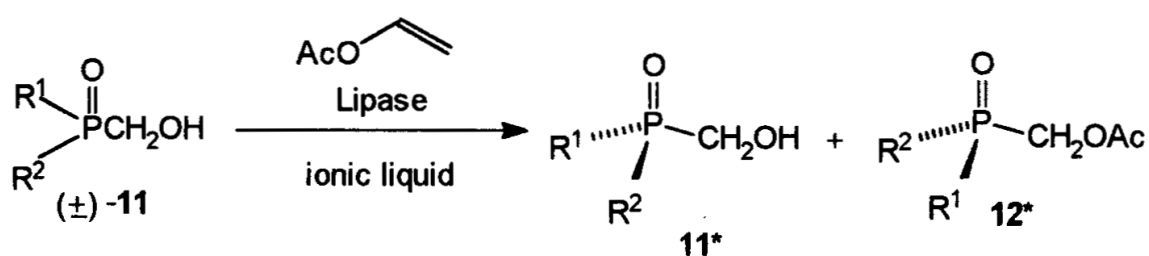
a) n.d. - not determined

b) PFL: Lipase from *Pseudomonas fluorescens* in *i*-Pr₂O or *t*-BuOMe;
 AM: AMANO PS Lipase in CH₂Cl₂

c) After repeated hydrolysis of the enantiomerically enriched substrates

d) None of the other enantiomer was detected; e) Neat.

Very recently we have replaced organic solvents with ionic liquids, which are becoming more and more popular as effective solvents for a great variety of organic reactions, among them enzyme-promoted transformations¹⁸. We have used them as solvents in the reaction of lipase-promoted acetylation of hydroxymethanephosphinates and phosphonates with the hope of enhancing enantioselectivity of the process¹⁹. To our satisfaction, certain lipases proved to be up to six times more enantioselective in BMIM·PF₆ solutions than in common organic solvents (Scheme 6, Table 3).



SCHEME 6

Table 3
Kinetic resolution of **11** in ionic liquids

Entry	Substr.	Lipase	Ionic liquid	Recovered alcohol 11 *			Acetate 12 *			E	E ^b		
				Yield ^a [%]	[α] _D ^b (CHCl ₃)	E _c [%]	Abs. conf.	Yield ^a [%]	[α] _D ^b (CHCl ₃)			E _c [%]	Abs. conf.
1.	11a	AK	PF	33.3	-21.5	89	R	37.7	+49.8	89	S	51	45
2.	11a	PFL	PF	40.0	-20.0	75	R	42.0	+41.0	78	S	18	
3.	11a	AK	BF	44.0	+0.36	1.2	S	10.0	-1.2	4.8	R	1.1	
4.	11a	PFL	BF	14.0	-0.83	1.4	R	37.0	+0.5	0.3	S	1.0	5
5.	11b	AK	PF	36.0	-12.1	79	R	36.5	+39.6	83	S	26	
6.	11b	PFL	PF	44.0	-9.5	63	R	30.0	+37.3	76	S	14	
7.	11b	AK	BF	24.0	-1.1	0.4	R	33.0	+0.2	1	S	1.0	5
8.	11c	AK	PF	36.0	-21.3	95	R	48.5	+31.0	80	S	32	
9.	11c	PFL	PF	39.0	-16.1	86	R	49.0	+26.0	68	S	15	
10.	11c	AK	BF	56.0	+0.4	4.0	S	38.0	-0.3	4.5	R	1.3	
11.	11e	PFL	PF	32.0	-12.1	95	n.d.	55.0	+10.4	50	n.d.	12	12

Lipases: AK: Lipase AK (AMANO); PFL: Lipase from *Pseudomonas fluorescens* (FLUKA)

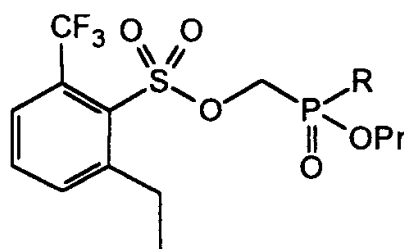
Ionic liquids: PF: BMIM PF₆; BF: BMIM BF₄

n.d. = not determined

a) Yields after separation

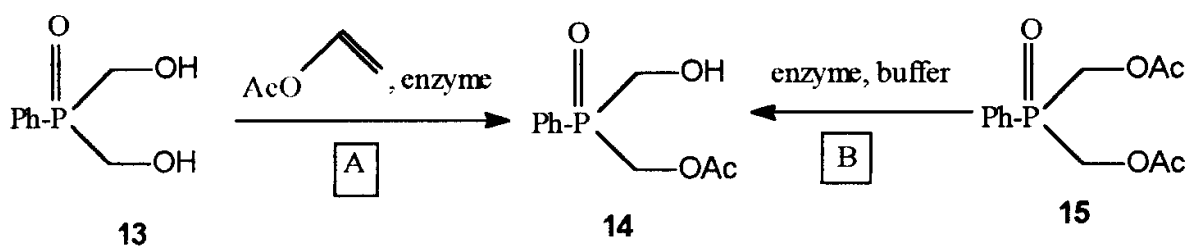
b) E-values calculated for the best results obtained in diisopropyl ether using the same enzymes

It should be added that hydroxymethanephosphonates **11d** and **11e** were used for the preparation of enantiomeric phosphosulfonate herbicides. Biological studies revealed that only the compounds obtained from the dextrorotatory enantiomers of **11d** and **11e** exhibited high herbicidal activity, the opposite ones being completely inactive²⁰.



R=Me, Et

Similar procedures have been applied by us to the enzymatic desymmetrization of prochiral bis(hydroxymethyl)phenylphosphine oxide **13** and its diacetyl derivative **15** (Scheme 7, Table 4). It should be noted that although all the lipases tested exhibited the same sense of stereoselectivity, it was possible to obtain both enantiomerically enriched forms of the monoester **14** by changing the procedure from the acetylation of **13** (A) to the hydrolysis of **15** (B). Investigations to determine the absolute configuration of **14** are under way¹⁶.



SCHEME 7

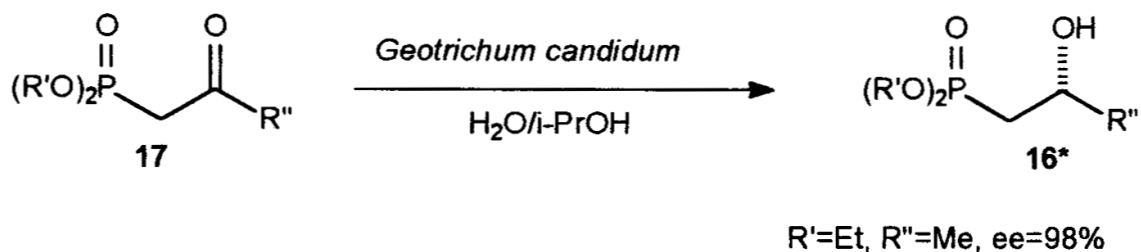
Table 4
Enzymatic desymmetrization of 13 and 15

Enzyme/Solvent	Method	Monoacetate 14		
		Yield (%)	$[\alpha]_D$ (CHCl ₃)	e.e. (%)
PFL/CHCl ₃	A	50	+3.9	79
PFL/DPE	B	50	-3.4	68
AHS/DPE	B	40	-2.4	50
AK/CHCl ₃	A	76	+0.7	15
AK/THF	A	40	+2.6	53
PFL/BMIM·PF ₆	A	35	+0.6	14
PFL/BMIM·PF ₆	B	15	-2.0	42

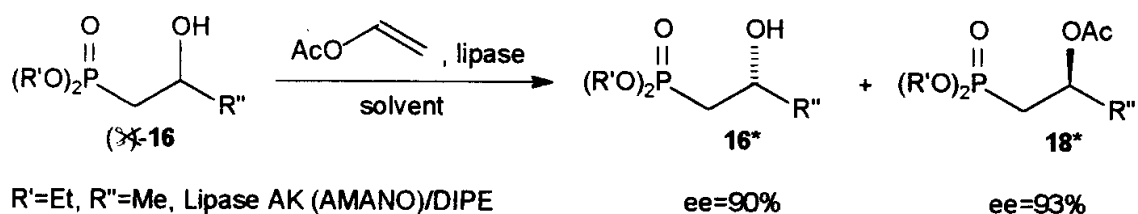
Lipases: PFL: from *Pseudomonas fluorescens*; AHS: AMANO - AHS lipase; AK: AMANO AK lipase.

Solvents: DPE: diisopropyl ether; BMIM·PF₆: ionic liquid (see Scheme 6)

2-Hydroxyalkanephosphonates 16 are the only chiral phosphoryl compounds investigated by us, in which the stereogenic centre is located on the carbon and not on the phosphorus atom. Two different procedures were applied to obtain optically active products: a microorganism-mediated asymmetric reduction of the corresponding 2-oxo phosphonates 17 (Scheme 8) and a kinetic resolution of the racemic substrates using lipases (Scheme 9)²¹. In both cases the best results were obtained with the substrates having a small organic substituent in the position 2.

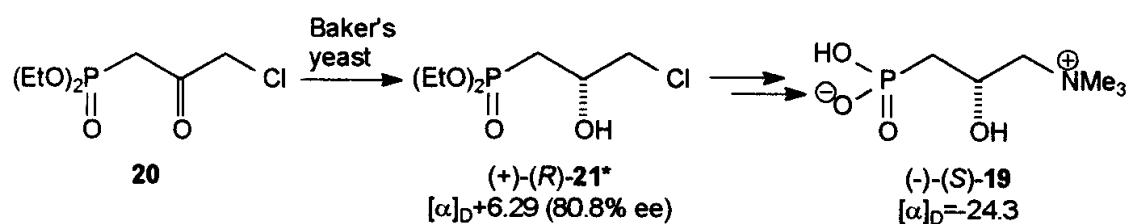


SCHEME 8

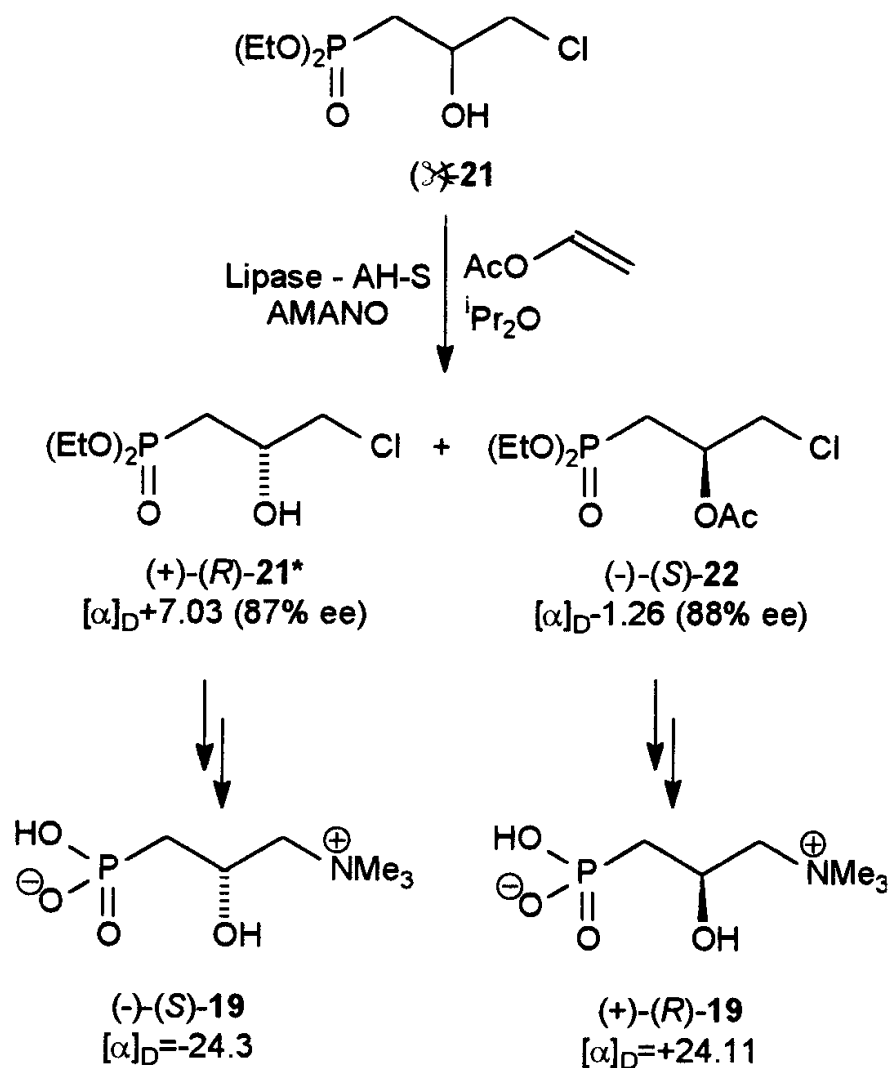


SCHEME 9

Similar procedures have been used by Mikołajczyk *et al.*²² in the preparation of both enantiomers of phosphocarnitine **19**, in which biocatalytic procedures were applied at the crucial step of the synthesis, *i.e.* the formation of a chiral centre on the β -carbon atom. The reduction of the 2-oxo precursor **20** was in this case performed with baker's yeast (Scheme 10), while the kinetic resolution of the racemic 2-hydroxy phosphonate **21** was achieved with lipase AHS, AMANO (Scheme 11).



SCHEME 10



SCHEME 11

Acknowledgments

Financial support by the State Committee of Scientific Research (KBN), Grant No 3 T09A 085 18, is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry*, 3rd Edition, Springer Verlag, Berlin, 1997
2. A.M.P. Koskinnen, A.M. Klivanov, (Eds.) *Enzymatic Reactions in Organic Media*, Blackie Academic and Professional, London, 1996
3. M. Mikołajczyk, J. Drabowicz, P. Kielbasiński, *Chiral Sulfur Reagents: Applications in Asymmetric and Stereoselective Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, 1997
4. K.M. Pietrusiewicz, M. Zabłocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375-1411
5. P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk, in *Enzymes in Action: Green Solutions for Chemical Problems*, Zwaneburg, B.: Mikołajczyk, M.; Kielbasiński, P. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, pp. 161-191
6. E.g. K. Burgess, I. Henderson, K.-K. Ho, K.-K. J. *Org. Chem.* **1992**, *57*, 1290-1295
7. M. Mikołajczyk, P. Kielbasiński, R. Żurawiński, M.W. Wiczorek, J. Błaszczak, *Synlett* **1994**, 127-129
8. M.W. Wiczorek, J. Błaszczak, M. Mikołajczyk, P. Kielbasiński, R. Żurawiński, *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 167-173
9. S. Tamai, S. Miyauchi, C. Morizane, K. Miyagi, H. Shimizu, M. Kumo, S. Sano, M. Shiro, Y. Nagao, *Chem. Lett.* **1994**, 2381-2384
10. E.J. Toone, M.J. Werth, J.B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4946-4952; L. Provencher, J.B. Jones, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2729-2732
11. P. Kielbasiński, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 911-915
12. P. Kielbasiński, R. Żurawiński, K.M. Pietrusiewicz, M. Zabłocka, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7081-7084
13. P. Kielbasiński, R. Żurawiński, K.M. Pietrusiewicz, M. Zabłocka, M. Mikołajczyk, *Polish J. Chem.* **1998**, *72*, 564-572
14. P. Kielbasiński, P. Góralczyk, M. Mikołajczyk, M.W. Wiczorek, W.R. Majzner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2641-2650
15. P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk, *Synthesis* **1995**, 144-146
16. P. Kielbasiński, R. Żurawiński, M. Albrycht, M. Mikołajczyk, to be published
17. P. Kielbasiński, J. Omelańczuk, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3283-3287
18. For recent reviews see: (a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083; (b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3772-3789
19. P. Kielbasiński, M. Albrycht, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 735-738
20. L.A. Spangler, M. Mikołajczyk, E.L. Burdge, P. Kielbasiński, H.C. Smith, P. Łyżwa, D.J. Fisher, J. Omelańczuk, *J. Agr. Food Chem.* **1999**, *47*, 318-321
21. R. Żurawiński, K. Nakamura, J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 3139-3145
22. M. Mikołajczyk, J. Łuczak, P. Kielbasiński, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7872-7875.

Piotr Kielbasiński *, Marian Mikołajczyk

**Zastosowanie enzymów hydrolitycznych
w syntezie chiralnych związków heteroorganicznych**

Streszczenie: Powszechnie dostępne enzymy hydrolityczne są w stanie rozpoznawać stereogenne centra heteroatomowe. Niniejszy przegląd przedstawia zastosowanie tego typu enzymów w syntezie optycznie czynnych połączeń siarki i fosforu, ze szczególnym uwzględnieniem wyników badań pochodzących z Laboratorium autorów.

Jacek Skarzewski

Institute of Organic Chemistry, Biochemistry & Biotechnology,

Wrocław University of Technology

50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

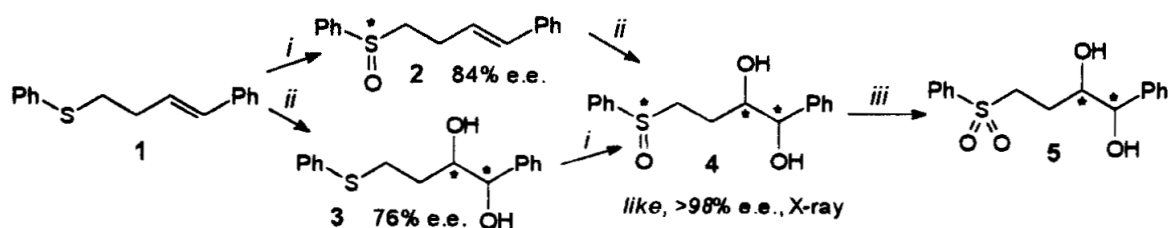
e-mail: jacek.skarzewski@pwr.wroc.pl

SEQUENTIAL STEREOSELECTIVE OXIDATIONS: SIMPLE ROUTES TO ENANTIOMERIC γ -HYDROXYSULFOXIDES

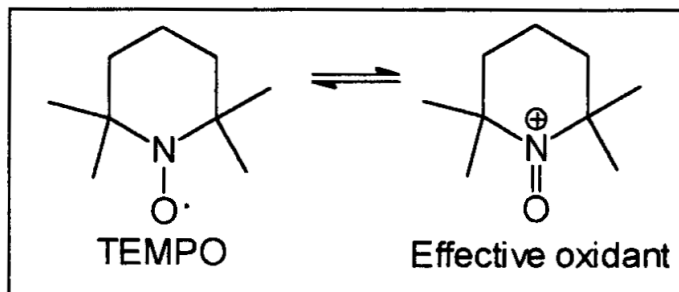
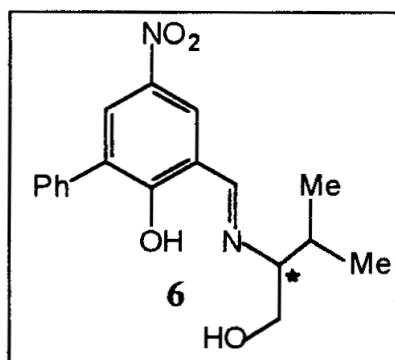
Abstract: New synthetic approaches to the enantiomeric hydroxysulfoxides are presented. The first one is based on the sequential asymmetric dihydroxylation and sulfoxidation of homoallylic sulfides. The second approach takes advantage of the highly enantioselective addition of thiophenol to enones. Subsequent reduction and stereoselective sulfoxidation allow the practical preparation of all corresponding chiral hydroxysulfoxides. Thus obtained products, derivatives with three stereogenic centers can be further transformed documenting their synthetic utility.

General selectivity in the preparation of enantiomerically pure C_n -symmetric compounds can be enhanced by carrying out the same stereoselective reaction on two or more prochiral centers of the symmetric precursor. This effect comes from statistics¹. We exploited this approach using the catalytic sulfoxidation as a means for the easy transformation of bis(arythio)alkanes into C_2 -symmetric chiral sulfoxides.² The other way of selectivity improvement can arise from subsequential two or more stereoselective transformations run at different prochiral or stereogenic centers. In that case, double stereoselection can result in the gain of overall enantioselectivity.³ Here we exemplify the use of this kind of strategy for the synthesis of enantiomeric hydroxysulfoxides. These compounds belong to an important class of chiral building blocks. Their preparations are usually based on the diastereoselective reduction of the corresponding enantiomeric ketosulfoxides, but this simple synthetic scheme is less suitable for the preparation of γ -hydroxysulfoxides.

The first synthetic route is based on the sequential asymmetric dihydroxylation and sulfoxidation of homoallylic sulfides. The osmium-catalyzed asymmetric dihydroxylation (AD)⁴ and the vanadyl-based catalytic asymmetric sulfoxidation^{2,5} were used, and we studied the mutual interplay of both transformations. It is important that in both cases the stereochemical outcome can be predicted. We oxidized homoallylic sulfides **1** to the enantioenriched sulfoxides **2** with the absolute configuration at sulfur corresponding to that of the ligand **6**.



i, VO(acac)₂, H₂O₂, ligand **6** or TEMPO, NaOCl; *ii*, AD-mix α or AD-mix β or K₂OsO₄/quinuclidine, K₃[Fe(CN)₆]; *iii*, Oxone[®]



We also examined asymmetric dihydroxylation using AD-mix α and β.⁴ These reagents, when applied to **1** gave **3** in 71% ee (*S,S*) and 76% ee. (*R,R*), respectively. Both products were oxidized with Oxone[®] to the corresponding sulfones **5** and their recrystallization gave these compounds in over 95% ee. This reaction sequence is more selective than the direct AD of the corresponding homoallylic sulfone (40% ee). When enantioenriched sulfoxides **2** were dihydroxylated with both AD-mixes, AD-mix α led to (*S_C*, *S_C*)-isomer and AD-mix β to (*R_C*, *R_C*)-isomer, regardless the configuration at sulfur. We observed better match (higher diastereoselectivity) for the formation of an *unlike* diastereomer (*u*). However, in the mismatch cases (lower de), (*l*)-isomers formed as the main products could be recrystallized to give pure (*S_S*, *S_S*)-

and (R_S , R , R)-4. These assignments were confirmed by a single crystal X-ray analysis for (S_S , S , S)-4.

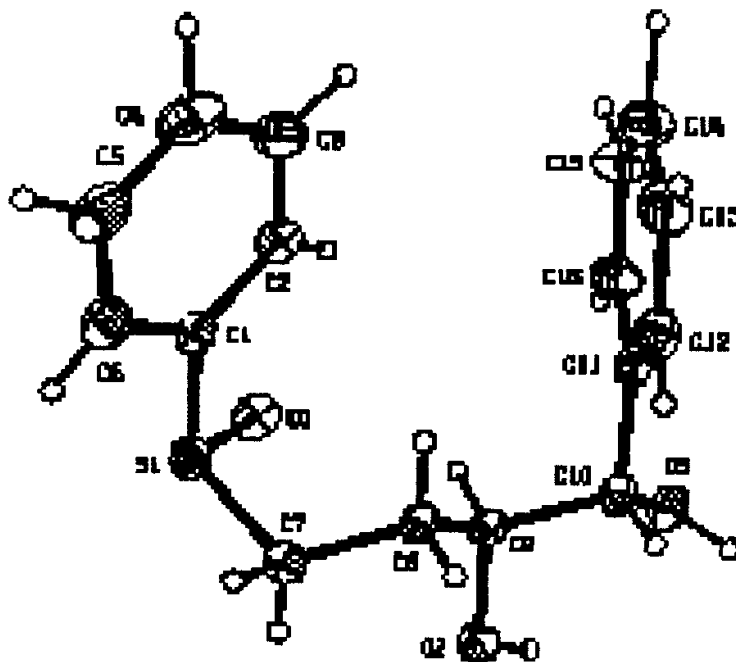
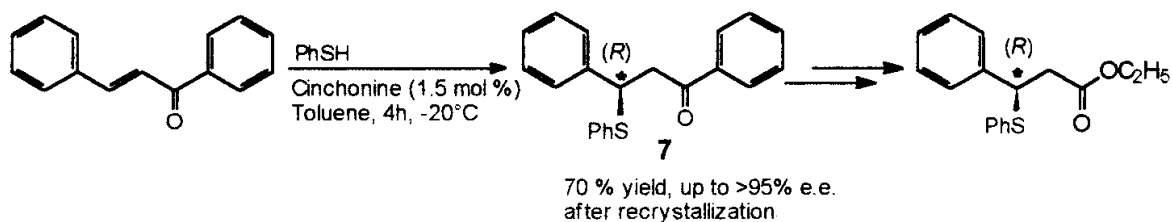


Fig. 1. An ORTEP view of the molecule 4.⁷

Their further oxidation with Oxone[®] led again to enantiomeric sulfones 5. Finally, we examined the sulfoxidation of chiral diols 3 using VO(acac)₂-chiral ligand 6/30 % H₂O₂ and TEMPO/NaOCl systems. The last oxidant has already been used in sulfoxidation with high chemo- and diastereoselectivity.⁶ The obtained results suggest that the stereoselectivity of the first reaction is steered by the configuration of diol substrate, leading to (*u*)-4 in ca. 20 % de. Thus, in spite of the fact that usually the R_S configuration in sulfoxide is induced by (R)-6, in the case of (R , R)-3 the formation of (S_S , R , R)-4 was favored. We reasoned that the chiral diol moiety builds into the coordination sphere of the vanadyl oxidant, thus changing its regular stereochemical preferences. However, it was interesting to note that at the same time, kinetic resolution of the enantioenriched substrate/product took place, so the sulfone 5 obtained after second oxidation step was of higher ee than the starting dihydroxysulfide 3. The TEMPO-catalyzed sulfoxidation led to higher yields of *l* diastereomers, but the products obtained at ca. 50 % conversion were less enantioenriched than the starting diols.

Thus, three new stereogenic centres were generated *via* sequential asymmetric dihydroxylation and sulfoxidation of homoallylic sulfides. As expected, one route (order of oxidations) leads to the higher stereoselectivity of overall transformation. However, in the cases studied the key factor is not match/mismatch substrate-catalyst selection, but efficient diastereo- and enantioenrichment of the final product due to its simple recrystallization.⁷

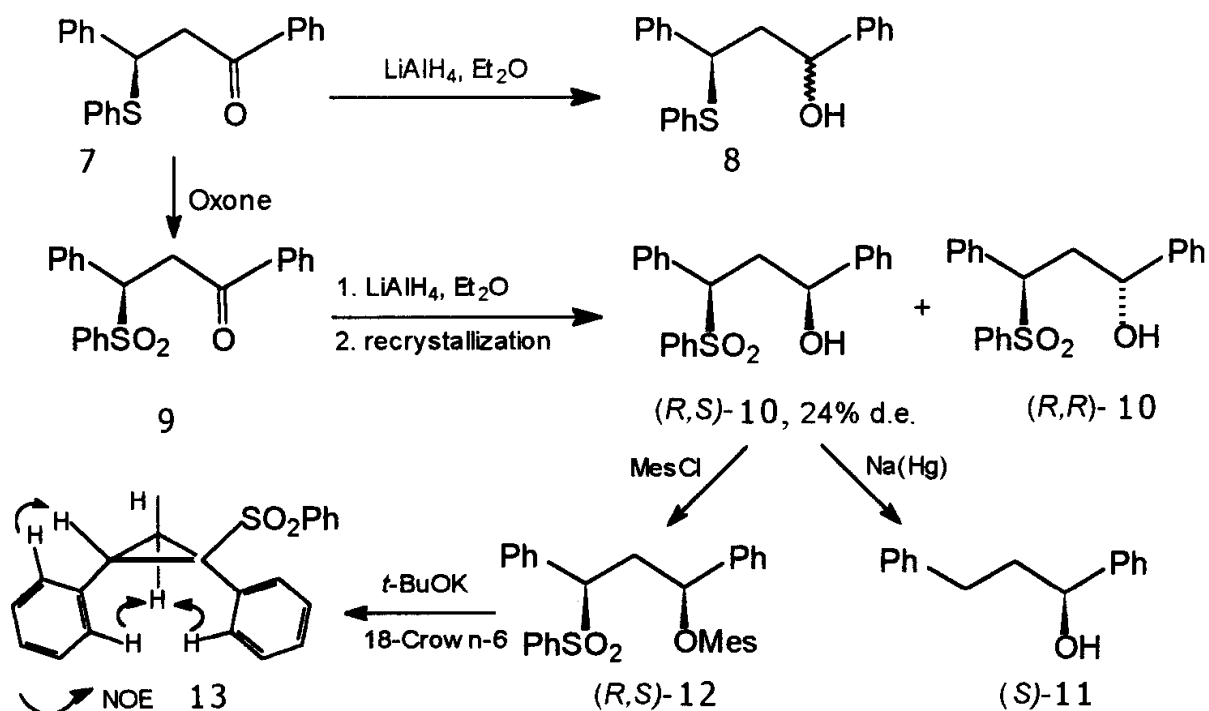
Our second synthetic approach to the enantiomeric hydroxysulfoxides is also based on the stereoselective oxidations.^{8,9} During our recent work on the catalytic application of metal complexes,^{5b} we tested the asymmetric conjugate addition of thiophenol to enones. For comparison, we also examined this reaction catalyzed by *Cinchona* alkaloids. We found that the Michael addition of thiophenols to chalcones in the presence of 1.5 mol% (+)-cinchonine followed by crystallization led to the corresponding adducts **7** in up to over 95 % ee.⁸ The stereoselective Beckmann rearrangement of oxime of (+)-1,3-diphenyl-3-phenylsulfanyl-propan-1-one gave anilide of (+)-(*R*)-3-phenyl-3-phenylsulfanylpropanoic acid (X-ray structure) and its alcoholysis led to the known optically pure ethyl ester.⁸ Thus, the absolute configuration of the created stereogenic center was proved undoubtedly.



The obtained optically active γ -ketosulfide **7** with two prochiral centers was a suitable precursor for subsequent stereoselective transformations into hydroxy-, sulfinyl- or sulfonyl functionalities. Because of our interest in the preparation of stereodifferentiating ligands, we undertook the elaboration of both prochiral groups into new chiral derivatives of this type, possibly with the divergent stereochemistry.

Unfortunately, reduction of (+)-(*R*)-1,3-diphenyl-3-phenylsulfanylpropan-1-one (**7**) by various hydrides led to the inseparable diastereomeric mixture of alcohols **8** in excellent yield but in ca. 1:1 dr. However, when (*R*)-**7** was oxidized with Oxone[®] to the corresponding sulfone (*R*)-**9**, its subsequent reduction gave the mixture of diastereomers (24% de) and the obtained products (*R,R*)- and (*R,S*)-**10** were separated by crystallization. In order to prove its configurations pure (*R,S*)-**10** was desulfonylated to the known (*S*)-1,3-diphenylpropanol-1 (**11**). The alcohol (*R,S*)-**10** was mesylated to (*R,S*)-**12**, and this derivative in the presence of potassium *tert*-butoxide and catalytic amount

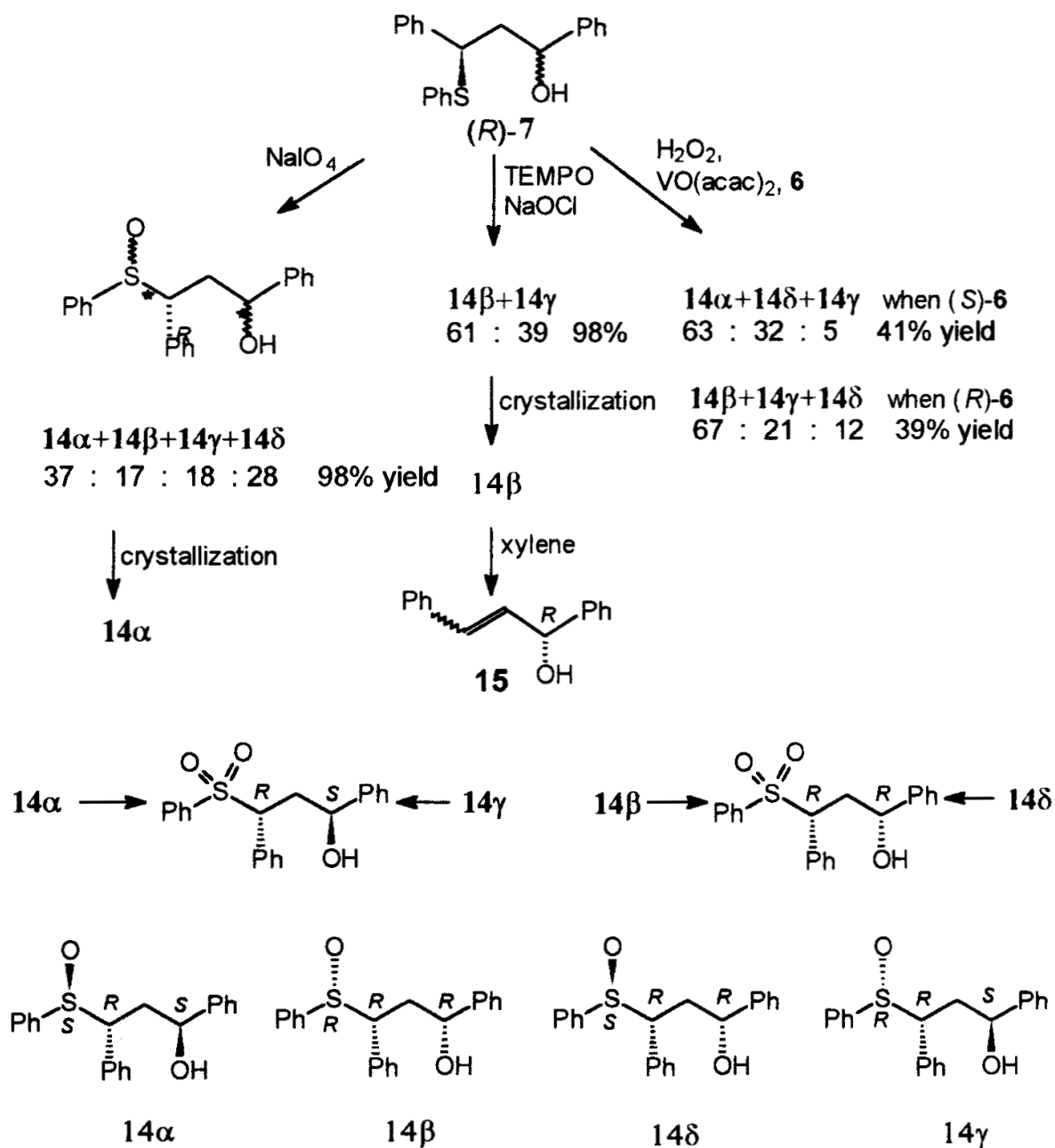
of 18-crown-6 reacted *via* intramolecular S_N2 reaction resulting in homo-chiral E-1,2-diphenyl-1-phenylsulfonylcyclopropane (**13**). The stereochemical outcome of this reaction was based on the fact that a single, optically active diastereomer with *cis*-located phenyl groups (NOE) was obtained as the only product, so these experiments also confirmed the ascribed configuration.⁹



In order to exploit well known stereodirecting properties of the phenylsulfinyl group, we turned to the sulfoxidation of the diastereomeric mixture of **8**. When mild chemoselective oxidant (NaIO_4) was used, all four possible diastereomeric γ -hydroxysulfoxides **14** (α , β , γ , δ) were formed in comparable yields. The ^1H NMR spectrum for each diastereomer exhibited different from the other resonance pattern for the methine hydrogens. Recrystallization of the mixture gave one pure isomer **14 α** in 21% yield. Further oxidation of this product with Oxone[®] produced sulfone identical with (R,S) -**10**. Then, the diastereoselective catalytic system relying on TEMPO oxidized by sodium hypochlorite⁶, was applied. Only two diastereomeric **14** (β and γ) were produced, both different from the previously isolated one. The main diastereomer **14 β** (22% de) easily crystallized in pure form, while the second one (**14 γ**) was isolated after chromatography and recrystallization. Both, major **14 β** and minor **14 γ** were oxidized separately with Oxone[®] to (R,R) -**10** and (R,S) -**10**, respectively. Moreover, **14 β** in boiling xylene underwent thermal elimination furnishing the *cis/trans* mixture of known (+)- (R) -allylic alcohol **15**. At that point, the absolute configuration at the sulfur atom in all obtained γ -hydroxysulfoxides remained obscure.

In order to solve this problem we used our optimized version (30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{VO}(\text{acac})_2$ - chiral ligand **6**) of the Bolm catalytic sulfoxidizing system.⁵

The system, when containing (*S*)-ligand **6**, is known for the preference of formation of sulfoxides with *S_S* configuration and with (*R*)-**6**, *R_S* configuration. Thus, when the oxidant with (*S*)-**6** was applied, two diastereomers were dominating (**14α** and **14δ**). Fortunately, they were separable, and one of them was identical with that previously isolated after oxidation with NaIO_4 , *i.e.* **14α** (26 % yield). Based on this, we assigned it tentatively being (*R,S,S_S*)-**14**. In the next experiment we used (*R*)-**6** and the main formed product (**14β**, 26 % yield) was identical with the major product obtained after oxidation with TEMPO/NaOCl. On this ground we assigned it being (*R,R,R_S*)-**14**. Analogously, we provisionally assigned the absolute configuration of both remaining sulfoxides as **14δ** being (*R,R,S_S*)-**14** and **14γ** being (*R,S,R_S*)-**14**.



It has been known that the absolute configuration of sulfoxides correlates with their chiroptical properties. Thus, we measured CD spectra of the obtained diastereomeric sulfoxides and the absolute configurations at the created stereogenic sulfur were clearly confirmed. Thus, the sequential reduction and oxidation run on two prochiral groups of the enantiomeric precursor led to the simple preparation of all possible products with three stereogenic centers.

Acknowledgements

Financial support from the Polish Committee for Scientific Research (KBN Grant 7 T09A 109 21) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. J.P. Vigneron, M. Dhaenes, A. Horeau, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1055-1059
2. J. Skarzewski, E. Ostrycharz, R. Siedlecka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 3457-3461
3. L.-T. Ho, *Stereoselectivity in Synthesis*, J. Wiley, New York, 1999, p. 6 and refs herein
4. (a) K.B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawanami, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita T. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585-4588
(b) K.B. Sharpless, W. Amberg, Y.L. Bennani, G.A. Crispino, J. Hartung, K.-S. Jeong, H.L. Kwong, K. Morikawa, Z.-M. Wang, D. Xu, X.-L. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768-2771; P.J. Walsh, P.T. Ho, S.B. King, K.B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5129-5132
5. (a) C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2640-2642
(b) J. Skarzewski, E. Ostrycharz, R. Siedlecka, M. Zielińska-Blajet, B. Pisarski, *J. Chem. Res. (S)* **2001**, 263-264; *(M)* **2001**, 743-757
6. (a) R. Siedlecka, J. Skarzewski, *Synlett* **1996**, 757-758
(b) A. Lewanowicz, J. Lipinski, R. Siedlecka, J. Skarzewski, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6571-6586
7. J. Skarzewski, E. Wojaczyńska, I. Turowska-Tyrk, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 369-376
8. J. Skarzewski, M. Zielinska-Blajet, I. Turowska-Tyrk, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1923-1928
9. J. Skarzewski, R. Siedlecka, E. Wojaczyńska, M. Zielinska-Blajet, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 2105-2112.

Jacek Skarzewski

**Sekwencja stereoselektywnych reakcji utleniania:
łatwa droga syntezy enancjomerycznych γ -hydroksysulfotlenków**

Streszczenie: Przedstawiono nowe metody syntezy enancjomerycznych hydroksysulfotlenków. Pierwsza polega na asymetrycznej dihydroksylacji i S-utlenianiu sulfidów homoallilowych. Druga metoda wykorzystuje wysoce enancjoselektywną addycję tiofenolu do enonów. Dalsza redukcja i stereoselektywne utlenianie pozwalają na otrzymanie odpowiednio wszystkich chiralnych hydroksysulfotlenków. Tak syntezowane produkty o trzech centrach stereogennych mogą ulegać dalszym reakcjom, co świadczy o ich użyteczności w syntezie.

Barbara Dondela
Wanda Śliwa *

**Pedagogical University, Institute of Chemistry and Environmental Protection
42-201 Częstochowa, Armii Krajowej Ave 13/15
e-mail: w.sliwa@wsp.czyst.pl*

QUATERNARY SALTS OF AZAAROMATICS AS BIOLOGICAL AGENTS AND AS COMPONENTS OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

Abstract: In the paper selected examples of quaternary salts of azaaromatics are presented showing them as biological agents and as components of supramolecular systems.

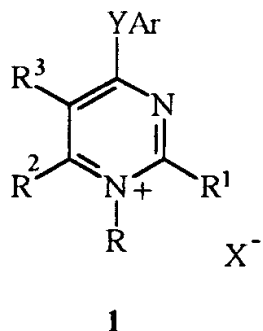
Introduction

Quaternary salts of azaaromatics are intensively studied¹⁻⁶ in view of their reactivity⁷⁻⁹, physicochemical^{10,11} and biological^{12,13} properties, as well as due to their interesting application possibilities^{14,15}, e.g. as dyes, catalysts, modified polymers and materials for optoelectronic devices.

In the first part of the present paper biological activities of quaternary azaaromatics are described, and in the second one the supramolecular systems built with quaternary azaaromatics are characterized.

1. Quaternary salts of azaaromatics as biological agents

Quaternary salts of azaaromatics often show biological activities, e.g. compounds 1 serve as herbicides¹⁶.



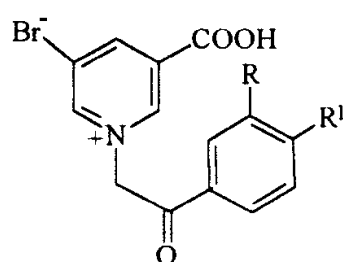
Y = O, S, SO, SO₂, NH

R = alkyl, nitroalkyl

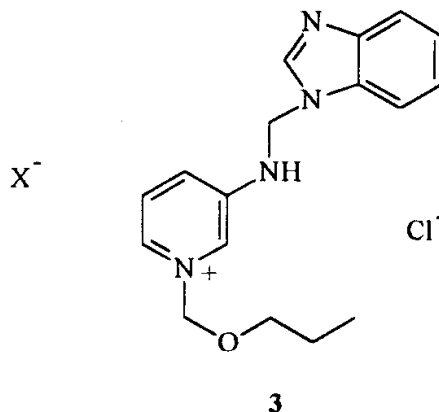
R¹, R², R³ = H, OH, NO₂, alkyl, alkenyl, alkynyl

X⁻ = organic or inorganic anion

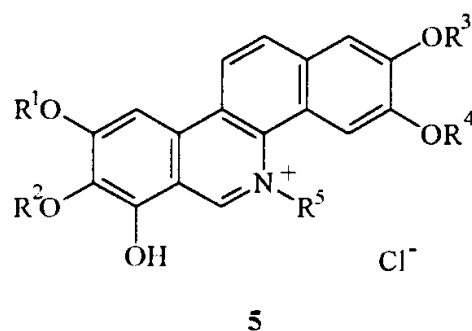
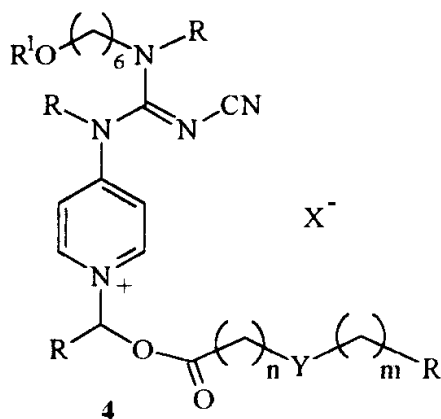
Quaternary salts **2**¹⁷ and **3**¹⁸ have antibacterial properties.



	R	R ¹	X
2 a	OH	H	Cl
2 b	H	Br	Br



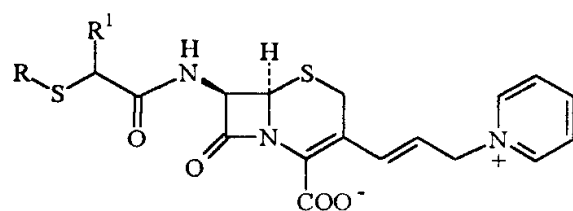
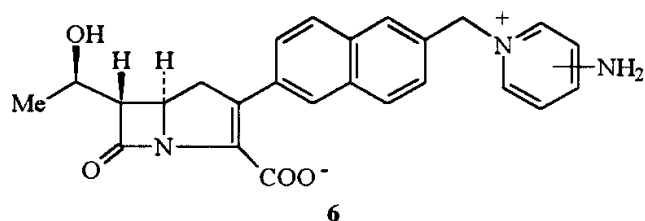
Antitumor activity has been observed in N-cyano-N-pyridinium-guanidine derivatives **4**¹² and in benzo[*c*]phenanthridinium quaternary salts **5** showing intercalating properties¹⁹.



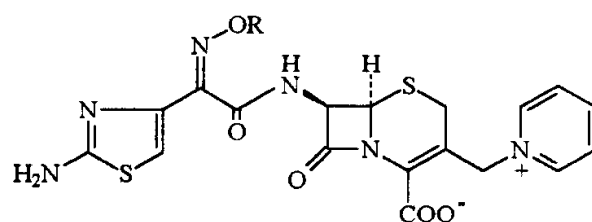
R = H, alkyl
 R¹ = aryl, heteroaryl
 Y = O, NH
 n, m = 0-4
 X = Cl, Br, NO₃

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ = C₁-C₅ alkyl

Syntheses of antibiotics - naphthylcarbapenems **6**²⁰ as well as those of cephalosporins **7**²¹ and **8**¹³ have been reported.



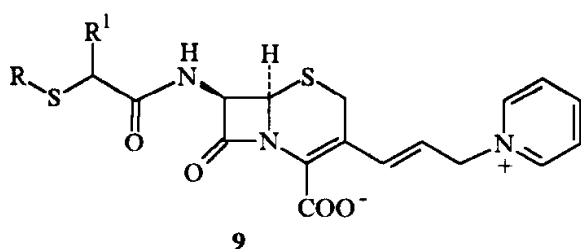
R = alkyl, aryl
R¹ = H, alkyl, Ph



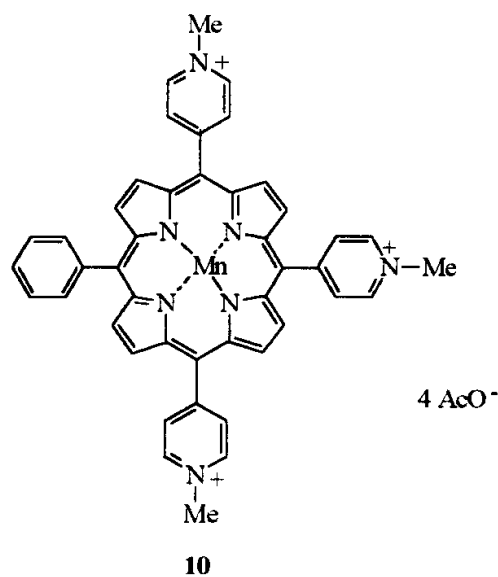
R = C(R¹)(R²)COOH

R¹, R² = H, alkyl, cycloalkyl

It was established that quaternary salt **9** acts as inhibitor of the bacterial NAD synthetase²² and porphyrin **10** is a synthetic nuclease which may decompose DNA²³⁻²⁵.

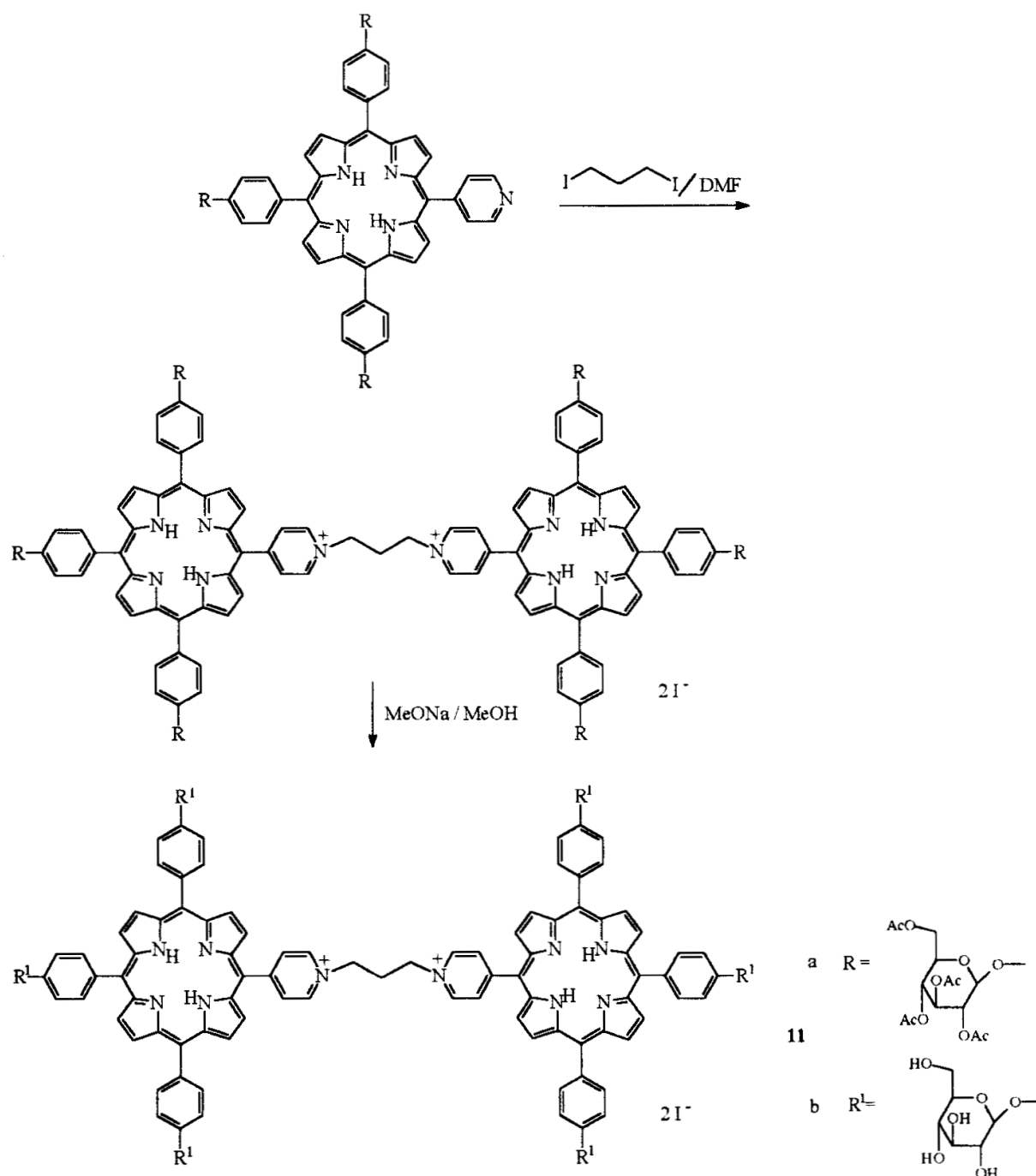


R = alkyl, aryl
R¹ = H, alkyl, Ph

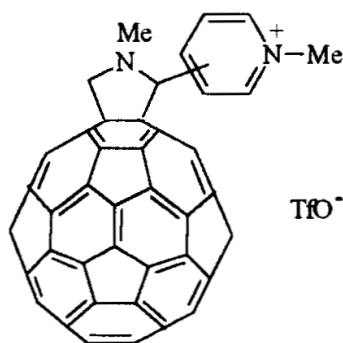


4 AcO⁻

The dimeric porphyrin **11b** bearing glucose moieties shows antitumor activity²⁶. The synthesis of **11b** proceeds as follows:

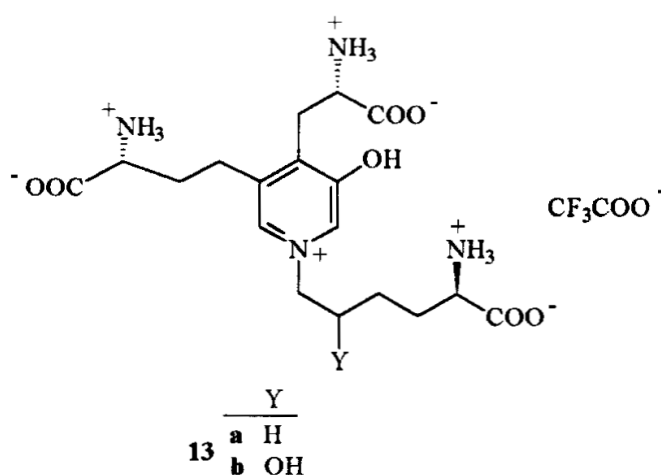


In the study of fullerenes functionalized with N-methylpyridinium group it was observed that the water soluble **12** is able to decompose DNA under photolytic conditions²⁷.

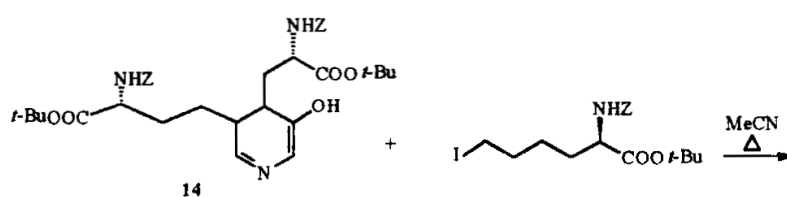


12

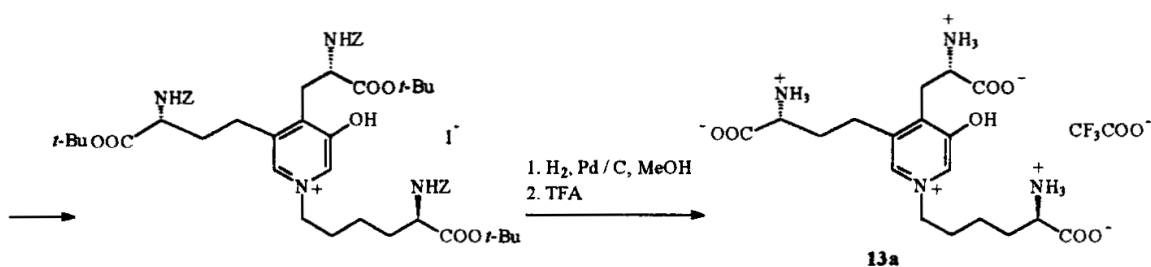
Quaternary salts **13a,b** may be used as biochemical labels in bone diseases, *e.g.* in osteoporosis²⁸⁻³⁰.



Synthesis of **13a** involves the quaternization of the pyridine **14**, followed by deprotection of amino groups.

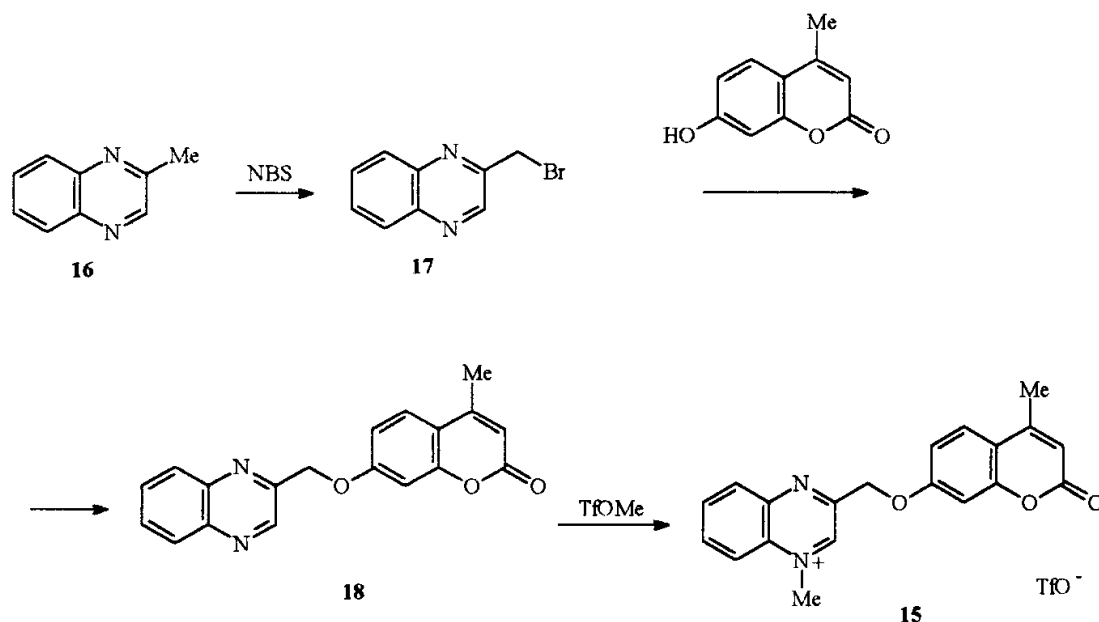


Z = benzyloxycarbonyl



The quaternary quinoxalinium salt **15** serves for the determination of the NAD(P)H level in cells^{31,32}, since its reduction with NADH results in the elimination of intensively fluorescent 4-methylumbelliferone³³.

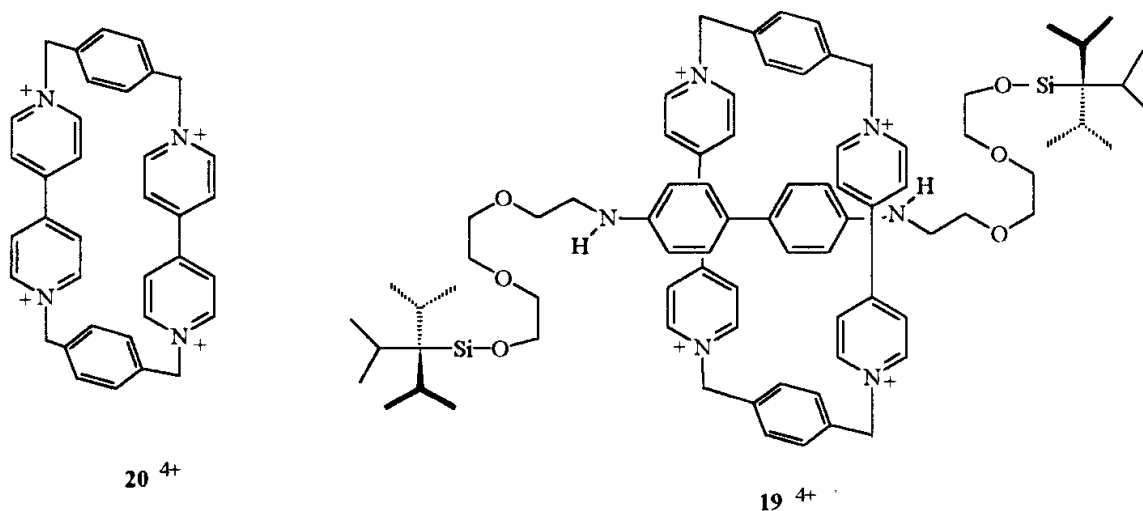
The synthesis of **15** begins with the bromination of 2-methylquinoxaline **16** with NBS. The formed **17** reacts with 4-methylumbelliferone **18** which was quaternized to give **15**.



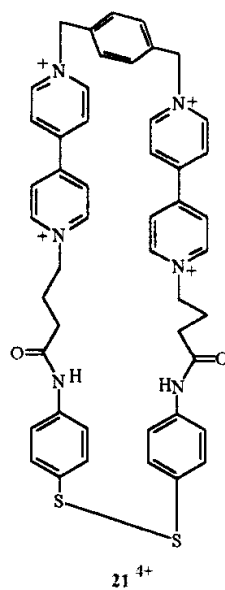
2. Quaternary salts of azaaromatics as components of supramolecular systems

Supramolecular systems bearing quaternary azaaromatics - rotaxanes and catenanes deserve a special attention due to their promising application possibilities³⁴⁻³⁹. Among receptors in host-guest systems, calixarenes^{40,41} and cyclodextrins⁴²⁻⁴⁵ should be mentioned.

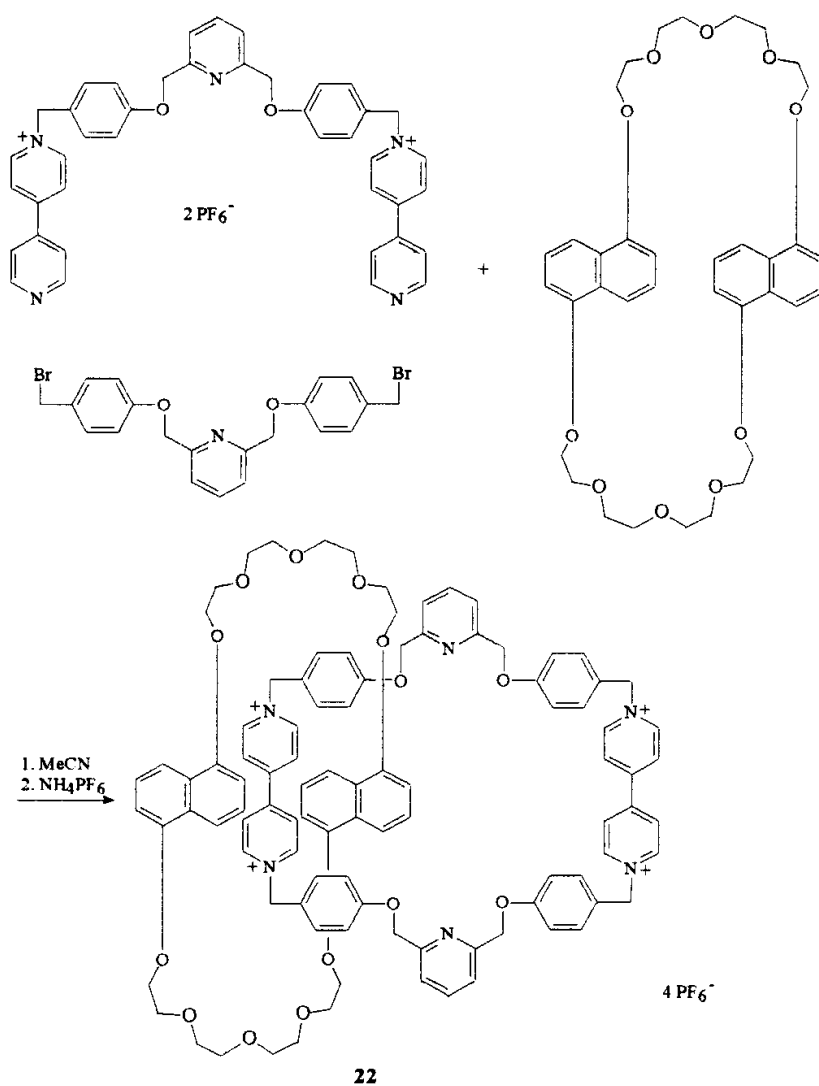
An example of rotaxanes is **19**⁴⁺⁴⁶ in which the cyclophane **20**⁴⁺⁴⁷ serves as a ring.



Compound 21^{4+} may also play the role of a ring in rotaxanes ⁴⁶.

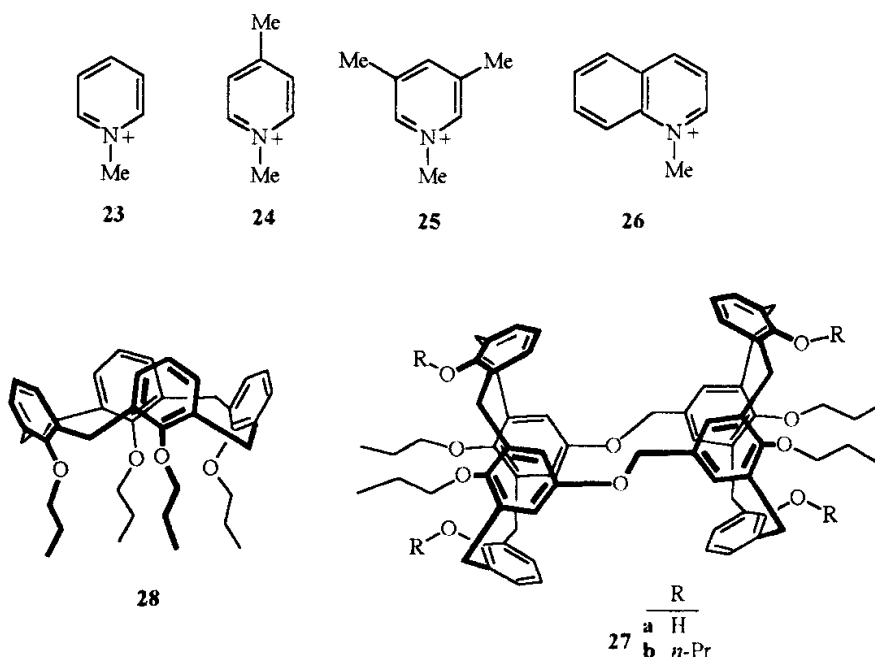


An example of catenanes is [2]catenane **22**, obtained as follows ^{48,49}:



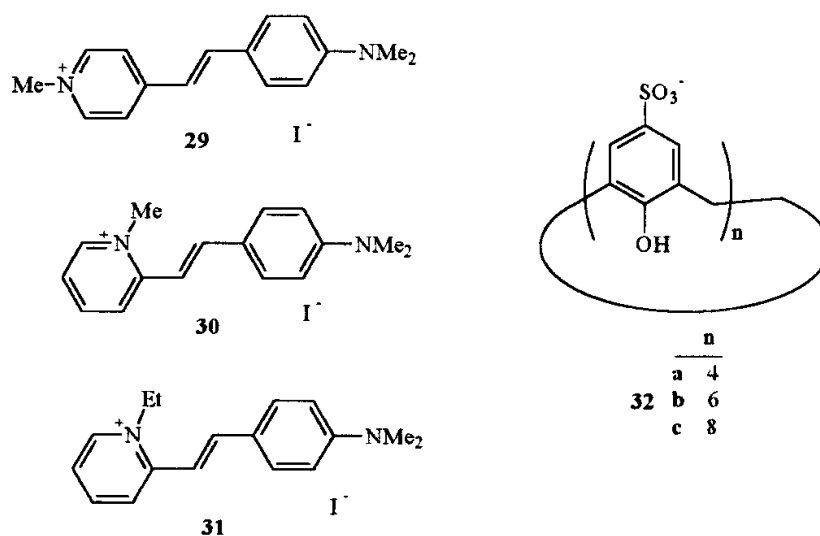
Catenanes built with more rings are known, *e.g.* [3]catenane in which one among three rings contains quaternary salt moiety⁵⁰.

Calixarenes may serve as host molecules for quaternary azaaromatic ions. For example, **23** - **26** are guest molecules of biscalixarene **27**; the inclusion into calixarene **28** however is possible only for **23** and **24**, larger molecules **25** and **26** cannot incorporate into cavity of **28** for steric reasons⁵¹.



In the investigation of inclusion properties of **27a** and **27b** for **23** it was found that the association constant for **27a** is higher than that for **27b**, due to the presence of phenol units increasing π -basicity as compared with the propoxybenzene units⁵².

Stilbazolium dyes **29** - **31** are guest molecules of water soluble calixarenes **32a-c**⁵³.



Concluding remarks

In the paper only selected examples of quaternary salts of azaaromatics showing biological activities and those serving as components of supramolecular systems have been presented. A large amount of quaternary azaaromatics of various structures enables their interesting applications, this fact finding reflection in numerous reports concerning this topic³⁴⁻⁶⁰.

REFERENCES

1. W. Śliwa, *Current Org. Chem.* 2003, **7**, 995
2. H. Yoshikawa, S. Nishikiori, T. Watanabe, T. Ishida, G. Watanabe, M. Murakami, K. Suwinska, R. Luboradzki, J. Lipkowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 1907
3. I. Nakanishi, K. Ohkubo, S. Fujita, S. Fukuzumi, T. Konishi, M. Fujitsuka, O. Ito, N. Miyata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 2002, 1829
4. J.-L. Vasse, V. Levacher, J. Bourguignon, G. Dupas, *Chem. Commun.* 2002, 2256
5. M. Suzuki, C.C. Waraksa, H. Nakayama, K. Hanabusa, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Commun.* 2001, 2012
6. H. Kunkely, A. Vogler, *J. Organometallic Chem.* 2001, **637-639**, 777
7. S. Alunni, V. Laureti, L. Ottavi, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 718
8. S.V. Makarov, E.V. Kudrik, R. van Eldik, E.V. Naidenko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 4074
9. B. Dondela, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), Chemia VI*, Częstochowa 2002, 29
10. X.-B. Wang, J.E. Dacres, X. Yang, K.M. Broadus, L. Lis, L.-S. Wang, S.R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 296
11. C.-L. Zhang, D.-Y. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 2002, **147**, 93
12. E.T. Binderup, P.-J.V. Hjarnaa, PCT Int. Appl. WO 02 42,265 (2002); *Chem. Abstr.* 2002, **137**, 6094
13. D.-C. Yoon, S.-W. Yoo, D.-G. Shin, M.-K. Lee, M.-S. Park, Y.-S. Lee, Y.-S. Song, J.-C. Lee, S.-M. Oh, U.S. Pat. Appl. Publ. US 2002 16,457 (2002); *Chem. Abstr.* 2002, **136**, 151037
14. J. Peszke, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), Chemia V*, Częstochowa 2000, 105
15. W. Śliwa, B. Dondela, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), Chemia II*, 1998, 131
16. R. Braun, H. Jakobi, M. Eckhardt, G. Krautstrunk, O. Ort, W. Schaper, U. Sanft, M.-T. Thonessen, B. Bonin, PCT Int. Appl. WO 99 59,978 (1999); *Chem. Abstr.* 1999, **131**, 351344

17. K.M. Khan, Z.S. Saify, K.A. Zeeshan, M. Ahmed, M. Saeed, R.J. Abdel-Jalil, G. Grubler, W. Voelter, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1999, **54**, 1210
18. J. Pernak, J. Rogoza, I. Mirska, *Eur. J. Med. Chem.* 2001, **36**, 313
19. T. Nakanishi, M. Suzuki, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 02,647* (2001); *Chem. Abstr.* 2001, **134**, 86167
20. M.L. Greenlee, F. DiNinno, J.J. Herrmann, C. Jaworsky, D.A. Muthard, T.N. Salzmann, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999, **9**, 2893
21. P. Angehrn, E. Goetschi, I. Heinze-Krauss, H.G.F. Richter, *PCT Int. Appl. WO 99 67,255* (1999); *Chem. Abstr.* 2000, **132**, 64106
22. W.J. Brouillette, D. Muccio, M.J. Jedrzejak, C.G. Brouillette, Y. Devedjiev, W. Cristofoli, L.J. Delucas, J.G. Garcia, L. Schmitt, *PCT Int. Appl. WO 99 36,422* (1999); *Chem. Abstr.* 1999, **131**, 102202
23. I. Dubey, G. Pratviel, B. Meunier, *Perkin 1* 2000, 3088
24. C. Vialas, C. Claparols, G. Pratviel, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 2157
25. K.E. Erkkila, D.T. Odom, J.K. Barton, *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2777
26. C. Kaldapa, J.C. Blais, V. Carré, R. Granet, V. Sol, M. Guilloton, M. Spiro, P. Krausz, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 331
27. S. Takenaka, K. Yamashita, M. Takagi, T. Hatta, O. Tsuge, *Chem. Lett.* 1999, 321
28. P. Allevi, A. Longo, M. Anastasia, *Perkin 1* 1999, 2867
29. P. Allevi, A. Longo, M. Anastasia, *Chem. Commun.* 1999, 559
30. M. Adamczyk, D.D. Johnson, R.E. Reddy, *Tetrahedron* 1999, **55**, 63
31. C.A. Roeschlaub, N.L. Maidwell, M.R. Rezai, P.G. Sammes, *Chem. Commun.* 1999, 1637
32. L.P. Candeias, D.P.S. MacFarlane, S.L.W. McWhinnie, N.L. Maidwell, C.A. Roeschlaub, P.G. Sammes, R. Whittlesey, *Perkin 2* 1998, 2333
33. N.L. Maidwell, M.R. Rezai, C.A. Roeschlaub, P.G. Sammes, *Perkin 1* 2000, 1541
34. M. Bělohradský, A.M. Elizarov, J.F. Stoddart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2002, **67**, 1719
35. J.A. Wisner, P.D. Beer, M.G.B. Drew, M.R. Sambrook, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 12469
36. A.M. Elizarov, S.-H. Chiu, J.F. Stoddart, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 9175
37. G.J.E. Davidson, S.J. Loeb, N.A. Parekh, J.A. Wisner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 3135
38. W. Śliwa, M. Deska, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), Chemia IV*, Częstochowa 1999, 111
39. J. Peszke, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), Chemia VI*, Częstochowa 2002, 39
40. G. Arena, A. Casnati, A. Contino, F.G. Gulino, D. Sciotto, R. Ungaro, *Perkin 2* 2000, 419
41. F. Sansone, S. Barboso, A. Casnati, D. Sciotto, R. Ungaro, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 4741
42. T. Ujiie, T. Morozumi, T. Kimura, T. Ito, H. Nakamura, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2002, **42**, 301

43. T. Nakagawa, S. Immel, F.W. Lichtenthaler, H.J. Lindner, *Carbohydr. Res.* 2000, **324**, 141
44. P. Bortolus, G. Marconi, S. Monti, B. Mayer, G. Kohler, G. Grabner, *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 1578
45. N. Funasaki, S. Neya, *Langmuir* 2000, **16**, 5343
46. A.E. Kaifer, *Acc. Chem. Res.* 1999, **32**, 62
47. S.J. Rowan, J.F. Stoddart, *Org. Lett.* 1999, **1**, 1913
48. B. Cabezón, J. Cao, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 148
49. P.R. Ashton, S.E. Boyd, A. Brindle, S.J. Langford, S. Menzer, L. Pérez-García, J.A. Preece, F.M. Raymo, N. Spencer, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *New J. Chem.* 1999, **23**, 587
50. B. Cabezón, J. Cao, F.M. Raymo, J. F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 2262
51. K. Araki, H. Hayashida, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 1209
52. K. Araki, T. Watanabe, M. Oda, H. Hayashida, M. Yasutake, T. Shinmyozu, *Tetrahedron Lett.* 2001, **42**, 7465
53. M. Nishida, D. Ishii, I. Yoshida, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, **70**, 2131
54. T. Häupl, R. Lomoth, L. Hammarström, *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 435
55. B. Ośmiałowski, H. Janota, R. Gawinecki, *Polish J. Chem.* 2003, **77**, 169
56. G.J.E. Davidson, S.J. Loeb, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 74
57. X. Grabuleda, P. Ivanov, C. Jaime, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 1539
58. S. Sortino, S. Petralia, S. Conoci, S. Di Bella, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 1122
59. H.-R. Tseng, S.A. Vignon, P.C. Celestre, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* 2003, **9**, 543
60. P. Acharya, O. Plashkevych, C. Morita, S. Yamada, J. Chattopadhyaya, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 1529.

Barbara Dondela
Wanda Śliwa *

**Czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych
jako środki biologicznie czynne i jako składniki
układów supramolekularnych**

Streszczenie: W artykule opisano czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych ze szczególnym uwzględnieniem ich aktywności biologicznej oraz możliwości tworzenia układów supramolekularnych.

Grażyna Matusiak

*Pedagogical University, Institute of Chemistry and Environmental Protection
42-201 Częstochowa, Armii Krajowej Ave 13/15
e-mail: g.matusiak@wsp.czyst.pl*

SOLVENT-FREE MICROWAVE ASSISTED CANNIZZARO REACTION

Abstract: Microwave assisted Cannizzaro reactions of seven monosubstituted aromatic aldehydes and of 2-formylpyridine have been made under solvent-free conditions, in the presence of K-10 Montmorillonite, during a short (15 seconds) time of irradiation.

Reactions under solvent-free conditions are of a great importance in view of ecological aspects; to day the considerable increase of their use is to be observed [1,2]. Microwave irradiation is more advantageous than the conventional heating in terms of the ease of reaction conditions, especially of its shorter time [1, 3-5]. Yields of microwave assisted reactions are often higher than those of reactions performed with conventional heating [6]. Having in view the above we have investigated a series of Cannizzaro reactions [2,7,8] in solid state and under microwave irradiation.

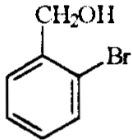
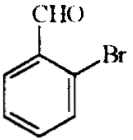
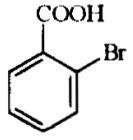
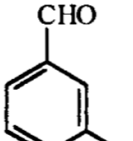
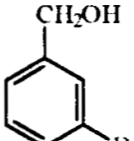
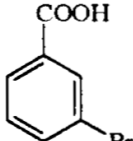
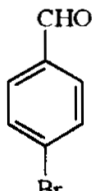
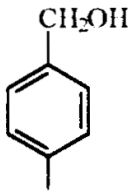
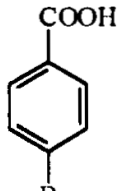
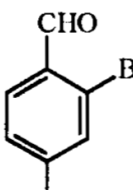
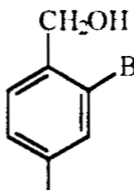
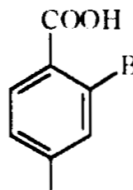
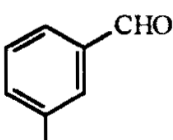
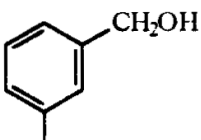
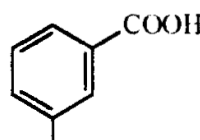
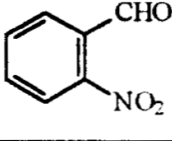
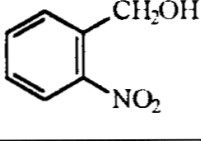
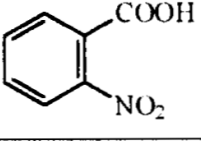
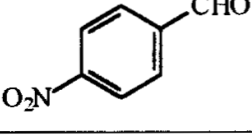
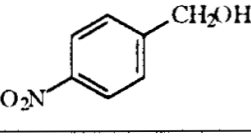
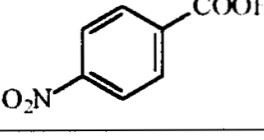
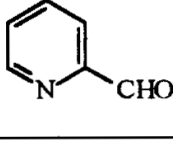
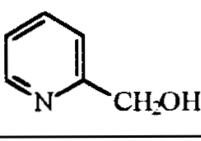
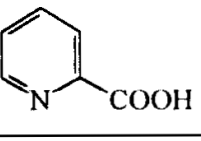
The Cannizzaro reaction involves disproportionation of aldehydes without α -hydrogen atoms, occurring in the presence of a base:



In this paper we show results of microwave assisted Cannizzaro reactions of substituted aromatic aldehydes 1 - 7 and of 2-formylpyridine 8 performed in the solid state. The above starting products were mixed with NaOH, K-10 Montmorillonite and water and microwave irradiated during 15 seconds. If the reaction time was increased up to 60 seconds, the yield was not higher, and in the case of 7 the explosive decomposition took place. When 2,4-dihydroxybenzaldehyde was subjected to Cannizzaro reaction under the above conditions, the disproportionation products have not been formed, as it could be expected for a disubstituted aromatic aldehyde.

Table 1

Aldehydes submitted to microwave assisted Cannizzaro reaction and obtained products

	ALDEHYDE	ALCOHOL	ACID	YIELD (%)*
1				80
2				60
3				65
4				65
5				80
6				60
7				85
8				90

* yields based on alcohols

Structures of the obtained products have been determined by ^1H NMR and IR analyses; they are compatible with literature data. Results of the investigated reactions are shown in Table I.

Experimental

Aldehyde (2 mmol), NaOH (0.5 g) and K-10 Montmorillonite (3 g) placed in a glass container were treated with four drops of water and thoroughly mixed. After 15 seconds of irradiation in a domestic microwave oven the formed product was extracted with chloroform and the solvent removed to give the alcohol component.

In order to isolate the acid component the solid residue was washed with water and filtered. The filtrate was acidified with HCl, extracted with chloroform and the extract dried over MgSO_4 ; the removal of solvent gave the acid.

REFERENCES

1. H. Loghmani-Khouzani, M.M. Sadeghi, J. Safari, A. Minaeifar, *Tetrahedron Lett.* 2001, **42**, 4363
2. A. Sharifi, M.M. Mojtahedi, M.R. Saidi, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 1179
3. S. Kato, D. Suzuki, Y. Seo, PCT Int. Appl. WO 02 02, 486 (2002); *Chem. Abstr.* 2002, **136**, 85465
4. G. V. Salmoria, A. Neves, E.L. Dall'Oglio, C. Zucco, *Synth. Commun.* 2001, **21**, 3323
5. F. Bentiss, M. Lagrenée, D. Barbry, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 1539
6. N.S. Wilson, Ch.R. Sarko, G.P. Roth, *Tetrahedron Lett.* 2002, **43**, 581
7. J. Thakuria, M. Baruah, J.S. Sandhu, *Chem. Lett.* 1999, **9**, 995
8. R. S. Varma, K.P. Naicker, P.J. Liesen, *Tetrahedron Lett.* 1998, **39**, 8437.

Grażyna Matusiak

**Reakcje Cannizzaro prowadzone bez rozpuszczalnika
pod wpływem nagrzewania mikrofalowego**

Streszczenie: Przeprowadzono reakcje Cannizzaro siedmiu mono-
podstawionych aldehydów aromatycznych i 2-fenylopirydyny pod wpływem
ogrzewania mikrofalowego. Reakcje wykonano w fazie stałej
w Montmorillonicie K-10 w czasie 15 sekund.

Jerzy Peszke
Lidia Chrzastek
Wanda Śliwa *

* *Pedagogical University, Institute of Chemistry and Environmental Protection
42-201 Częstochowa, Armii Krajowej Ave 13/15
e-mail: w.sliwa@wsp.czest.pl*

UV SPECTROSCOPY STUDY OF NITRODIAZAPHENANTHRENES AND THEIR HOMOLOGUES BY AM1 CI METHOD

Abstract: For three isomeric nitrodiazaphenanthrenes 4-6 and their four homologues 7-10 the calculation of UV spectral values and their electronic structure, as well as the geometry optimisation has been made using AM1 CI method.

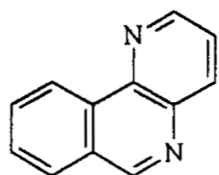
Introduction

The paper concerns our investigation of 1,5-, 1,6- and 4,6-diazaphenanthrenes (dap) 1-3 and their derivatives ¹⁻³; these compounds are interesting for their reactivity ^{4,5} and biological properties ⁶⁻⁸. Due to the presence of nitrogen atoms in the molecule they undergo quaternization ^{9,10} and oxidation ¹¹⁻¹³ reactions and form complexes with metal ions ¹⁴. Quaternary salts are precursors of ylides serving as 1,3-dipoles in cycloaddition reactions ^{15,16}.

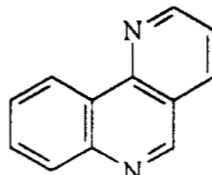
In a continuation of our study of UV spectroscopy of formyl ¹⁷, methyl ^{18,19}, amino ²⁰ and bromo ²¹ derivatives of daps, as well as of their N-oxides ^{22,23} and quaternary salts ^{24,25}, we present here AM1 CI (next referred to as AM1) calculation results of nitrodaps 4-6 and their homologues 7-10.

Experimental

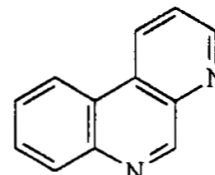
The calculations have been made by AM1 method on a Pentium II 733MHz computer using Hyper Chem 4.5 program; UV spectra of considered compounds were recorded in 1,2-dichloroethane⁶. Nitrodaps and their homologues have been synthesized by nitration of corresponding daps and methyl daps⁶.



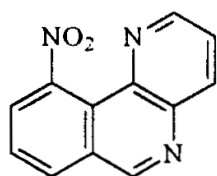
1



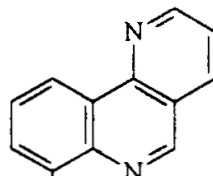
2



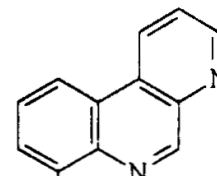
3



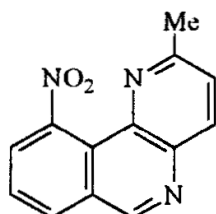
4



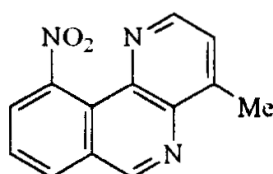
5



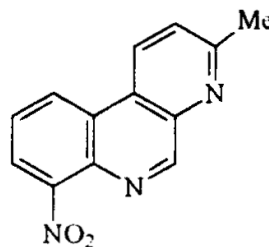
6



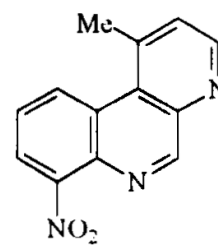
7



8



9



10

Results and discussion

The experimental and calculated by AM1 method UV spectral data of 4-10 are shown in Table 1.

Table 1
Experimental and calculated by AM1 method UV values of 4 – 10

Com- pound	Band	Experimental		Calculated	
		$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\log \epsilon$	$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	f
4	α	29.0	4.176	29.2578	0.0285
	p	38.0	4.653	36.7849	0.0146
	β	42.3	4.892	40.1445	1.6762
5	α	30.8	4.204	29.4989	0.0125
	p	36.3	4.763	36.9008	0.0203
	β	40.2	5.000	40.0990	1.0145
6	α	29.0	4.146	28.6686	0.0054
	p	36.0	4.756	34.5530	0.0406
	β	42.9	5.053	42.9579	0.4889
7	α	29.5	2.110	29.0061	0.0477
	p	36.9	2.512	34.4678	0.0648
	β	40.5	2.247	39.7726	1.4589
8	α	28.7	3.971	29.1088	0.0300
	p	37.8	4.399	36.2441	0.0645
	β	40.0	4.753	39.6356	1.5234
9	α	28.8	1.952	34.2537	0.0765
	p	37.4	2.664	36.8071	0.2478
	β	43.0	3.383	39.9853	1.4057
10	α	28.2	3.463	33.8982	0.0209
	p	37.2	3.594	35.8123	0.1363
	β	40.8	3.001	39.5257	1.1089

The correlations of experimental and calculated wavenumber values are:

for 4,5,6 $a = 0.9647$; $b = 0.6465$; $r = 0.9704$

for 7,8 $a = 0.9129$; $b = 2.2368$; $r = 0.9661$; for 9,10 $a = 0.3995$; $b = 22.374$; $r = 0.8981$

Among the above results, the highest correlation coefficient has been obtained in the case of 4,5,6 isomers.

The correlations of experimental and calculated wavenumber values for 4-10 with corresponding unsubstituted daps 1-3 are:

for 4/1 $a = 0.8750$; $b = 4.4079$; $r = 0.9618$ for 7/1 $a = 0.9401$; $b = 1.9358$; $r = 0.9445$

for 5/2 $a = 1.0427$; $b = -1.5029$; $r = 0.9733$ for 8/1 $a = 0.9187$; $b = 3.0519$; $r = 0.9706$

for 6/3 $a = 1.0412$; $b = -1.6201$; $r = 0.9765$ for 9/3 $a = 0.7224$; $b = 10.6345$; $r = 0.8102$

for 10/3 $a = 0.7537$; $b = 9.5645$; $r = 0.8125$

Comparison of the above calculations shows higher coefficients for nitrodaps than those for their homologues; the best result has been obtained in the case of **6** and its parent 4,6-dap **3**.

The total and binding energy values as well as the core-core interaction energy and dipole moments of **4-10** calculated by AM1 method are given in Table 2.

Table 2

Total and binding energy, formation heat and dipole moment values for **4-10** calculated by AM1 method

	4	5	6
Total Energy (eV)	-2890.7584	-2890.7692	-2890.7089
Binding Energy (eV)	-120.8095	-120.8203	-120.7600
Core-Core Interaction (eV)	13675.4981	13348.7293	13345.1074
Heat of Formation (eV)	3.8386	3.8277	3.8880
Dipole moments (D)			
M _x	0.579	-2.898	0.309
M _y	4.301	-6.559	-8.175
M _z	-0.189	0.000	0.000
M (M)	4.344	7.171	8.180

	7	8	9	10
Total Energy (eV)	-3046.6303	-3046.6740	-3046.6694	-3046.4615
Binding Energy (eV)	-133.0236	-133.0673	-133.0627	-132.8547
Core-Core Interaction (eV)	15305.7446	15269.4395	14799.4017	15036.6736
Heat of Formation (eV)	3.557631	3.513895	3.518491	3.7265
Dipole moments (D)				
M _x	-0.831	-1.078	0.077	0.997
M _y	3.674	4.567	-8.320	-8.370
M _z	-0.032	-0.067	-0.250	-0.178
M (M)	3.767	4.693	8.324	8.431

The total energy values for **4-6** show the highest stability for isomer **5** and among **7-10** for isomer **8**.

Dipole moments of **5** and **6** are significantly higher than in the case of **4**, similarly, the values of **9** and **10** are higher than those of **7** and **8**; this fact results from the situation of nitrogen atoms in molecules **5,6** and **9,10** in positions 1, 6 and 4, 6, respectively.

The AM1 method has been used for calculation of effective charge values of **4-10**, given in Fig.1 and for optimisation of their geometry shown in Table 3.

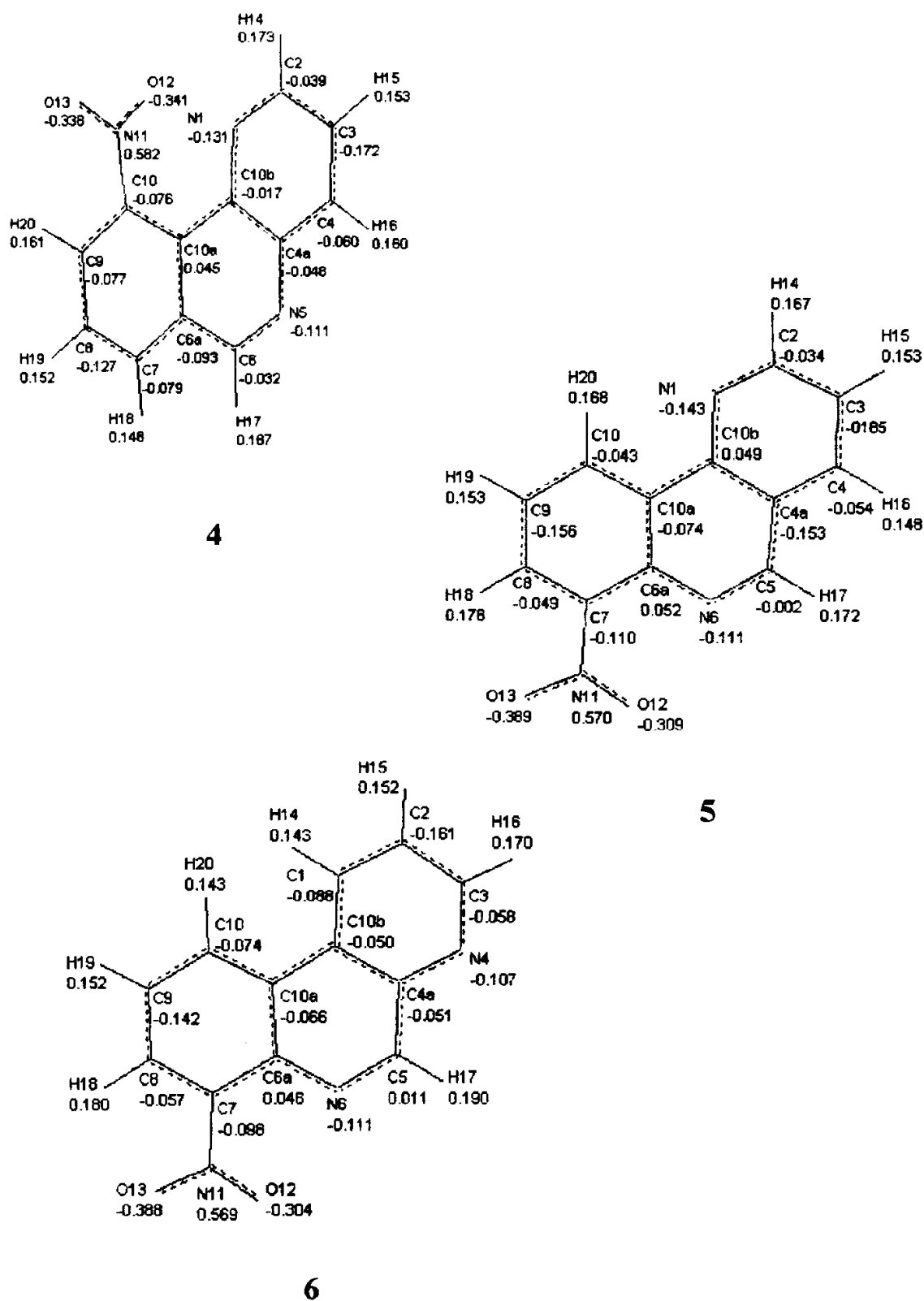
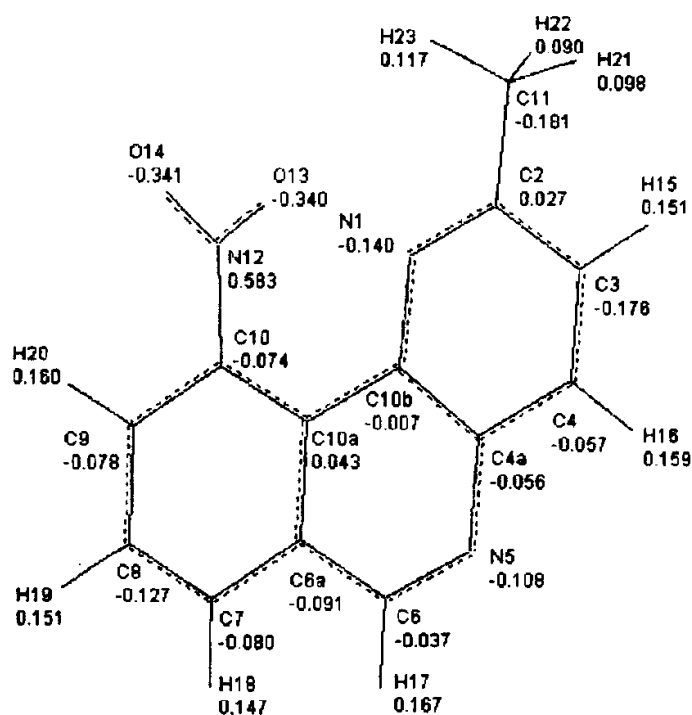
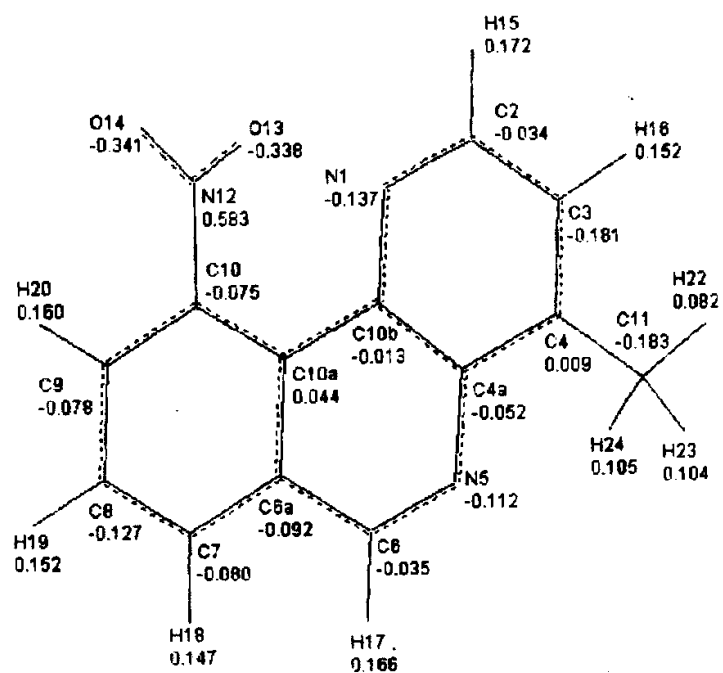


Fig. 1a
Effective charge values for 4 –calculated by AM1 method

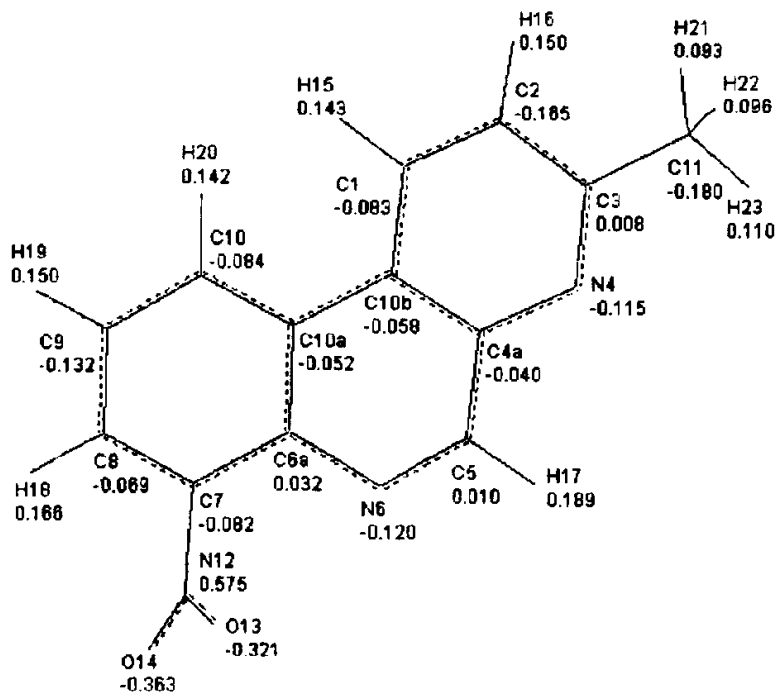


7

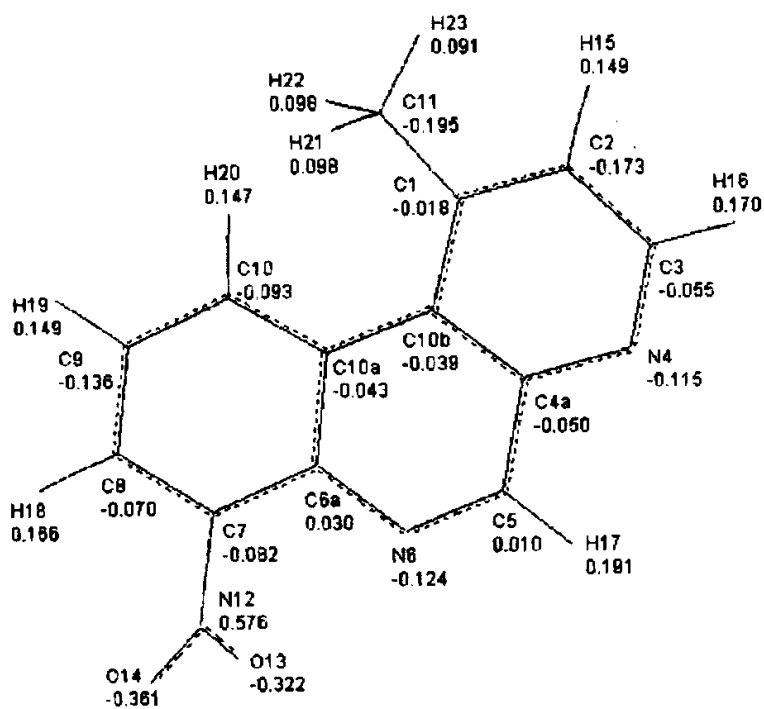


8

Fig. 1b
Effective charge values for 7, 8 calculated by AM1 method



9



10

Fig. 1c
Effective charge values for 9, 10 calculated by AM1 method

Table 3a

Bond lengths (Å) and angles (°) for 4-6 calculated by AM1 method

4		5		6	
N1-C2	1.32769	N1-C2	1.33057	C1-C2	1.38081
C2-C3	1.42101	C2-C3	1.42163	C2-C3	1.42113
C3-C4	1.37758	C3-C4	1.38076	C3-N4	1.33042
C4-C4a	1.42715	C4-C4a	1.41143	N4-C4a	1.36765
C4a-C10b	1.43584	C4a-C10b	1.42258	C4a-C10b	1.42327
C4a-N5	1.39298	C4a-C5	1.44357	C4a-C5	1.46264
N5-C6	1.30429	C5-N6	1.30488	C5-N6	1.30203
C6-C6a	1.45033	N6-C6a	1.39457	N6-C6a	1.39403
C6a-C10a	1.41585	C6a-C10a	1.42897	C6a-C10a	1.43009
C6a-C7	1.40778	C6a-C7	1.43348	C6a-C7	1.43286
C7-C8	1.38114	C7-C8	1.39644	C7-C8	1.39576
C8-C9	1.40242	C8-C9	1.39888	C8-C9	1.39934
C9-C10	1.39387	C9-C10	1.38169	C9-C10	1.38067
C10-C10a	1.41982	C10-C10a	1.40835	C10-C10a	1.40833
C10a-C10b	1.45911	C10a-C10b	1.45810	C10a-C10b	1.44450
C10b-N1	1.36800	C10b-N1	1.37209	C10b-N1	1.41663
C10-N11	1.50003	C7-N11	1.49347	C7-N11	1.49487
N11-O12	1.19838	N11-O12	1.19586	N11-O12	1.19549
N11-O13	1.19834	N11-O13	1.20887	N11-O13	1.20876
N1-C2-C3	123.803	N1-C2-C3	124.341	C1-C2-C3	118.826
C2-C3-C4	118.699	C2-C3-C4	118.268	C2-C3-N4	123.641
C3-C4-C4a	119.280	C3-C4-C4a	118.868	C3-N4-C4a	117.452
C4-C4a-C10b	117.941	C4-C4a-C10b	119.255	N4-C4a-C10b	123.358
C4a-C10b-N1	121.604	C4a-C10b-N1	121.435	C4a-C10b-N1	117.223
C10b-N1-C2	118.664	C10b-N1-C2	117.834	C10b-C1-C2	119.500
C4a-N5-C6	118.017	C4a-C5-N6	124.621	C4a-C5-N6	124.219
N5-C6-C6a	124.859	C5-N6-C6a	119.181	C5-N6-C6a	119.841
C6-C6a-C10a	118.709	N6-C6a-C10a	121.785	N6-C6a-C10a	121.413
C6a-C10a-C10b	117.429	C6a-C10a-C10b	118.429	C6a-C10a-C10b	118.487
C10a-C10b-C4a	118.092	C10a-C10b-C4a	117.949	C10a-C10b-C4a	119.072
C10b-C4a-N5	122.853	C10b-C4a-C5	118.035	C10b-C4a-C5	116.968
C6a-C7-C8	120.219	C6a-C7-C8	120.336	C6a-C7-C8	120.366
C7-C8-C9	120.017	C7-C8-C9	120.663	C7-C8-C9	120.495
C8-C9-C10	120.153	C8-C9-C10	120.397	C8-C9-C10	120.375
C9-C10-C10a	121.262	C9-C10-C10a	120.425	C9-C10-C10a	120.833
C10-C10a-C6a	117.201	C10-C10a-C6a	120.522	C10-C10a-C6a	119.947
C10a-C6a-C7	121.123	C10a-C6a-C7	117.657	C10a-C6a-C7	117.983
C9-C10-N11	116.524	C6-C7-N11	123.170	C6-C7-N11	123.189
C10-N11-O12	118.452	C7-N11-O12	122.528	C7-N11-O12	122.493
O12-N11-O13	123.042	O12-N11-O13	120.887	O12-N11-O13	120.977

Table 3b

Bond lengths (Å) and angles (°) for 7,8 calculated by AM1 method

7		8	
N1-C2	1.33714	N1-C2	1.32771
C2-C3	1.42844	C2-C3	1.41786
C3-C4	1.37535	C3-C4	1.38377
C4-C4a	1.42652	C4-C4a	1.43433
C4a-C10b	1.43510	C4a-C10b	1.43616
C4a-N5	1.39227	C4a-N5	1.39270
N5-C6	1.30429	N5-C6	1.30389
C6-C6a	1.49026	C6-C6a	1.44947
C6A-C10a	1.41593	C6A-C10a	1.41566
C6a-C7	1.40782	C6a-C7	1.40780
C7-C8	1.38101	C7-C8	1.38088
C8-C9	1.40238	C8-C9	1.40240
C9-C10	1.39356	C9-C10	1.39355
C10-C10a	1.41996	C10-C10a	1.42023
C10a-C10b	1.46052	C10a-C10b	1.46003
C10b-N1	1.36520	C10b-N1	1.36753
C2-C11	1.49533	C4-C11	1.48000
C10-N12	1.50018	C11-N12	1.50050
N12-O13	1.19838	N12-O13	1.19830
N12-O14	1.19839	N12-O14	1.19832
N1-C2-C3	122.431	N1-C2-C3	123.862
C2-C3-C4	119.442	C2-C3-C4	119.231
C3-C4-C4a	119.345	C3-C4-C4a	118.425
C4-C4a-C10b	117.672	C4-C4a-C10b	118.148
C4a-C10b-N1	121.970	C4a-C10b-N1	121.800
C10b-N1-C2	119.139	C10b-N1-C2	118.530
C4a-N5-C6	117.985	C4a-N5-C6	118.299
N5-C6-C6a	124.820	N5-C6-C6a	124.857
C6-C6a-C10a	118.777	C6-C6a-C10a	118.587
C6a-C10a-C10b	117.414	C6a-C10a-C10b	117.496
C10a-C10b-C4a	117.989	C10a-C10b-C4a	118.212
C10b-C4a-N5	123.014	C10b-C4a-N5	122.522
C10a-C6a-C7	121.153	C10a-C6a-C7	121.212
C6a-C7-C8	120.244	C6a-C7-C8	120.212
C7-C8-C9	119.989	C7-C8-C9	119.980
C8-C9-C10	120.155	C8-C9-C10	120.178
C9-C10-C10a	121.312	C9-C10-C10a	121.297
C10-C10a-C6a	117.146	C10-C10a-C6a	117.099
C3-C2-C11	117.766	C3-C4-C11	120.919
C10a-C10-N12	118.457	C10a-C10-N12	122.245
C10-N12-O14	118.477	C10-N12-O14	118.399
O13-N12-O14	122.997	O13-N12-O14	123.066

Table 3cBond lengths (Å) and angles (°) for **9,10** calculated by AM1 method

9		10	
C1-C2	1.37853	C1-C2	1.39311
C2-C3	1.42847	C2-C3	1.41220
C3-N4	1.33977	C3-N4	1.32947
N4-C4a	1.36507	N4-C4a	1.36522
C4a-C10b	1.42312	C4a-C10b	1.43191
C4a-C5	1.46553	C4a-C5	1.46447
C5-N6	1.30246	C5-N6	1.29891
N6-C6a	1.39530	N6-C6a	1.38410
C6a-C10a	1.42638	C6A-C10a	1.43217
C6a-C7	1.42908	C6a-C7	1.42951
C7-C8	1.38949	C7-C8	1.38818
C8-C9	1.40249	C8-C9	1.39896
C9-C10	1.38151	C9-C10	1.32288
C10-C10a	1.40951	C10-C10a	1.41003
C10a-C10b	1.44292	C10a-C10b	1.45400
C10b-C1	1.41560	C10b-C1	1.42690
C3-C11	1.49503	C1-C11	1.48298
C7-N12	1.49500	C7-N12	1.49665
N12-O13	1.19680	N12-O13	1.20203
N12-O14	1.20255	N12-O14	1.19691
C1-C2-C3	119.537	C1-C2-C3	120.284
C2-C3-N4	122.366	C2-C3-N4	122.802
C3-N4-C4a	117.915	C3-N4-C4a	117.483
N4-C4a-C10b	123.581	N4-C4a-C10b	124.714
C4a-C10b-C1	117.117	C4a-C10b-C1	115.853
C10b-C1-C2	119.482	C10b-C1-C2	118.862
C4a-C5-N6	124.152	C4a-C5-N6	124.006
C5-N6-C6a	119.160	C5-N6-C6a	118.788
N6-C6a-C10a	122.366	N6-C6a-C10a	122.966
C6a-C10a-C10b	118.019	C6a-C10a-C10b	118.282
C10a-C10b-C4a	119.094	C10a-C10b-C4a	117.296
C10b-C4a-C5	117.179	C10b-C4a-C5	118.608
C6a-C7-C8	121.273	C6a-C7-C8	121.538
C7-C8-C9	119.607	C7-C8-C9	118.727
C8-C9-C10	120.574	C8-C9-C10	120.880
C9-C10-C10a	121.004	C9-C10-C10a	122.327
C10-C10a-C6a	119.523	C10-C10a-C6a	117.315
C10a-C6a-C7	117.982	C10a-C6a-C7	122.327
C2-C3-C11	117.523	C2-C1-C11	115.536
C6a-C7-N12	120.374	C6a-C7-N12	120.361
C7-N12-O14	119.554	C7-N12-O14	119.449
O13-N12-O14	122.594	O13-N12-O14	122.668

In 4-6 the effective charge values at *ortho* positions to the nitro group and to nitrogen atoms are higher than those at other positions, due to the electron accepting character of NO₂ group and nitrogen atoms. Similarly, in 7-10 the effective charge values at *ortho* positions to the nitro group are higher than at other positions.

Comparing effective charge values of 7-10 with those of 4-6, the presence of electron-donating methyl group results in lower effective charge values of carbon atoms at *ortho* positions to this group (C3 for 7 and 8 and C2 for 9 and 10).

The geometry optimisation shows that in 4 and 5 the longest are C10a-C10b bonds, and the shortest N5-C6 and C5-N6 bonds, respectively. In methyl derivatives of 4, i.e. in 7 and 8 the longest are C10a-C10b bonds, and the shortest N5-C6 bonds, as in the parent 1,5-dap. In 6 as well as in its methyl derivatives 9 and 10 the longest are C4a-C5 bonds, and the shortest C5-N6 bonds.

For 4 and 5 larger than other are angles at both *ortho* positions to N5 and N6, respectively, i.e. for 4 the angles at C6 and C4a, and for 5 the angles at C5 and C6a. For 6 larger than other are angles at *ortho* positions to nitrogen atoms – at C5 and C3. For 7 and 8 the largest are angles at C6; for 9 and 10 larger than other are angles at C5 (C4a-C5-N6) and at C4a (N4-C4a-C10b).

REFERENCES

1. W. Śliwa, *Current Org. Chem.* 2003, 7, 995
2. B. Bachowska, *Monatsh. Chem.* 2002, 133, 1071
3. B. Marciniak, V. Pavlyuk, M. Deska, *Acta Cryst.* 2002, E58, 489
4. B. Dondela, W. Śliwa, *Khim. Get. Soedin.* 2000, 944
5. L. Chrzastek, W. Śliwa, *Chem. Papers* 2001, 55, 42
6. L. Chrzastek, M. Mielniczak, Z. Staroniewicz, W. Śliwa, *Khim. Get. Soedin.* 1999, 1396
7. E. Gurgul, B. Herman, R. Biczak, W. Śliwa, *Sci. Agric. Bohem.* 1997, 28, 245
8. R. Kovacič, M.A. Kassel, J.R. Ames, B.A. Feinberg, W. Śliwa, *J. Biopharm. Sci.* 1990, 1, 331
9. M. Deska, W. Śliwa, *Chem. Papers* 2002, 56, 309
10. J. Peszke, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej (Pedagogical University Issues) Chemia IV*, Częstochowa 1999, 129
11. B. Bachowska, T. Zujewska, *Monatsh. Chem.* 2001, 132, 849
12. B. Bachowska, T. Zujewska, *Polish J. Chem.* 1998, 72, 89
13. T. Zujewska, B. Bachowska, *Polish J. Chem.* 1998, 72, 2507
14. A. Gaudyn, W. Śliwa, *Chem. Papers* 1994, 48, 306
15. G. Matusiak, *Aust. J. Chem.* 1999, 52, 149

16. B. Bachowska, T. Zujewska, *Polish J. Chem.* 1996, **70**, 1324
17. J. Peszke, B. Mianowska, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 1997, **53A**, 2565
18. B. Mianowska, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 1996, **52A**, 397
19. B. Mianowska, W. Śliwa, *Acta Chim. Hung. Models Chem.* 1994, **131**, 761
20. B. Mianowska, W. Śliwa, *Acta Chim. Hung.* 1991, **128**, 93
21. B. Mianowska, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 1990, **46A**, 767
22. J. Peszke, W. Śliwa, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej (Pedagogical University Issues) Chemia IV*, Częstochowa 1999, 145
23. G. Matusiak, W. Śliwa, *Acta Chim. Hung.* 1988, **125**, 267
24. J. Peszke, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 2002, **58A**, 2127
25. J. Peszke, M. Mielniczak, W. Śliwa, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej (Pedagogical University Issues) Chemia II*, Częstochowa 1998, 145.

Jerzy Peszke
Lidia Chrzastek
Wanda Śliwa *

Badanie widm w nadfiolecie nitrodiazafenantrenów i ich homologów przy użyciu metody AM1 CI

Streszczenie: Dla trzech izomerycznych nitrodiazafenantrenów 4-6 i ich czterech homologów 7-10 obliczono wartości dotyczące spektroskopii w nadfiolecie i strukturę elektronową oraz wykonano optymalizację geometrii stosując metodę AM1 CI.

Barbara Dondela ¹
Marian Mielniczak ²
Wanda Śliwa ^{1*}

^{1, 1*} *Pedagogical University, Institute of Chemistry and Environmental Protection*

42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15

e-mail: w.sliwa@wsp.czyst.pl

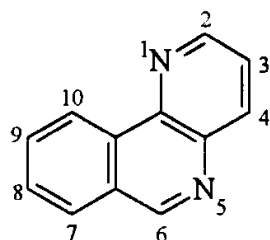
² *Secondary School, 66-110 Babimost, ul. Żwirki i Wigury 3*

ANALYSIS OF ¹³C NMR SPECTRA OF METHYLBENZONAPHTHYRIDINES, BENZONAPHTHYRIDINIUM QUATERNARY SALTS AND ALKYL BENZONAPHTHYRIDONES

Abstract: In the paper ¹³C NMR data of two methylbenzonaphthyridines, seven benzonaphthyridinium quaternary salts and three alkylbenzonaphthyridones are discussed and compared with those of parent benzonaphthyridines.

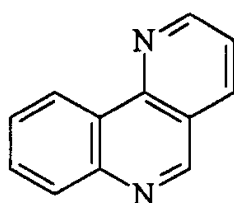
Introduction

The present work is a continuation of our study on reactivity ¹⁻⁴ as well as on physicochemical ⁵⁻⁹ and biological ¹⁰⁻¹³ properties of isomeric benzonaphthyridines (bn) 1 - 3 and their derivatives.



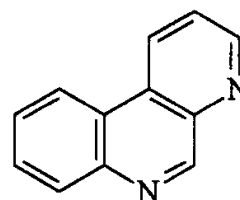
benzo[*c*]-1,5-naphthyridine

1



benzo[*h*]-1,6-naphthyridine

2

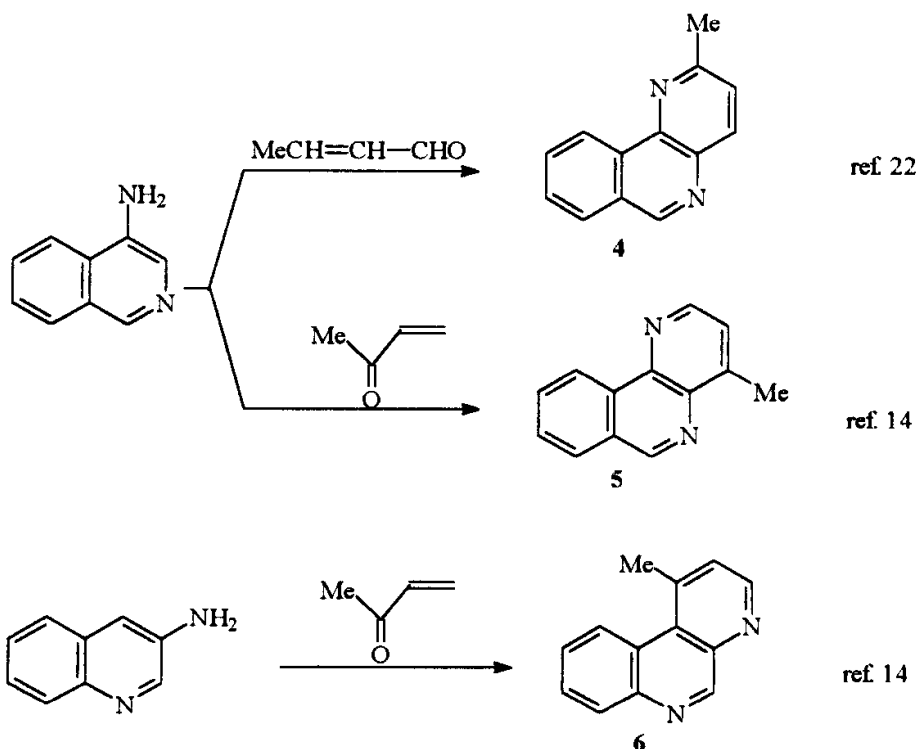


benzo[*f*]-1,7-naphthyridine

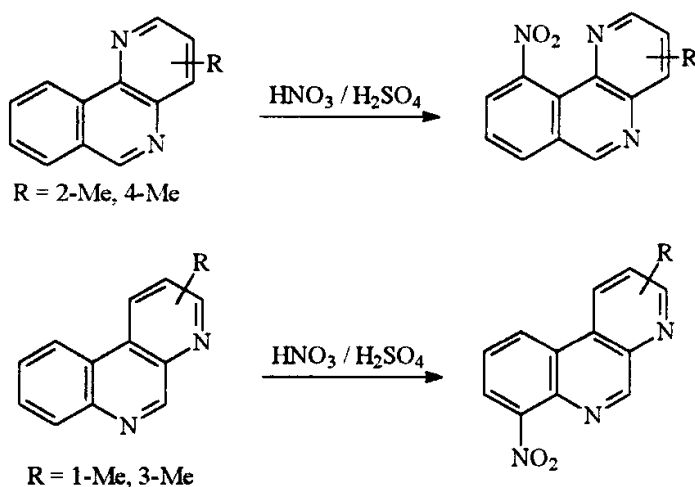
3

The C- and N-substituted bns are known; the former ones are represented by formyl bns¹⁴ and aminobns^{3,15,16} and the latter ones—by quaternary benzonaphthyridinium salts¹⁷⁻¹⁹ and bn N-oxides^{20,21}.

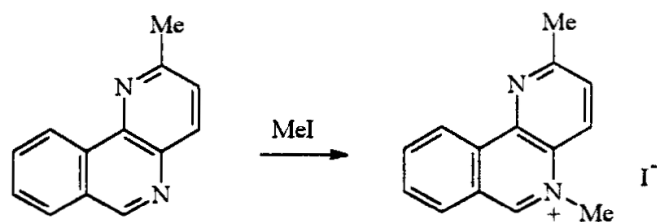
Examples of C-substituted bn derivatives are methylbns, obtained from appropriate aminoazanaphthalenes by modified Skraup procedure, *i.e.* replacing glycerin by crotonaldehyde or methyl vinyl ketone.



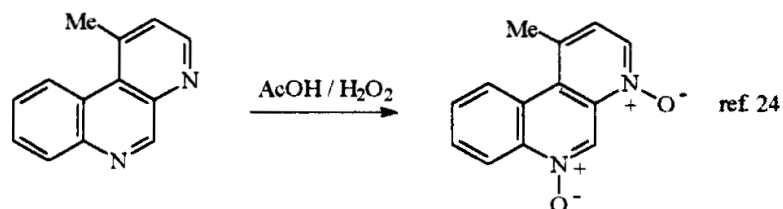
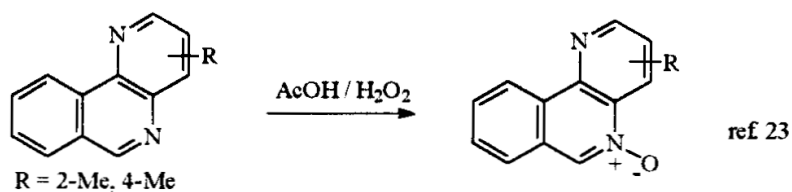
Among reactions of methylbns should be mentioned their - nitration¹⁰



- quaternization ²

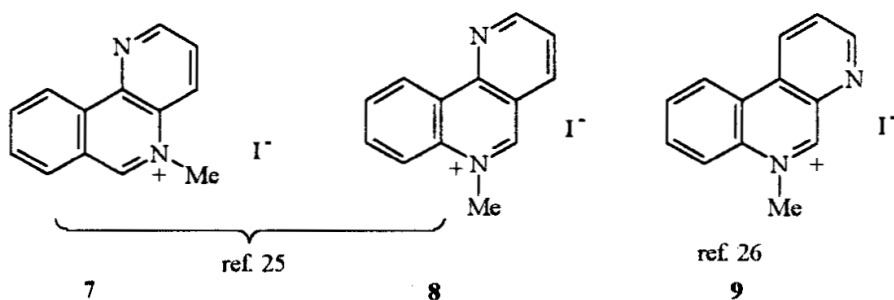


- and N-oxidation

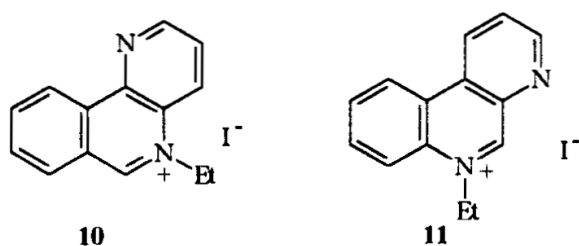


Examples of N-substituted bn derivatives are quaternary salts obtained by reacting bns

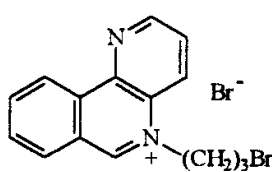
- with methyl iodide



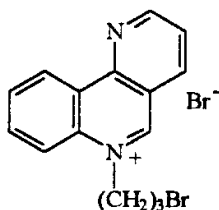
- with ethyl iodide ²



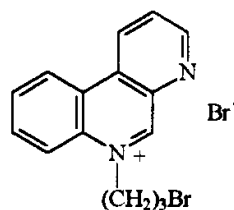
- with 1,3-dibromopropane ²



12

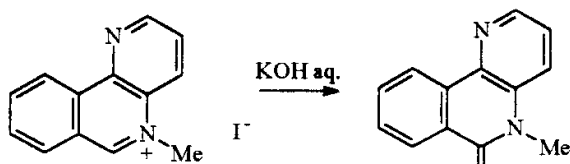


13



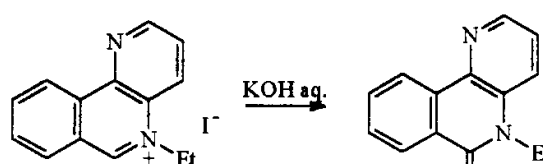
14

The treatment of quaternary benzonaphthyridinium salts with saturated potassium hydroxide solution leads to alkylbenzonaphthyridones ².



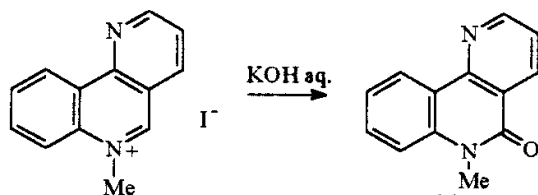
7

15



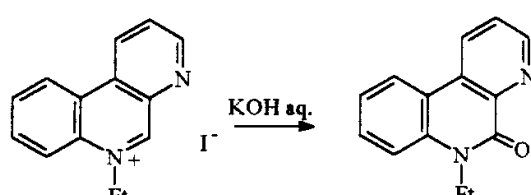
10

17



8

16



11

18

Analysis of ¹³C NMR spectra of bn derivatives

In the continuation of our ¹³C NMR investigation of bn derivatives ^{10,24,27,28}, in this work the ¹³C NMR data for two methylbens 5, 6, seven quaternary salts 7, 8 and 10 - 14 and three alkylbenzonaphthyridones 15 - 17 are presented; for comparative purposes also ¹³C NMR values for parent bns 1 - 3 ²⁸ are given.

The ¹³C NMR spectra were recorded on a 500 MHz Bruker spectrometer in DMSO-d₆ with noise band decoupling, using TMS as a standard; the chemical shift values are given in Tables 1 - 3.

Table 1 ^{13}C NMR chemical shift values for bns 1 - 3 and methylbns 5, 6 (in DMSO-d_6 , with TMS as a standard)

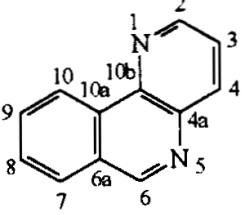
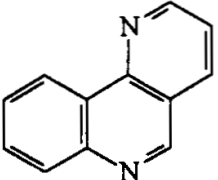
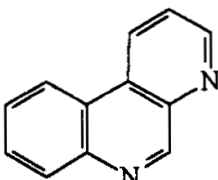
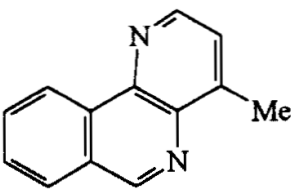

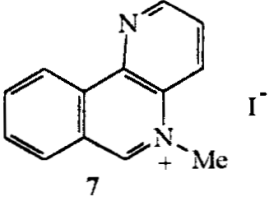
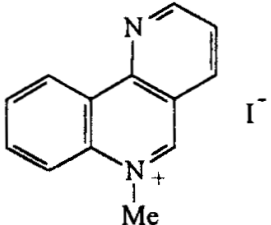
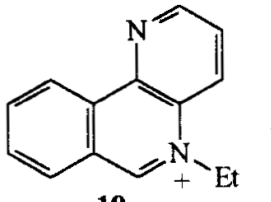
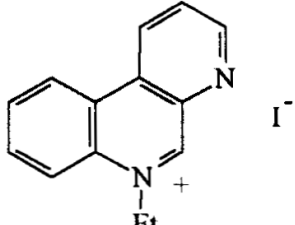
Compound	δ (ppm)
 <p>1</p>	154.3 (C6); 149.7 (C2); 140.2 (C10b); 138.7 (C4a); 137.0 (C4); 132.5 (C10a); 131.7 (C9); 129.4 (C7); 128.3 (C8); 127.9 (C6a); 124.3 (C10); 122.6 (C3)
 <p>2</p>	153.8 (C5); 153.3 (C2); 147.2 (C6a); 146.1 (C10b); 136.6 (C4); 130.3 (C7); 129.2 (C8); 127.5 (C9); 124.6 (C4a); 123.5 (C10); 123.2 (C3); 120.6 (C10a)
 <p>3</p>	154.0 (C5); 151.3 (C3); 143.5 (C6a); 141.1 (C4a); 131.0 (C1); 129.6 (C7); 129.5 (C8); 127.9 (C9); 127.5 (C10b); 126.1 (C10); 123.3 (C2); 122.9 (C10a)
 <p>5</p>	153.0 (C6); 149.1 (C2); 146.3 (C10b); 139.6 (C4a); 138.0 (C4); 132.8 (C10a); 131.5 (C9); 129.2 (C7); 128.2 (C8); 127.8 (C6a); 124.9 (C10); 122.9 (C3); 17.2 (CH ₃)
 <p>6</p>	149.3 (C5); 148.1 (C6a); 145.6(C4a); 143.3 (C3); 142.3 (C10b); 140.8 (C10a); 129.4 (C1); 128.4 (C7); 126.4 (C8); 125.5 (C9); 123.8 (C10); 111.4 (C2); 25.5 (CH ₃)

Table 2

¹³C NMR chemical shift values for benzonaphthyridinium quaternary salts **7**, **8** and **10** - **14** (in DMSO-d₆, with TMS as a standard)

Compound	δ (ppm)
 <p style="text-align: center;">7</p>	156.3 (C6); 152.5 (C2); 140.5 (C10b); 138.2 (C4); 134.8 (C4a); 132.1 (C9); 131.8 (C7); 130.9 (C10a); 128.8 (C8); 126.4 (C10); 125.3 (C6a); 123.4 (C3); 45.4 (N ⁺ CH ₃)
 <p style="text-align: center;">8</p>	159.4 (C5); 156.6 (C6a); 148.6 (C10b); 140.2 (C2); 136.4 (C4a); 133.4 (C4); 130.7 (C7); 126.3 (C10a); 125.6 (C8); 124.6 (C9); 119.6 (C10); 119.3 (C3); 46.0 (N ⁺ CH ₃)
 <p style="text-align: center;">10</p>	155.6 (C6); 152.4 (C2); 141.0 (C10b); 138.2 (C4); 134.9 (C4a); 132.3 (C9); 131.7 (C7); 129.8 (C10a); 128.4 (C8); 126.4 (C10); 125.5 (C6a); 123.4 (C3); 53.0 (N ⁺ CH ₂); 14.8 (CH ₃)
 <p style="text-align: center;">11</p>	155.6 (C5); 154.3 (C3); 139.7 (C6a); 133.1 (C4a); 132.7 (C7); 132.3 (C10b); 131.5 (C8); 130.7 (C10); 130.6 (C1); 125.7 (C10a); 125.4 (C2); 120.0 (C9); 53.7 (N ⁺ CH ₂); 15.1 (CH ₃)

to be continued

Table 2 (continued)

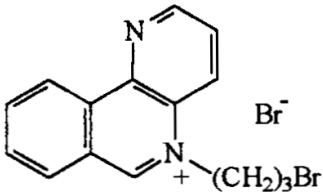
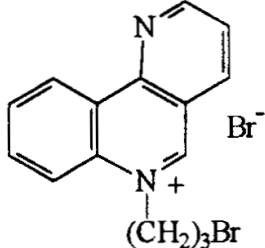
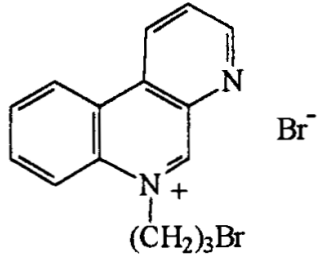
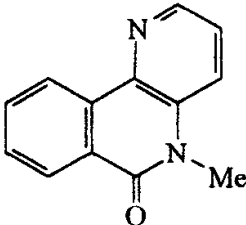
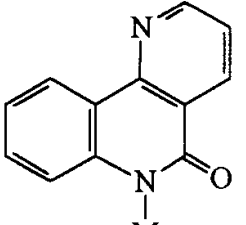
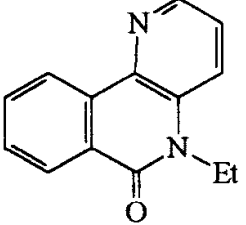
 <p style="text-align: center;">12</p>	<p>156.4 (C6); 154.3 (C2); 152.4 (C10b); 149.8 (C4a); 141.1 (C4); 138.4 (C9); 135.1 (C7); 131.7 (C10a); 129.5 (C8); 126.4 (C10); 123.4 (C6a); 122.6 (C3); 56.1 (N⁺CH₂); 31.9 (CH₂Br); 30.4 (-CH₂-)</p>
 <p style="text-align: center;">13</p>	<p>156.8 (C5); 153.9 (C2); 153.2 (C10b); 140.4 (C6a); 136.8 (C4); 133.5 (C4a); 130.4 (C7); 128.9 (C10a); 127.6 (C8); 125.1 (C9); 123.5 (C10); 123.2 (C3); 54.9 (N⁺CH₂); 38.7 (CH₂Br); 28.8 (-CH₂-)</p>
 <p style="text-align: center;">14</p>	<p>154.2 (C5); 151.3 (C3); 143.5 (C6a); 141.2 (C4a); 131.0 (C7); 129.5 (C10b); 127.8 (C8); 127.5 (C10); 126.0 (C1); 123.3 (C10a); 123.1 (C2); 122.9 (C9); overlapped by DMSO (-CH₂CH₂CH₂Br)</p>

Table 3

^{13}C NMR chemical shift values for alkylbenzonaphthyridones 15-17
(in DMSO- d_6 , with TMS as a standard)

Compound	δ (ppm)
 <p style="text-align: center;">15</p>	159.9 (C6); 143.5 (C2); 135.7 (C4a); 134.0 (C10b); 133.8 (C4); 132.1 (C10a); 129.7 (C9); 127.5 (C7); 126.2 (C6a); 124.4 (C8); 124.1 (C10); 123.1 (C3); 23.5 (CH ₃)
 <p style="text-align: center;">16</p>	160.5 (C5); 154.1 (C2); 149.3 (C6a); 138.9 (C10b); 136.3 (C4); 131.5 (C7); 124.3 (C8); 123.5 (C9); 122.6 (C10); 120.3 (C4a); 119.6 (C10a); 115.4 (C3); 29.6 (CH ₃)
 <p style="text-align: center;">17</p>	159.4 (C6); 143.5 (C2); 136.0 (C4a); 134.1 (C10b); 132.8 (C4); 132.7 (C10a); 129.7 (C9); 127.5 (C7); 126.2 (C6a); 124.5 (C8); 123.2 (C10); 122.9 (C3); 36.7 (N ⁺ CH ₂); 12.6 (CH ₃)

In bns ²⁹, as well as in methylbns ⁷, quaternary salts ^{5,30} and alkylbenzonaphthyridones ³⁰, C5 and C6 signals lie in the lowest field, and those of carbon atoms of the side ring situated in *meta* position to the nitrogen atom are found in the highest field, according to the charge distribution in the molecule.

In methylbns 5, 6 the upfield shift of signals of all tertiary carbon atoms as compared to those of bns is observed (except for C3 and C10 in 5), this fact being due to the presence of the electron-donating methyl groups.

Quaternization of nitrogen atoms in the central ring results in changes of ^{13}C NMR spectra as compared to those of parent bns. In all quaternary salts under investigation the downfield shift of signals of carbon atoms in *ortho* position to quaternized nitrogen atom is observed.

For 1,5 bn salts, *i.e.* 7, 10 and 12 the signals of carbon atoms of the side ring, situated in *ortho* and *para* position to the nitrogen atom are shifted downfield as compared to those of the parent bn 1, due to the presence of positively charged N5 atom; for 1,6 bn salts, *i.e.* 8 and 13 the downfield shifts of C4a and for the 4,6 bn salt 11 the downfield shift of C3 signals have been observed.

In alkylbenzonaphthyridones, as could be expected, the C signals of carbonyl groups are downfield shifted as compared to these values of bns; the highest difference (6,7 ppm) was found in the case of 16.

REFERENCES

1. M. Deska, W. Śliwa, *Chem. Papers* 2002, **56**, 309
2. B. Dondela, W. Śliwa, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* 2000, 944
3. L. Chrzastek, W. Śliwa, *Chem. Papers* 2001, **55**, 42
4. B. Bachowska, T. Zujewska, *Monatsh. Chem.* 2001, **132**, 849
5. J. Peszke, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 2002, **58A**, 2127
6. J. Peszke, B. Mianowska, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 1997, **53A**, 2565
7. B. Mianowska, W. Śliwa, *Spectrochim. Acta* 1996, **52A**, 397
8. B. Marciniak, V. Pavlyuk, B. Dondela, *Acta Cryst.* 2002, **E58**, 484
9. B. Marciniak, V. Pavlyuk, M. Deska, *Acta Cryst.* 2002, **E58**, 489
10. L. Chrzastek, M. Mielniczak, Z. Staroniewicz, W. Śliwa, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* 1999, 1396
11. E. Gurgul, B. Herman, R. Biczak, W. Śliwa, *Sci. Agricult. Bohem.* 1997, **28**, 245
12. R. Kovacič, M.A. Kassel, J.R. Ames, B.A. Feinberg, W. Śliwa, *J. Biopharm. Sci.* 1990, **1**, 331
13. G. Matusiak, W. Śliwa, *Acta Chim. Hung.* 1988, **125**, 267
14. L. Chrzastek, B. Mianowska, W. Śliwa, *Aust. J. Chem.* 1994, **47**, 2129
15. W. Śliwa, M. Mielniczak, *Chem. Papers* 1998, **52**, 747
16. M. Paluszewski, W. Śliwa, *Aust. J. Chem.* 1993, **46**, 1115
17. W. Śliwa, *Current Org. Chem.*, 2003, **7**, 995
18. B. Bachowska, T. Zujewska, *Aust. J. Chem.* 2001, **54**, 105
19. J. Peszke, Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), *Chemia IV*, Częstochowa 1999, 129
20. B. Bachowska, *Monatsh. Chem.* 2002, **133**, 1071
21. T. Zujewska, B. Bachowska, *Aust. J. Chem.* 1996, **49**, 523
22. M. Jastrzębska-Głapa, J. Młochowski, W. Śliwa, *J. Prakt. Chem.* 1977, **319**, 883
23. W. Śliwa, M. Mielniczak, Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues), *Chemia I*, Częstochowa 1997, 131

24. M. Mielniczak, J. Peszke, W. Śliwa, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues)*, *Chemia II*, Częstochowa 1998, 115
25. M. Jastrzębska-Głapa, J. Młochowski, W. Śliwa, *Polish J. Chem.* 1979, **53**, 811
26. Y. Hamada, I. Takeuchi, M. Hirota, *Chem. Pharm. Bull.* 1974, **22**, 485
27. L. Chrząstek, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie (Pedagogical University Issues)*, *Chemia IV*, Częstochowa 1999, 137
28. A. Könnicke, E. Lippmann, J. Młochowski, W. Śliwa, *Org. Magn. Res.* 1979, **12**, 696
29. B. Mianowska, W. Śliwa, *Acta Chim. Hung.* 1991, **128**, 93
30. B. Dondela, Doctor Thesis, Jagiellonian University, Kraków 2002.

Barbara Dondela
Marian Mielniczak
Wanda Śliwa *

Analiza widm ^{13}C NMR metylobenzonaftyrydyn, czwartorzędowych soli benzenaftyrydyniowych i alkilobenzonaftyrydonów

Streszczenie: W artykule przedstawiono dyskusję danych dotyczących widm ^{13}C NMR dwóch metylobenzonaftyrydyn, siedmiu czwartorzędowych soli benzenaftyrydyniowych i trzech alkilobenzonaftyrydonów oraz porównanie ich z wartościami dla macierzystych benzenaftyrydyn.

Ewa Różycka-Sokołowska, Małgorzata Szyrej, Joanna Kończyk,
Agnieszka Balińska, Bernard Marciniak *

*Pedagogical University, Institute of Chemistry and Environmental Protection
42-201 Częstochowa, Armii Krajowej Ave 13/15
e-mail: crystal@cz.onet.pl*

NUCLEATION BEHAVIOUR OF THE GROWTH SOLUTIONS OF FLUORANTHENE IN 1,2-DICHLOROETHANE

Abstract: The nucleation kinetics of fluoranthene in 1,2-dichloroethane solution from which good quality crystals of that hydrocarbon were previously grown have been studied. Measurements of the metastable zone width (MSZW), represented by the maximum undercooling ($\Delta\Theta_{max}$), which were carried out by means of the density, ultrasonic velocity and transparency techniques, have shown the great influence of the detection manner of the crystallisation onset on the determined values of the first precipitation temperatures (T_p) as well as on the MSZW values. Moreover, from the assessment of this parameter as a function of cooling rate (b), the linear dependence between $\log b$ and $\log \Delta\Theta_{max}$ was established. Basing on the nucleation orders (m) and the nucleation rate constants (k_N) resulting from this assessment, the nucleation rate (R_N) and the interfacial tension (γ_{sl}) values for fluoranthene in the solution at the growth temperature of its crystals have been determined. A good agreement obtained between the γ_{sl} values derived from the MSZW determined by these three techniques may be treated as one of the most interesting results of this study.

1. Introduction

The growth and nucleation of large size crystals of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from chlorine derivative solutions are the subject of our previous papers [1-3]. Due to the extended π electron system of constituent molecules, charge carriers and excitons in this class of crystals can be excited

by light in the visible or near UV spectral range and this fact favours their potential applicability as low cost photoconductors [4]. The hydrocarbon fluoranthene ($C_{16}H_{10}$) is usually used as a dopant of molecular crystals, prepared for laser spectroscopy [5].

This study deals with the nucleation studies of fluoranthene in the not yet investigated solution of this hydrocarbon in 1,2-dichloroethane (1,2- $C_2H_4Cl_2$) from which its crystals with typical dimensions of $32 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ were grown on spontaneously formed seeds under conditions of constant temperature growth, as described in the previous paper [2]. The experimental investigations concerning the metastability zone width (MSZW) were carried out with the help of the three microprocessor instruments constructed by us for measurement of the density, ultrasonic velocity and transparency of solutions. The data of metastable zone width were then processed in order to determine the expression for the nucleation rate, according to Nyvlt [6], and to calculate the values of the interfacial tension of fluoranthene at the growth temperature of its crystals as well as the radius of the critical nucleus.

2. Experimental procedure

2.1. Purification and sample preparation

The analytically pure fluoranthene purchased from International Enzymes Limited, England, was the starting material. This material was initially recrystallised from distilled benzene, extensively chromatographed on columns filled with SiO_2 and Al_2O_3 , and sublimed under vacuum. Such prepurified material was then zone refined with the help of a multistage zone refiner with stirring [7] (two-fold passage of 100 molten zones with the rate of 1 cm/h in the first, and 0.5 cm/h in the second stage) and the material collected from the central and upper parts of the zone-melted ingots was used in the further studies. Gas chromatographic analyses (GC-FID and GC-MS) performed under conditions given in the previous paper [2] have shown that the total impurity content in such purified material was $\leq 10^{-3}$ mass %.

The 1,2-dichloroethane (1,2- $C_2H_4Cl_2$) solvent, used without further purification was supplied by Fluka, and had a guaranteed purity of ≥ 99.5 mass %. In all experiments, solutions of five different concentrations, from 0.1709 to 0.1820 mole fract., were used. The solutions were prepared in a tightly closed flask using an electronic balance with an accuracy of $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ kg. To ensure the complete dissolution of fluoranthene, they were agitated at the temperature of a few degrees above the saturation point.

2.2. Measurements

The nucleation studies were carried out with specially designed microprocessor instruments, described in detail in our previous paper [8]. According to the vibrating tube method [9] used by us, the density measurements involved determining the vibration periods of the empty (t_e), filled with the investigated solution (t_x) and filled with three-fold distilled water (conductivity lower than $1 \mu\text{S}$) (t_w) small diameter glass tube bent in the shape of the letter U. Then, the density of the investigated solution (d_x) was calculated from the equation

$$d_x = \frac{t_x^2 - t_w^2}{K} + d_w, \quad (1)$$

in which the calibration constant K is expressed as $K = \frac{t_w^2 - t_a^2}{d_w - d_a}$, where d_w and

d_a are the density of water (998.2 kg/m^3 at 293K) and the air (1.2 kg/m^3 at 293K), respectively.

The measurements of ultrasonic velocity involved determining the averaging travel time (t) of the acoustic signal of $1\text{-}10\text{MHz}$ through the solution sample placed in a vessel of 5 cm^3 between the two PbZrO_3 piezoelectric transducers. Knowing the acoustic path (l) of the vessel measured as the travel time for three-fold distilled water used as a pattern, the velocity of ultrasonic waves propagation (v) in the solution was determined as a quotient l/t .

The data processing sets installed in these two microprocessor instruments enabled measurements of temperature, density and ultrasonic velocity of the investigated solution with accuracy $\pm 10^{-2} \text{ K}$, $\pm 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ and $\pm 2 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$, respectively.

The operation principle of the apparatus used in the transparency investigations involved the measurement of the photodiode potential which was generated by the light beam of $680\text{-}800\text{nm}$ incident on it after passing through the sample of solution, placed in a glass cuvette. A magnetic stirrer was used for the agitation of the sample. In the apparatus used the potential was measured with accuracy of $\pm 10^{-2} \text{ mV}$, while the temperature with the precision of $\pm 10^{-2} \text{ K}$.

A Peltier thermostat used in all three instruments enabled the achievement of continuous linear cooling at a few different rates in the temperature range between 288 and 313 K. Therefore, it was possible to perform nucleation experiments under conditions of linear cooling of solutions with the five different rates equal to 0.072, 0.090, 0.114, 0.132 and 0.150 K/min. Under these conditions, monitoring the onset of crystallisation by changes in the solution density, ultrasonic velocity and transparency, the temperatures corresponding to the maximum undercooling $\Delta\Theta_{max}$ achievable before precipitation occurred in them, have been determined. The values of $\Delta\Theta_{max}$, which is usually taken as a measure of the MSZW, were assessed as the differences between the solute solubility (T_s) and first precipitation (T_p) temperatures. Each experiment was performed 5-10 times to ensure reproducibility of the measured values of the first precipitation temperature. The solubility temperature of fluoranthene was measured using the synthetic-dynamic method described in a previous paper [10]. Reproducibility of the measurements was ± 3 K corresponding to a relative error in compositions $< 1\%$.

3. Results and discussion

As mentioned in the experimental section, in all three methods used in this study, the nucleation experiments were carried out for five different concentrations in the range between 0.1709 and 0.1820 mole fract. under conditions of the linear cooling with the five different rates equal to 0.072, 0.090, 0.114, 0.132 and 0.150 K/min. The first precipitation temperatures (T_p) and the values of the MSZW (expressed as the difference between the solubility (T_s) and T_p temperatures) determined for the five above cooling rates are listed in Table 1.

Table 1

Values of the saturation (T_s) and first precipitation (T_p) temperatures and the metastable zone width for solutions of fluoranthene in 1,2-dichloroethane

b [K·min ⁻¹]	Density			Ultrasonic velocity		Transparency	
	T_s [K]	T_p [K]	$\Delta\Theta_{\max(d)}$ [K]	T_p [K]	$\Delta\Theta_{\max(u)}$ [K]	T_p [K]	$\Delta\Theta_{\max(t)}$ [K]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
$x_s = 0.1709$							
0.072	309.76	294.20	15.56	295.57	14.19	298.96	10.80
0.090	309.76	293.49	16.27	294.91	14.85	298.48	11.28
0.114	309.76	292.70	17.06	294.15	15.61	297.89	11.87
0.132	309.76	292.14	17.62	293.66	16.10	297.47	12.29
0.150	309.76	291.68	18.08	293.23	16.53	297.10	12.66
$x_s = 0.1737$							
0.072	310.31	295.21	15.10	296.37	13.94	299.62	10.69
0.090	310.31	294.50	15.81	295.72	14.59	299.14	11.17
0.114	310.31	293.69	16.62	294.96	15.35	298.53	11.78
0.132	310.31	293.17	17.14	294.46	15.85	298.12	12.19
0.150	310.31	292.69	17.62	294.01	16.30	297.74	12.57
$x = 0.1765$							
0.072	310.85	296.21	14.64	297.18	13.67	300.28	10.57
0.090	310.85	295.50	15.35	296.48	14.37	299.79	11.06
0.114	310.85	294.70	16.15	295.71	15.14	299.19	11.66
0.132	310.85	294.17	16.68	295.23	15.62	298.76	12.09
0.150	310.85	293.69	17.16	294.78	16.07	298.36	12.49
$x = 0.1793$							
0.072	311.38	297.21	14.17	298.06	13.32	300.92	10.46
0.090	311.38	296.49	14.89	297.35	14.03	300.43	10.95
0.114	311.38	295.71	15.67	296.58	14.80	299.81	11.57
0.132	311.38	295.16	16.22	296.08	15.30	299.40	11.98
0.150	311.38	294.68	16.70	295.65	15.73	298.99	12.39
$x = 0.1820$							
0.072	311.90	298.17	13.73	298.73	13.17	301.56	10.34
0.090	311.90	297.46	14.44	298.05	13.85	301.05	10.85
0.114	311.90	296.65	15.25	297.26	14.64	300.42	11.48
0.132	311.90	296.10	15.80	296.75	15.15	299.98	11.92
0.150	311.90	295.64	16.26	296.29	15.61	299.60	12.30

This table shows that the first precipitation temperatures determined for each cooling rate used increase with the solution concentration while the width of the metastable zone ($\Delta\Theta_{\max}$) decreases.

It can also be seen from this table that the values of $\Delta\Theta_{\max}$ assessed from the T_p temperatures for all the five solution concentrations differ significantly between each other. Depending on the used cooling rate, the mean values of $\Delta\Theta_{\max}$ changed in the investigated range of solution concentration from 14.64 to 17.16, 13.66 to 16.05 and from 10.57 to 12.48 for the density, ultrasonic velocity and transparency methods, respectively.

The differences in the above values of $\Delta\Theta_{\max}$ indicate that the detection manner of the onset of crystallisation strongly influences the assessment of the MSZW. It was proved that the most sensitive method is the one based on the detection of this onset of crystallisation by the change in the transparency of the solution observed as a rapid decrease of the photodiode potential (U).

According to the empirical relation proposed by Nyvlt [6], nucleation kinetics is characterised by relationship between the maximum allowable supersaturation Δx_{\max} (*i.e.* MSZW) and the mass nucleation rate R_N in the form:

$$R_N = k_N \Delta x_{\max}^m, \quad (2)$$

where the exponent m is referred to as the apparent order of nucleation and k_N is the nucleation rate constant.

The relationship between the maximum allowable supersaturation Δx_{\max} and maximum allowable undercooling is expressed as:

$$\Delta x_{\max} = (dx^*/dT) \Delta\Theta_{\max}, \quad (3)$$

where dx^*/dT is the rate of change of solubility with temperature. With respect to nucleation in a solution cooled down at the constant rate, the following relation between the maximum allowable undercooling $\Delta\Theta_{\max}$ and the cooling rate b is expressed

$$\log b = (m - 1) \log(dx^*/dT) + \log k_N + m \log(\Delta\Theta_{\max}) \quad (4)$$

Thus a plot of $\log b$ against $\log(\Delta\Theta_{\max})$ should yield a straight line of a gradient m . The values of $\Delta\Theta_{\max}$ obtained for the investigated solutions from the density, ultrasonic velocity and transparency measurements (Table 1) fulfil well the linear relation between $\log b$ and $\log(\Delta\Theta_{\max})$ as it is shown in Fig. 1.

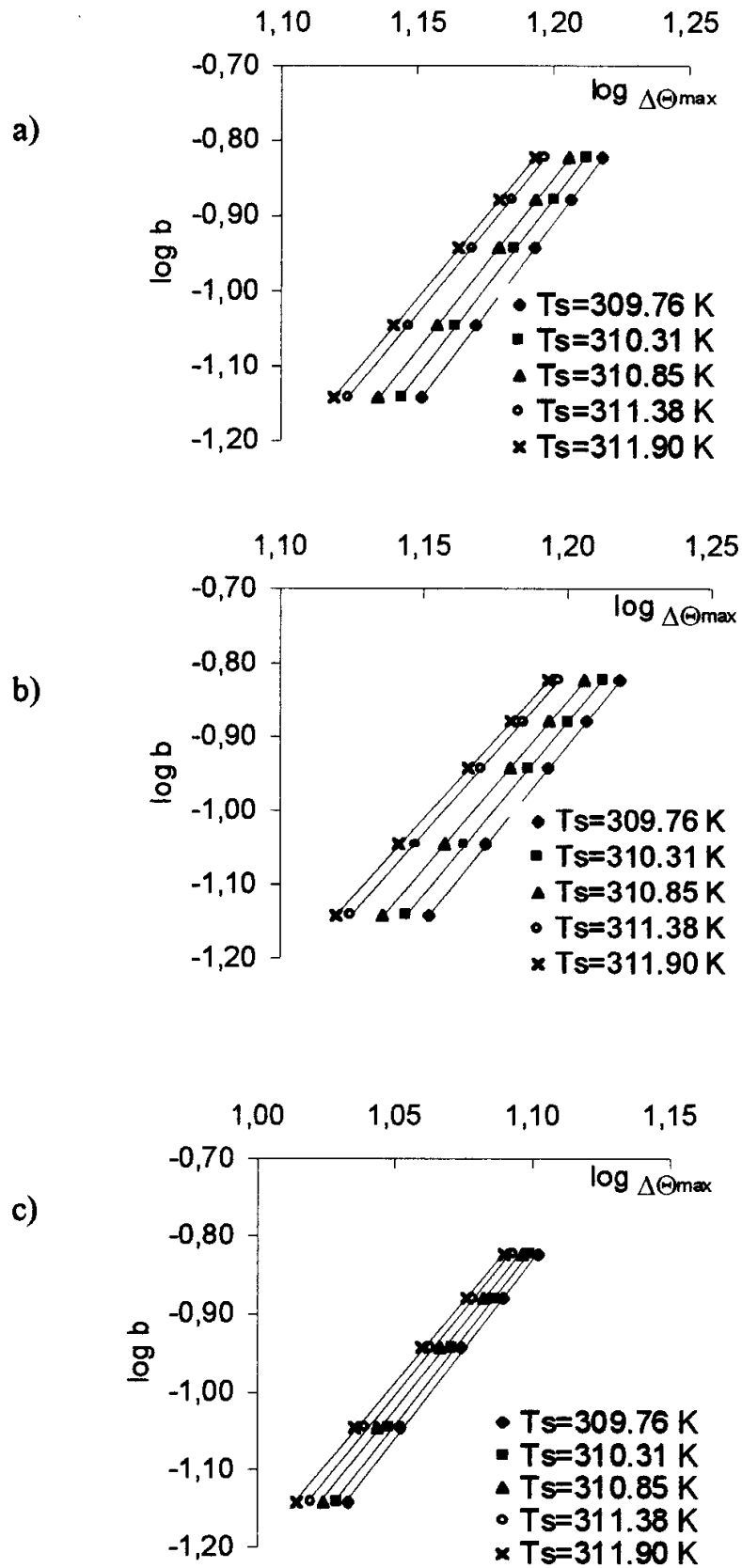


Fig. 1. Plots of $\log b$ versus $\log \Delta\Theta_{\max}$ from the density (a), ultrasonic velocity (b) and transparency (c) measurements

Analysing the data listed in Table 1 and looking at Figs. 1a-c, it can be noticed that the MSZW of the solutions increases with the cooling rate for all the experimental conditions explored. The values of the order of nucleation rate (m) and the constant of nucleation rate (k_N) of Eq. 2, based on empirical nucleation rate were evaluated by regression analysis from the slopes and intercepts found in Fig. 1 and shown in Table 2.

Table 2.
Values of the nucleation parameters of eq. 2.

T_s [K]	Density		Ultrasonic velocity		Transparency	
	$m_{(d)}$	$k_{N(d)}$	$m_{(u)}$	$k_{N(u)}$	$m_{(t)}$	$k_{N(t)}$
309.76	4.878	80.46	4.795	101.42	4.600	216.50
310.31	4.756	68.21	4.684	82.84	4.511	175.36
310.85	4.624	56.22	4.546	62.46	4.393	131.00
311.38	4.492	44.46	4.409	48.75	4.332	114.93
311.90	4.324	34.25	4.310	39.52	4.205	83.01

The values of m and k_N are in the range from 4.324 to 4.878, 4.310 to 4.795 and 4.205 to 4.600, and from 34.25 to 80.46, 39.52 to 101.42 and 83.01 to 216.50, respectively, in the case of the density, ultrasonic velocity and transparency measurements. The data obtained also indicate that the values of both these parameters appear to be dependent on the saturation temperature.

Allowing that the exponential decreasing of the induction time with the increase in supersaturation of fluoranthene-1,2- $C_2H_4Cl_2$ solutions was previously observed [2], as could be expected from the classical nucleation theory, values of the solid-liquid interfacial tension (γ_{sl}) for fluoranthene in this solution were determined from plots $\ln R_N$, defined by Eq.2 versus $(\ln S)^{-2}$. The supersaturation S used by us was expressed in the form of the ratio of the equilibrium mole fraction x_s of fluoranthene at a given temperature to that (x_G) at the temperature of 307.5 K, *i.e.* at the temperature at which the crystals of this hydrocarbon were previously grown [2]. The data of $\ln R_N$ versus $(\ln S)^{-2}$, plotted in Fig. 2a-c can be well fitted by means of the straight lines expressed as :

$$\ln R_N = -11.79 - 0.0280 (\ln S)^{-2}, \quad (5)$$

$$\ln R_N = -11.56 - 0.0258 (\ln S)^{-2}, \quad (6)$$

$$\ln R_N = -10.58 - 0.0226 (\ln S)^{-2}, \quad (7)$$

respectively, in the case of the density, ultrasonic velocity and transparency measurements. The values of the solid-liquid interfacial tension (γ_{sl}) estimated from the slopes (n) of the above lines, which according to the expression for the homogeneous nucleation rate J [11-14] (Eq. 8)

$$J = A \exp\left(-\frac{4}{27} \cdot \frac{\beta^3 v^2 \gamma_{sl}^3}{\alpha^2 k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (8)$$

may be expressed as

$$n = -\frac{4}{27} \cdot \frac{\beta^3 v^2 \gamma_{sl}^3}{\alpha^2 k^3 T^3}, \quad (9)$$

are listed in Table 3. Here v is the molecular volume, k is the Boltzmann constant, and β and α denote, respectively, the surface and volume shape factors of spherical clusters of the new stable phase, which can form as thermal fluctuations in the metastable phase.

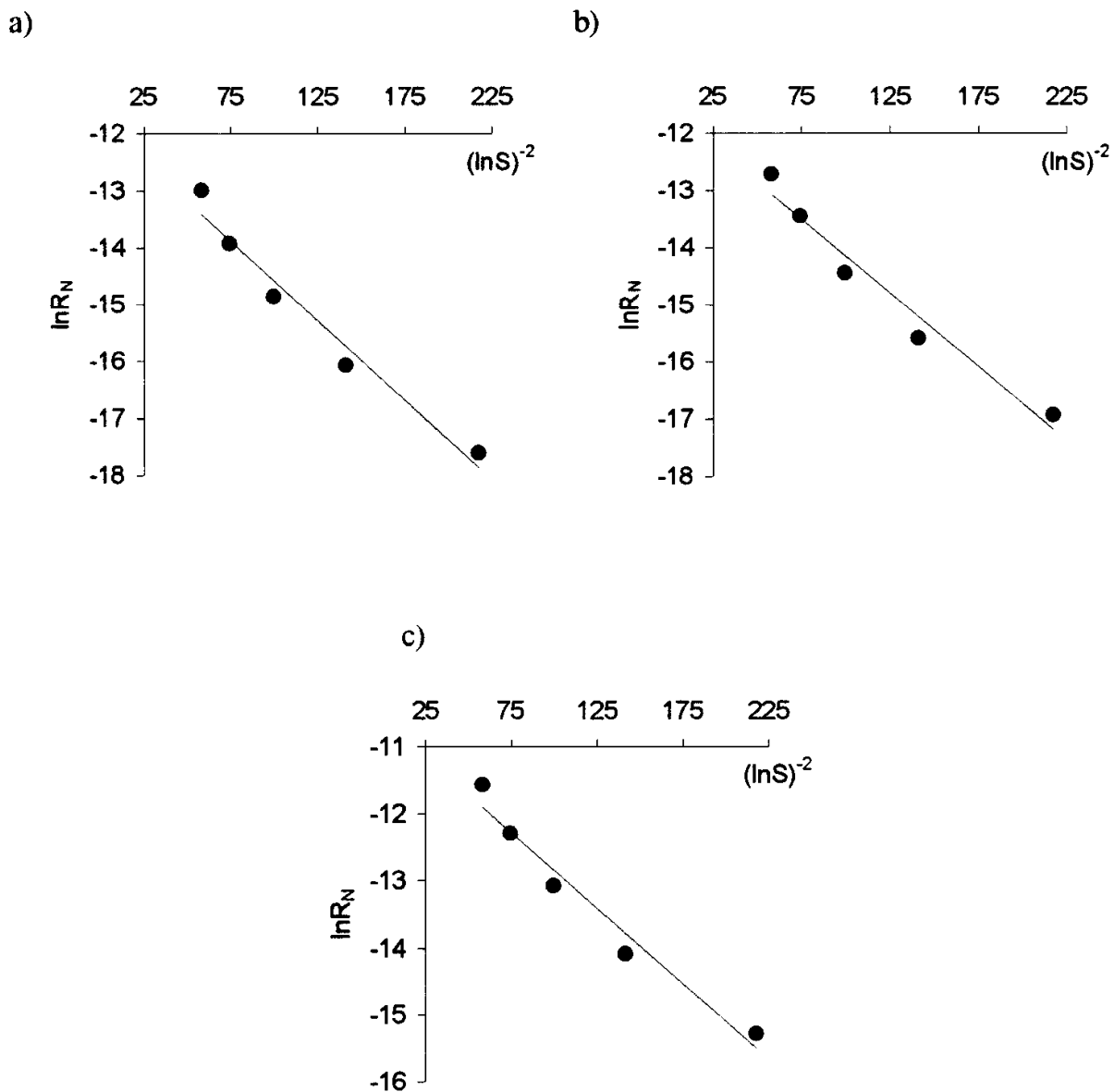


Fig. 2. Plots of $\ln R_N$ versus $(\ln S)^{-2}$ from the density (a), ultrasonic velocity (b) and transparency (c) measurements

Table 3

Interfacial tension (γ_{sl}) and critical radius (r) of nuclei for the nucleation of fluoranthene from solutions in 1,2-dichloroethane evaluated at the growth temperature of its crystals

S	γ_{sl} [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]			r [\AA]
	Density	Ultrasonic velocity	Transparency	
1.070				20.9
1.088				16.8
1.105	1.22	1.18	1.13	14.2
1.123				12.2
1.140				10.8

In spite of the fact that the values of $\Delta\theta_{\max}$ obtained by us from the density, ultrasonic velocity and transparency measurements differ significantly from each other (Table 1), the values of the interfacial tension estimated on the basis of these measurements are practically the same (Table 3). It can also be noticed from the Table 3 that the interfacial tension values are reasonably compatible with those obtained from the measurements of the induction times, the latter being equal to 1.69 mJ/m^2 [2].

It is well known that the critical radius (r) of spherical particles of non-electrolytes depends on the interfacial tension according to the Gibbs-Thompson equation:

$$r = \frac{2v\gamma_{sl}}{kT \ln S} \quad (10)$$

By inserting into Eq. 10 the values of supersaturation S (defined as above) and the average value of the interfacial tension between those estimated from the density, ultrasonic velocity and transparency measurements, the values of the critical radius of fluoranthene nuclei were estimated (Table 3). The radius of the critical nucleus and the number of molecules in this nucleus, both versus supersaturation ratio S , are shown in Figs 3a and b, respectively.

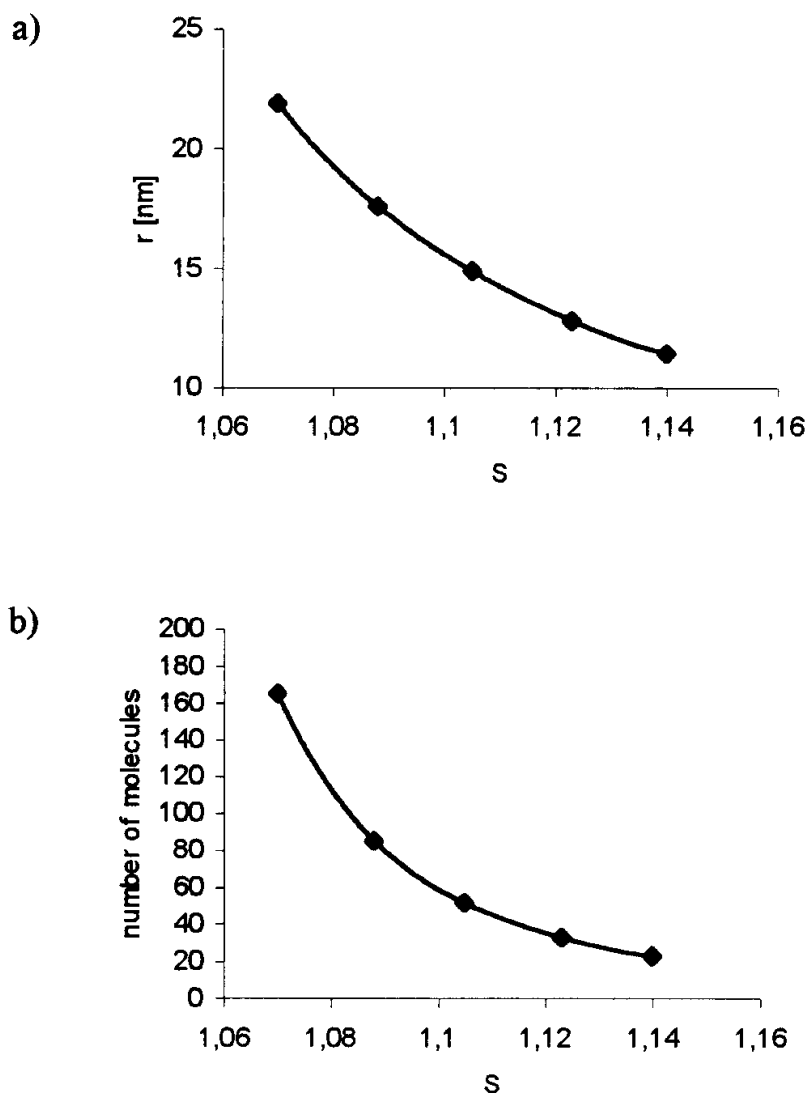


Fig. 3. Critical radius of a nucleus (a) and number of molecules in a nucleus (b) versus supersaturation ratio

The number of molecules in the nucleus was calculated dividing its volume by the molecular volume of fluoranthene; this latter value determined from the crystallographic data [15] is 266.7 \AA^3 . The table and the figure show that the radius of the critical nucleus ranges from 11.0 to 24.2 \AA while the number of molecules in these nuclei ranges from 220 at the lowest supersaturation down to just tens at high supersaturations.

4. Conclusions

The nucleation of fluoranthene in 1,2-dichloroethane solutions from which good quality crystals of this hydrocarbon were previously grown [2], has been investigated by the metastability zone width measurements performed with the help of the density, ultrasonic velocity and transparency methods. It was found that the first precipitation temperatures (T_p) determined by all these three methods increase with the increase in the solution concentration, while the assessed values of the MSZW represented by the maximum undercooling ($\Delta\Theta_{\max}$), decrease.

It was also found that the values of both these parameters are strongly dependent on the detection manner of the “nucleation” onset (Table 1). Here, the most sensitive method turned out to be the one based on its detection by the changes in the transparency of solutions. In results of these experiments it was also proved that there is a linear dependence between $\Delta\Theta_{\max}$ values and the cooling rate (b) (Figs. 1a-c), irrespective of a possibility that the size of the particles detected by all the three methods used in this study could be greater than those of the newly formed nuclei.

The values of the nucleation order (m) and the nucleation rate constant (k_N) resulting from the linear dependencies obtained from the density, ultrasonic velocity and transparency measurements appear to be dependent on the saturation temperature (T_s) (Table 2). From the slopes of the linear relation between the natural logarithmic nucleation rate (R_N) determined on the basis of the above m and k_N values, and an inverse squared natural logarithm of the supersaturation ratio (S) (Fig. 2a-c), the values of the solid-liquid interfacial tension (γ_{sl}) for fluoranthene in 1,2-dichloroethane solution were estimated at the growth temperature of this hydrocarbon crystals. Such assessed γ_{sl} values are 1.22, 1.18 and 1.13 mJ/m² in the case of the density, ultrasonic velocity and transparency measurements, respectively. These values moderately agree with the value of this parameter (i.e. 1.69 mJ/m²) derived from the induction time measurements [2].

Due to the relatively low interfacial tension values, the radius of critical nucleus calculated from the Gibbs-Thompson equation (Eq. 10) is also quite small; its range is from 10.80 to 20.9 Å (Table 3, Fig. 3a). This in turn results in the fact that the number of molecules in the critical nucleus estimated as a quotient of its volume and the molecular volume of fluoranthene ranges from 220 at the lowest supersaturation down to just tens at high supersaturations (Fig. 3b).

REFERENCES

1. B. Marciniak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, **230**, 7
2. B. Marciniak, *J. Crystal Growth* 2002, **236**, 333
3. B. Marciniak, *J. Crystal Growth* 2002, **241**, 206
4. W. Warta, R. Stehle, N. Karl, *Appl. Phys.* 1985, **A36**, 163
5. N. G. Aleksandrovskaya, W. K. Dobrohotowa, I. N. Cukanova, *Ukr. Fiz. Zhurn.* 1985, **30**, 1784
6. J. Nyvlt, *J. Crystal Growth* 1968, **3/4**, 377
7. B. Marciniak, A Novel Multistage Zone Refiner for Purification of Organic Materials, in: J. Zmija, A. Rogalski, J. Zielinski (Eds.) *Solid State Crystals: Growth and Characterization Materials Science and Applications, Proc. SPIE* 1997, **3178**, 68
8. B. Marciniak, *J. Crystal Growth* 2002, **236**, 347
9. J. O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, *Enzyme Structure, Methods in Enzymology*, Vol.27, Part D, Academic Press, New York 1973
10. I. Kotula, B. Marciniak, *J. Chem. Eng. Data* 2001, **46**, 783
11. M. Volmer, A. Webber, *Z. Physik. Chim.* 1925, **119**, 277
12. R. Decker, W. Doring, *Ann. Physik* 1935, **24**, 719
13. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London 1946
14. J. Zeldovich, *J. Exp. Theor. Phys.* 1942, **12**, 525
15. A. C. Hazell, D. W. Jones, J. M. Sowden, *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1977, **33**, 1516.

Ewa Różycka-Sokołowska, Małgorzata Szyrej, Joanna Kończyk,
Agnieszka Balińska, Bernard Marciniak *

Zachowania nukleacyjne roztworów wzrostowych fluorantenu w 1,2-dichloroetanie

Streszczenie: Badano kinetykę zarodkowania fluorantenu w roztworze 1,2-dichloroetanu, z którego otrzymano wcześniej dobrej jakości kryształy tego węglowodoru. Pomiar szerokości obszaru metastabilnego, wyrażonego w postaci maksymalnego przechłodzenia ($\Delta\Theta_{\max}$), które przeprowadzono przy użyciu trzech różnych technik opartych na badaniu gęstości, prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych i przezroczystości próbek badanego roztworu, wykazały duży wpływ sposobu detekcji początku krystalizacji fluorantenu, zarówno na wyznaczone w ten sposób wartości temperatur odpowiadających temu początkowi (T_p), jak i wartości szerokości obszaru metastabilnego.

Ponadto na podstawie oszacowania wartości $\Delta\Theta_{\max}$ w funkcji szybkości ochładzania (b) roztworu ustalono, że spełniona jest dla niego liniowa zależność pomiędzy $\log b$ i $\log \Delta\Theta_{\max}$. Następnie, opierając się na wynikających z tego oszacowania wartościach rzędu zarodkowania (m) oraz stałej szybkości zarodkowania (k_N), wyznaczono wartości szybkości zarodkowania (R_N) oraz oszacowano na ich podstawie wartości międzyfazowego napięcia powierzchniowego (γ_{sl}) fluorantenu w temperaturze wzrostu jego kryształów. Dobra zgodność, którą uzyskano pomiędzy wartościami γ_{sl} wyznaczonymi na podstawie szerokości obszaru metastabilnego, zmierzonego przy użyciu trzech różnych technik pomiarowych, może być traktowana jako jeden z najbardziej interesujących wyników przeprowadzonych przez nas badań.

Józef Markowski

*Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska
42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15*

ŻYCIE I DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA WOJCIECHA ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO – – WYBITNEGO POLSKIEGO FIZYKOCHEMIKA (1881-1968)

Streszczenie: W artykule przedstawiono życie i działalność naukową profesora Wojciecha Świętosławskiego, jednego z najwybitniejszych polskich fizykochemików, organizatora życia naukowego Drugiej Rzeczypospolitej. Opisano cztery okresy działalności Wojciecha Świętosławskiego: pierwszy w Kijowie i Moskwie (1899-1918), drugi – w Polsce w okresie między pierwszą i drugą wojną światową (1918-1939), trzeci – w Stanach Zjednoczonych (1940-1946) i czwarty – w Polsce po drugiej wojnie światowej (1946-1968).

Wprowadzenie

Rozwój nauki polskiej wiąże się ściśle z sytuacją społeczno-polityczną i gospodarczą jaka panowała pod zaborami rosyjskim, pruskim i austriackim. Te niekorzystne uwarunkowania bardzo osłabiły naszą naukę, kulturę i oświatę, szczególnie dało się to zauważyć po Powstaniu Listopadowym. Uczni polscy nie mogąc realizować swoich badań naukowych we własnej Ojczyźnie musieli niejednokrotnie udawać się zarówno do krajów Zachodu jak i do Rosji. Tak też było z naszymi chemikami, jak Maria Skłodowska-Curie, Kazimierz Fajans, Wojciech Świętosławski i inni ¹.

Prace polskich chemików za granicą dotyczyły różnych dziedzin chemii, szczególnie chemii organicznej i fizycznej. W badaniach tych uczeni nasi uzyskiwali wyniki o światowym poziomie, co było dowodem, że Polska nadal istnieje. Uczni ci zapoczątkowali okres wstępnego zapoznawania się

również z problematyką chemii fizycznej w wydaniu bądź to zachodnioeuropejskim, bądź rosyjskim². Owoce tej działalności miały być dostrzeżone w naszym kraju dopiero w okresie Drugiej Rzeczypospolitej, jednak w niektórych przypadkach pojawiły się już wcześniej, np. badania Marii Skłodowskiej-Curie, czy Wojciecha Świętosławskiego i wielu innych uczonych. W celu poznania najważniejszych wydarzeń z życia profesora Wojciecha Świętosławskiego podaję poniżej jego życiorys.

Życiorys

Alojzy Wojciech Świętosławski urodził się 21 czerwca 1881 roku w rodzinie ziemiańskiej, w Kiryjówce, w powiecie żytomierskim na Ukrainie jako syn Wacława i Anieli z Rogozińskich Świętosławskich. Do gimnazjum uczęszczał razem ze starszym o dwa lata bratem Włodzimierzem. Po ukończeniu gimnazjum w 1899 roku Wojciech Świętosławski wstąpił na Wydział Chemii Politechniki Kijowskiej, a starszy brat Włodzimierz na Wydział Weterynarii Uniwersytetu Kijowskiego. Należy wspomnieć, że Wojciech Świętosławski zawsze używał drugiego imienia, a nie pierwszego Alojzy, jak mu dano na chrzcie. Po ukończeniu Politechniki Świętosławski otrzymał dyplom inżyniera technologa.



Wojciech Świętosławski w pierwszych latach pracy

W 1906 roku Świętosławski zamierzał zostać nauczycielem chemii w szkołach średnich. W tym celu wyjechał w 1907 roku do Warszawy, pragnąc poświęcić się pracy pedagogicznej w szkolnictwie polskim, jednak po kilku miesiącach wrócił do Kijowa i objął stanowisko prywatnego asystenta znanego chemika organika W. Szaposznikowa. W roku 1908 został asystentem w Zakładzie Chemii Nieorganicznej w Politechnice Kijowskiej, kierowanym przez profesora L. Pisarzewskiego, gdzie pracował do roku 1911.

Prowadząc syntezy różnych związków organicznych zainteresował się Świętosławski ich termochemią tj. badaniem efektów cieplnych reakcji chemicznych. Pierwsze samodzielne prace z tej dziedziny zostały opublikowane w 1908 roku na łamach "Chemika Polskiego" oraz fachowych periodyków zagranicznych. W 1910 roku W. Świętosławski uzyskał nagrodę naukową im. D. Mendelejewa przyznaną przez Rosyjskie Towarzystwo Fizykochemiczne².

W roku 1911 rozpoczął się nowy etap w życiu Świętosławskiego, bowiem opuścił na stałe Kijów i jako miejsce swojego stałego zamieszkania wybrał Moskwę³. Tak więc w roku 1911 znalazł się Świętosławski w nowym środowisku i w nowych warunkach, ponieważ Moskwa bardzo różniła się od Kijowa. Jak pisze córka prof. Świętosławskiego, profesor Janina Świętosławska-Żółkiewska w Kwartalniku Historii Nauki i Techniki³, liczba mieszkańców Kijowa wynosiła wówczas około 500 tys., wśród nich Polaków było ponad 50 tys., tj. powyżej 10%; grupę tę stanowili w większości lekarze, aptekarze, adwokaci, inżynierowie, profesorowie, docenci itp. Poglądy polityczne Świętosławskiego kształtowały się w czasach studiów w Kijowie poprzez kontakty z kolegami w korporacji i w kursach samokształceniowych. Do Kijowa przyjeżdżali z gościnnymi występami artyści polscy.

W Moskwie natomiast, mieście liczącym w tym czasie 1,5 miliona mieszkańców, Polaków było zaledwie około 18 tysięcy, tj. poniżej 2%. Kolonię polską tworzyli przede wszystkim robotnicy zatrudnieni w przemyśle lub na kolejach; inteligencja stanowiła jedynie niewielką część, byli to adwokaci, lekarze, inżynierowie, znawcy sztuki i artyści oraz wybitni chemicy, jak Marcei Struszyński, Antoni Doroszewski (ojciec Witolda, cenionego językoznawcy) i Stanisław Kiełbasiński. Wojciech Świętosławski nawiązał szybko kontakty z wieloma rodakami i zaczął działać na rzecz kolonii polskiej, podjął pracę w polskim szkolnictwie średnim oraz organizował kursy samokształceniowe i odczyty na tematy społeczno-polityczne dla Polaków.

W roku 1911 Wojciech Świętosławski otrzymuje propozycję pracy w Laboratorium im. W. Ługinina od profesora fizyki N. Umowa. W. Świętosławski propozycję przyjmuje i jest początkowo zatrudniony na stanowisku laboranta, gdyż będąc inżynierem nie posiadał tytułu magistra. Na stanowisku tym dał się poznać jako bardzo uzdolniony i twórczy pracownik naukowo-badawczy. Profesor N. Umow widząc jego predyspozycje i zapął do

pracy naukowej, postanowił już w następnym, 1912 roku powołać młodego naukowca polskiego na stanowisko docenta prywatnego, wcześniej jednak zasięgnął opinii o jego pracy naukowo-badawczej od profesora Politechniki Kijowskiej W.F. Timofiejewa i profesora Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie Karola Olszewskiego.

W odpowiedzi na prośbę profesora N. Umowa prof. Karol Olszewski pisze: „Wielce Szanowny Panie Kolego! Na wystosowane do mnie pytanie mam zaszczyt przesłać Panu Koledze moje zdanie o pracach i o osobie pana W. Świątosławskiego. Pan Świątosławski, którego osobiście przed dwoma laty poznałem, zrobił na mnie bardzo dobre wrażenie. Uważam go za młodzieńca bardzo zdolnego, bardzo pracowitego i niezwykle zamiłowanego w swoich pracach termochemicznych. Na podstawie jego prac, które referowałem w tutejszej Akademii Umiejętności, wnoszę iż jest on z termochemią bardzo dobrze obznajmiony i to tak pod względem teoretycznym jak też względem eksperymentalnym. Co się tyczy samej termochemii, to nie uważam jej wcale za naukę zdyskredytowaną, nieużyteczną; jestem tego zdania, że nie wypowiedziała ona jeszcze swego ostatecznego słowa i że nie tylko chemicy ale także i termochemicy muszą się z wynikami prac termochemicznych liczyć i od tych prac termochemicznych wyjaśnienia niejednej kwestii spodziewać.

Jestem najmocniej przekonany, że Uniwersytet Moskiewski powołując pana Świątosławskiego do objęcia termochemicznego laboratorium ufundowanego przez prof. Ługinina, zrobi najlepszy wybór, a dając mu przez to sposobność do wydatnej pracy, przysłuży się zarazem i nauce i Uniwersytetowi. Łączę wyrazy wysokiego szacunku i poważania. Karol Olszewski” (na podstawie Roczn. Chem. 1925, 5, 96).

Profesor Politechniki Kijowskiej W.F. Timofiejew w liście nadesłanym do prof. Umowa również bardzo pozytywnie wypowiedział się o pracy naukowo-badawczej Wojciecha Świątosławskiego.

Pracując w tym laboratorium jako docent prywatny W. Świątosławski pisze, że od 1 stycznia 1911 roku kontynuowano nadal badania termochemiczne, a następnie rozszerzono je o prace naukowo-badawcze związane z przygotowaniem prac dyplomowych zarówno studentów fizyki jak też termochemików i organików. W czasie gdy kierownikiem został W. Świątosławski, laboratorium znajdowało się niedaleko gmachu Uniwersytetu Moskiewskiego, w którym mieścił się Zakład Fizyki kierowany przez wiele lat przez prof. Umowa, dlatego nadano laboratorium nazwę pracowni termicznej. W pracowni tej mogli wykonywać odpowiednie ćwiczenia studenci fizyki jak też chemii fizycznej i organicznej⁴.

W. Świątosławski nie miał tytułu magistra, ponieważ w tym czasie Politechnika Kijowska nie nadawała takich tytułów, musiał więc przygotować pracę magisterską.

Obrona pracy magisterskiej Wojciecha Świętosławskiego odbyła się w roku 1917 w Uniwersytecie Kijowskim. Należy podkreślić, że praca magisterska W. Świętosławskiego została szczególnie wyróżniona; na wniosek prof. Jegorowa pracę uznano za doktorską, co było w Rosji czymś wyjątkowym – tym samym Wojciech Świętosławski otrzymał stopień naukowy doktora nauk chemicznych. W roku 1918 władze Uniwersytetu Moskiewskiego planowały nadanie W. Świętosławskiemu tytułu profesora tego Uniwersytetu, jednak zamiar nie został zrealizowany z powodu wybuchu Rewolucji Październikowej w 1917 roku.



Wojciech Świętosławski na czele delegacji uczonych, nauczycielstwa i młodzieży akademickiej w 1918 roku

W roku 1918 Świętosławski wraca do kraju jako organizator i kierownik delegacji uczonych polskich, nauczycieli szkół średnich i powszechnych oraz młodzieży akademickiej. Delegacja ta miała na celu, jak pisała A. Dorabialska⁵ umożliwić powrót do kraju emigracji polskiej z powodu wybuchu Rewolucji Październikowej w 1917 roku; ważne było nawiązanie kontaktów z władzami polskimi w sprawie warunków powrotu oraz zapewnienia pracy badawczej naukowcom i uczącej się młodzieży. Po przybyciu z rodziną do Warszawy, już po kilku tygodniach Świętosławski zostaje kierownikiem Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, której rektorem był wówczas profesor Jan Zawidzki. Na stanowisku tym Świętosławski pracował do 1939 roku.

W okresie międzywojennym Świętosławski pełnił również wiele funkcji, takich jak rektora Politechniki Warszawskiej w latach 1928/1929, oraz senatora i ministra Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego (WRiOP). Jako minister WRiOP (1935-1939) zajmował się sprawami związanymi z oświatą i organizowaniem nauki w Drugiej Rzeczypospolitej. Profesor Świętosławski był jednym z organizatorów Polskiego Towarzystwa Chemicznego, w 1925 roku pełnił funkcję prezesa, a w późniejszych latach został mianowany członkiem honorowym PTCh; w okresie 11 lat był redaktorem naczelnym Roczników Chemii jako organu prasowego tego Towarzystwa. W latach międzywojennych profesor Świętosławski piastował zaszczytną funkcję wiceprezesa Międzynarodowej Unii Chemicznej oraz prezesa Komisji Termochemicznej Danych Fizykochemicznych i Wzorców wspomnianej Unii. Od 1927 roku kierował Działem Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie, zajmując się problematyką koksowania węgla kamiennego.

Podczas drugiej wojny światowej w latach 1940-1946 Wojciech Świętosławski przebywał w Stanach Zjednoczonych, prowadził wykłady na uniwersytetach w Iowa i Pittsburgu i był zatrudniony jako "senior fellow" w Instytucie Mellona w Pittsburgu. Podczas pobytu za granicą opracował monografie poświęcone termochemii i ebulliometrii, opublikowane w latach 1942-1946 w Nowym Jorku.

Po powrocie do kraju zostaje kierownikiem Katedry Chemii Fizycznej i Stosowanej Politechniki Warszawskiej, w roku 1947 obejmuje Katedrę wraz z Zakładem Chemii Fizycznej na Uniwersytecie Warszawskim. Świętosławski jako profesor Uniwersytetu Warszawskiego, pisze prof. J. Hurwic⁶, z niezamordowaną energią kierował bardzo licznym zespołem współpracowników. Powojenne prace jego szkoły doprowadziły do zwiększenia ilości wydzielanych ze smoły węglowej substancji, które przerabia się na cenne barwniki, środki lecznicze, polimery, lakiery itp. Jako członek rzeczywisty PAN został w 1955 roku pierwszym dyrektorem Instytutu Chemii Fizycznej PAN piastując tę funkcję aż do przejścia na emeryturę w 1960 roku.

Dorobek naukowy Świętosławskiego jest bardzo duży. Jak podaje profesor R. Mierzecki⁷, Świętosławski był autorem 382 publikacji naukowych, autorskiego podręcznika chemii fizycznej oraz kilku monografii na temat ebulliometrii, azeotropii, mikrokalorymetrii, fizykochemii węgla kamiennych i fizykochemii smoły węglowej; ponadto uzyskał 27 patentów. Za wybitne osiągnięcia naukowo-badawcze i organizacyjne Wojciech Świętosławski otrzymał wiele nagród i najwyższych wyróżnień polskich i zagranicznych. Był członkiem wielu specjalistycznych towarzystw naukowych, między innymi Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Francuskiego Towarzystwa Chemicznego, Towarzystwa Chemicznego Przemysłu Belgijskiego, Zrzeszenia Towarzystw Chemicznych we Włoszech i Austriackiego Towarzystwa

Chemicznego. Posiadał doktoraty honoris causa Uniwersytetu Jagiellońskiego, Politechniki Łódzkiej, Politechniki Warszawskiej, Politechniki w Dreźnie, Uniwersytetu Technicznego w Budapeszcie, Uniwersytetu Humboldta w Berlinie i Uniwersytetu Moskiewskiego.

Wojciech Świętosławski stworzył w Polsce własną szkołę fizykochemiczną, w ten sposób chemia fizyczna uzyskała w naszym kraju rangę statutową. Prof. K. Ziemborak w artykule "Szkoła termochemiczna Wojciecha Świętosławskiego" ⁸ wymienia uczniów profesora, którzy wnieśli duży wkład do nauki polskiej z zakresu termochemii. Natomiast W. Bergandy ⁹ podkreśla doniosłe znaczenie dla badań fizykochemicznych oryginalnych konstrukcyjnych opracowań nowych kalorymetrów – adiabatycznych i lodowych oraz mikrokalorymetrów szklanych do oznaczania ciepła powstającego podczas rozpadu substancji promieniotwórczej. Również, jak twierdzi autorka, w dziedzinie ebulliometrii i azeotropii Świętosławski wprowadził nowe rozwiązania konstrukcyjne aparatury, co pozwoliło mu uzyskać dokładne wyniki badań.

Wojciech Świętosławski zmarł 29 kwietnia 1968 roku w Warszawie, został pochowany wraz z małżonką w Alei Zasłużonych na Cmentarzu Powązkowskim.

Działalność naukowo-badawcza i organizacyjna Wojciecha Świętosławskiego

Działalność naukowo-badawczą i organizacyjną Świętosławskiego można podzielić na cztery okresy, różniące się terenem pracy oraz zespołem współpracowników:

1. okres kijowsko-moskiewski (1899-1918)
2. okres Drugiej Rzeczypospolitej (1918-1939)
3. okres pobytu w Stanach Zjednoczonych (1940-1946)
4. okres po zakończeniu drugiej wojny światowej (1946-1968).

Pierwszy okres (1899-1918)

Analizując pierwszy okres należy podkreślić, że Świętosławski już jako początkujący chemik-barwnikarz, zajmujący się syntezą różnych związków organicznych zainteresował się ich efektami cieplnymi. Zaproponował w oznaczaniu ciepła spalania związków organicznych użycie kwasu benzoowego jako wzorca; w ten sposób narodziła się koncepcja pomiarów porównawczych ⁶. Badania nad związkami dwuazowymi zostały opublikowane w 300-stronicowej monografii wydanej w 1917 roku w Moskwie i przyjętej przez Uniwersytet Kijowski jako rozprawa doktorska. Rewolucja Październikowa i sytuacja jaka zaistniała w Moskwie z końcem 1917 roku

praktycznie uniemożliwiła jakąkolwiek działalność naukową. Wówczas Świętosławski decyduje się na powrót do kraju i zamiar ten realizuje w czerwcu 1918 roku stając na czele delegacji komitetu repatriacyjnego. Wkrótce sprowadza do Warszawy rodzinę i organizuje powrót uczniów i nauczycieli szkół polskich w Moskwie. Opuszczając Moskwę Świętosławski był już znanym termochemikiem o szerokich kontaktach międzynarodowych, wydał obszerną monografię poświęconą termometrii i kalorymetrii ⁸.

Drugi okres (1918-1939)

Po powrocie do kraju w 1918 roku Świętosławski objął stanowisko kierownika Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej i rozpoczął intensywne badania w zakresie kalorymetrii, ebuliometrii, azeotropii oraz układów wieloskładnikowych. Najwcześniej zajmują profesora Świętosławskiego zagadnienia kalorymetrii. Opracowuje nową metodę oznaczania ciepła parowania oraz konstruuje różnego rodzaju kalometry. Na propozycję Świętosławskiego Konferencja Międzynarodowa Unii Chemicznej w 1922 roku przyjęła kwas benzoowy jako wzorzec do badań termochemicznych. Notowanie niedociągnięć w różnych pomiarach fizykochemicznych doprowadziło Świętosławskiego do konstruowania coraz bardziej ulepszanych, precyzyjnych aparatów pomiarowych, jak ebuliometrów prostych i różnicowych, z kolumną rektyfikacyjną oraz z deflegmatorami. Wyniki prac w dziedzinie ebuliometrii znalazły duże uznanie w świecie. Konferencja Międzynarodowa Unii Chemicznej w 1934 roku przyjęła wniosek Świętosławskiego ustalenia wzorca do badań ebuliometrycznych i mianowała go w tym roku prezesem Komisji Danych Fizykochemicznych, a w roku 1938 przewodniczącym Komisji Międzynarodowego Biura Wzorców.

W okresie międzywojennym Świętosławski kierował również Działem Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie. Wraz z zespołem prowadził badania nad fizykochemicznymi właściwościami węgla polskich i racjonalnymi metodami przeróbki ich na koks nadający się do celów hutniczych. Prace z dziedziny fizykochemii węgla i smoły węglowej były wyrazem dużej wagi jaką Świętosławski przywiązywał do badań podstawowych, wyniki ich służyły praktycznym zastosowaniom o istotnym znaczeniu dla gospodarki narodowej. Zapoczątkowane i rozwinięte przez Świętosławskiego badania w dziedzinie fizykochemii węgla i procesu koksowania znajdują żywy wyraz w działających dziś w kraju i utworzonych przez jego uczniów placówkach badawczych ¹⁰.

Trzeci okres (1940-1946)

W latach 1940-1946 Świętosławski przebywa w Stanach Zjednoczonych. Wykładał na uniwersytetach w Iowa i w Pittsburgu termochemię, ebulliometrię i fizykochemię węgla kamiennego. Oprócz wykładów prowadził intensywne badania z zakresu wymienionych działów chemii fizycznej, publikując ich wyniki w naukowych czasopismach wydawanych w Nowym Jorku.

Po zakończeniu wojny W. Świętosławski wrócił do Polski i rozpoczął badania naukowe, nawiązując do przedwojennych prac ebulliometrycznych, zwłaszcza dotyczących azeotropii. Stwierdził na przykład, że rektyfikacja alkoholu etylowego nie prowadzi do alkoholu bezwodnego z powodu powstawania azeotrofu; w celu całkowitego odwodnienia alkoholu etylowego zastosował mieszaninę benzyny z benzenem. Prace Świętosławskiego w tym kierunku doprowadziły do odkrycia nieznanych dotychczas azeotropów czteroskładnikowych.

W związku z badaniami krzepnięcia skonstruował dwa kriometry, tj. przyrządy służące do pomiaru temperatury krzepnięcia. Pomiar ten opierał się na nowej, dotychczas nie stosowanej metodzie izolacji cieplnej badanego układu. Kriometr dylatometryczny zastosowano w bardzo dokładnych pomiarach w Międzynarodowym Biurze Wzorców Fizykochemicznych w Brukseli.

Czwarty okres (1946-1968)

W 1946 roku Świętosławski rozpoczął badania nad fizykochemią smoły węglowej, bogatego źródła wielu cennych substancji. Surowiec ten okazał się doskonałym przykładem bardzo skomplikowanej mieszaniny wieloazeotropowej. Opracował metodykę badań podobnych złożonych układów, które doprowadziły do znacznego powiększenia uzysku naftalenu i zasad pirydynowych, będących surowcami do syntez witaminy PP, rimifonu itp. Otrzymany tą drogą jeden z kwasów nikotynowych znalazł między innymi zastosowanie jako środek pobudzający i przyspieszający tuczenie drobiu, nierogacizny i bydła.



Wojciech Świętosławski w okresie powojennym

Cechą charakterystyczną działalności Świętosławskiego, różniącą go od innych fizykochemików, jest łączenie teoretycznych i doświadczalnych badań podstawowych z badaniami technologicznymi o bezpośredniej użyteczności przemysłowej.

Jako profesor Uniwersytetu Warszawskiego od 1947 roku i kierownik Zakładu Chemii Fizycznej wykształcił liczną kadrę naukowców, którzy uczestnicząc w prowadzonych przez niego pracach objęli kierownicze stanowiska w różnych ośrodkach naukowych w kraju i za granicą.

Analizując dokonania naukowo-badawcze Wojciecha Świętosławskiego należy przytoczyć jego zdanie napisane w jednym z artykułów: "Od umysłu twórczego żąda się właściwie dwóch rzeczy: zdolności dostrzegania rzeczy nowych i wytrwałości w pracy nad wyjaśnieniem teoretycznym i doświadczalnym tego, co było przedmiotem nowego spostrzeżenia" ⁶. Obu tym żądaniom w pełni zadość czyni Świętosławski i dlatego tak wiele w swoim życiu zdołał.

LITERATURA

1. W. Hubicki, Historia Nauki Polskiej, t.3, Chemia, PAN, Wrocław 1977
2. S. Zamecki, Wkład Wojciecha Świętosławskiego (1881-1968) do chemii fizycznej, Instytut Historii Nauki, Oświaty i Techniki PAN, Ossolineum, Warszawa 1981, 24
3. J. Świętosławska-Żółkiewska, Pierwsze lata pracy Wojciecha Świętosławskiego w laboratorium termicznym im. W.F. Ługinina, Moskwa (1911-1914), *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, 1981, Nr 2, 247
4. W. Świętosławski, *Roczn. Chem.* 1925, 5, 214
5. A. Dorabialska, Jeszcze jedno życie, *Fundacja Badań Radiacyjnych*, Łódź 1998, 42
6. J. Hurwic, Wkład Polaków do nauki, *PWN*, Warszawa 1947, 182
7. R. Mierzecki, Sylwetki polskich prezesów PTCh - Wojciech Świętosławski (1881-1968), *Orbital*, PTCh, Warszawa 1995, Nr 3, 144
8. K. Ziemborak, Szkoła termochemiczna Wojciecha Świętosławskiego, Szkoły Naukowe Chemików Polskich pod red. R. Mierzeckiego, PTCh, Warszawa 1993, 57
9. W. Bergandy, Od alchemii do chemii kwantowej, *Wyd. Nauk. Uniw. A. Mickiewicza*, Poznań 1997, 243
11. A. Bylicki, Szkoła W. Świętosławskiego, Prace z dziedziny fizykochemii węgla i węglowodnorodnych, Szkoły Naukowe Chemików Polskich pod red. R. Mierzeckiego, PTCh, Warszawa 1993, 74.

Józef Markowski

**The life and scientific work of Wojciech Świętosławski –
– an outstanding Polish physicochemist (1881-1968)**

Abstract: In the paper the life and scientific work of Professor Wojciech Świętosławski, an outstanding Polish physicochemist and the organizer of scientific activity in Poland in 1918-1939 time is presented. Four periods of the scientific work of Wojciech Świętosławski are described: the first one – in Kiev and Moscow (1899-1918), the second one – in Poland between First and Second World War (1918-1939), the third one – in USA (1940-1946) and the fourth one – in Poland after the Second World War (1946-1968).

Karel Kolář*
Karel Myška
Ivan Holý

Uniwersytet Hradec Králové, Katedra Chemii, Czechy
e-mail: karel.kolar@uhk.cz

ZASTOSOWANIE MODELI CZĄSTECZEK W KSZTAŁCENIU NAUCZYCIELI CHEMII

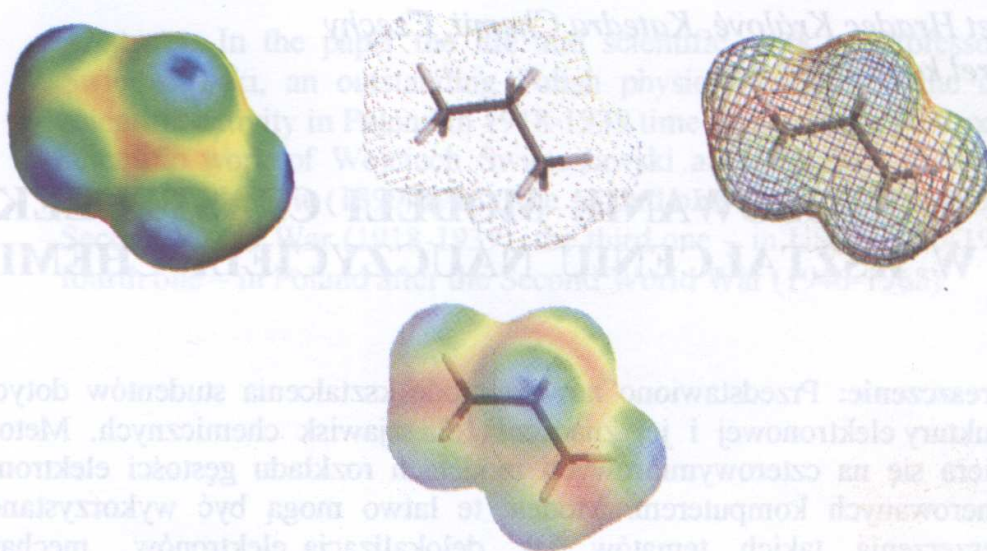
Streszczenie: Przedstawiono nową metodę kształcenia studentów dotyczącą struktury elektronowej i jej znaczenia dla zjawisk chemicznych. Metoda ta opiera się na czterowymiarowych modelach rozkładu gęstości elektronowej generowanych komputerem. Modele te łatwo mogą być wykorzystane do rozszerzenia takich tematów jak delokalizacja elektronów, mechanizm reakcji, konformacja.

Podnoszenie jakości kształcenia nauczycieli chemii wymaga zastosowania nowoczesnych środków dydaktycznych, które umożliwiają wizualną prezentację materiału dydaktycznego. W kształceniu chemicznym istnieje duża możliwość zastosowania technologii informacyjnych do prezentacji struktury i reaktywności związków organicznych.

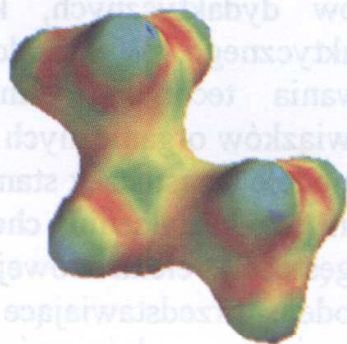
Przykładem tych aplikacji są modele cząsteczek stanowiące pogładowy środek prezentacji struktury materii. W kształceniu chemicznym istnieje możliwość prezentacji rozkładu gęstości elektronowej lub potencjału elektrostatycznego w molekuale. Modele przedstawiające rozkład gęstości elektronowej pozwalają wnioskować o właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych danego związku.

Modele te uwzględniające rozkład gęstości elektronowej w stosunku do wielkości i kształtu cząsteczek stanowią mapę właściwości (property map), która jest czterowymiarowa. Trzy wymiary dotyczą rozmieszczenia cząsteczki w przestrzeni, a wymiar czwarty prezentuje odpowiednią właściwość cząsteczki. Do wyrażenia jej stosuje się odpowiednio dobraną skalę barw, w której kolor niebieski obrazuje małą gęstość elektronową, natomiast kolor czerwony dużą gęstość elektronową.

Rozkład gęstości elektronowej cząsteczki można zaprezentować kilkoma sposobami (rys.1,2), przedstawiając ją w całej cząsteczce lub w wiązaniu (model of the bond).

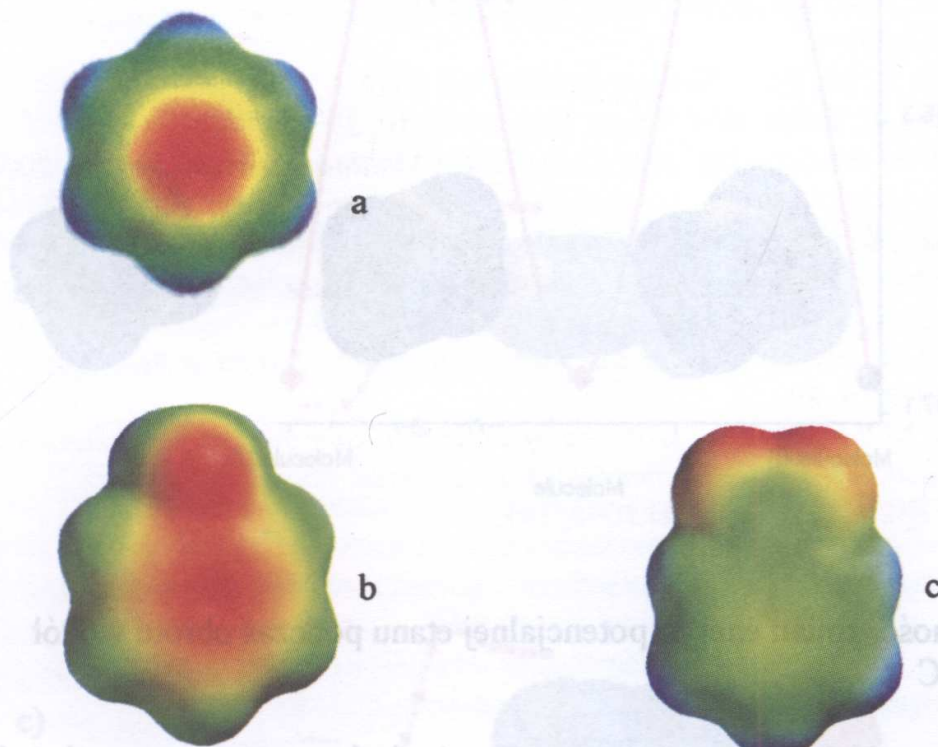


Rys. 1. Różne modele cząsteczki propanu



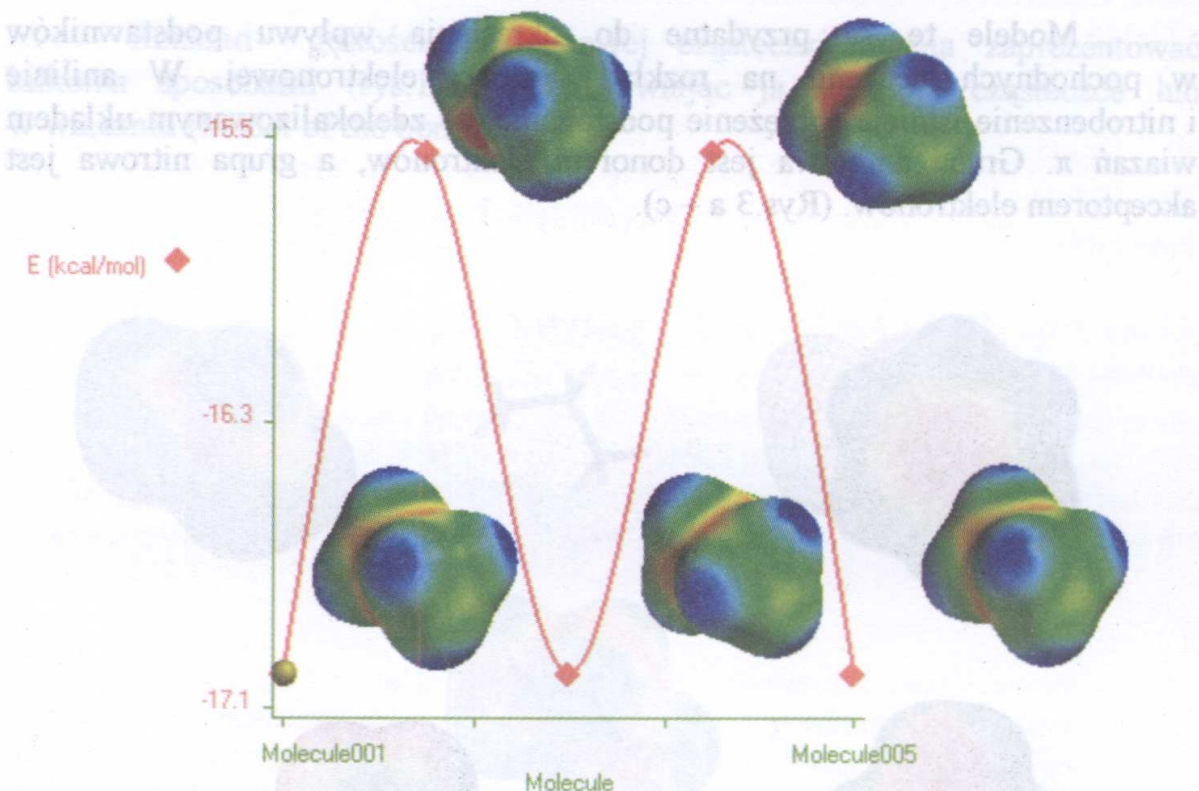
Rys. 2. Rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce propanu

Modele te są przydatne do określenia wpływu podstawników w pochodnych benzenu na rozkład gęstości elektronowej. W anilinie i nitrobenzenie istnieje sprzężenie podstawnika ze zdelokalizowanym układem wiązań π . Grupa aminowa jest donorem elektronów, a grupa nitrowa jest akceptorem elektronów. (Rys.3 a – c).



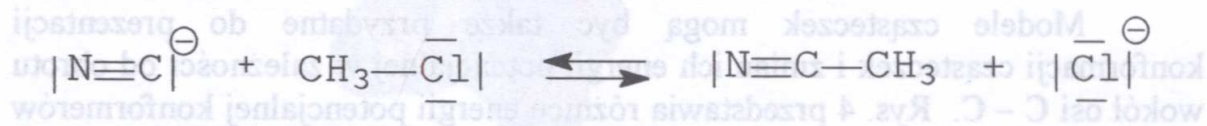
Rys. 3. Rozkład gęstości elektronowej w molekułach: a) benzenu, b) aniliny, c) nitrobenzenu

Modele cząsteczek mogą być także przydatne do prezentacji konformacji cząsteczek i zmian ich energii potencjalnej w zależności od obrotu wokół osi C – C. Rys. 4 przedstawia różnice energii potencjalnej konformerów (izomerów rotacyjnych) etanu.

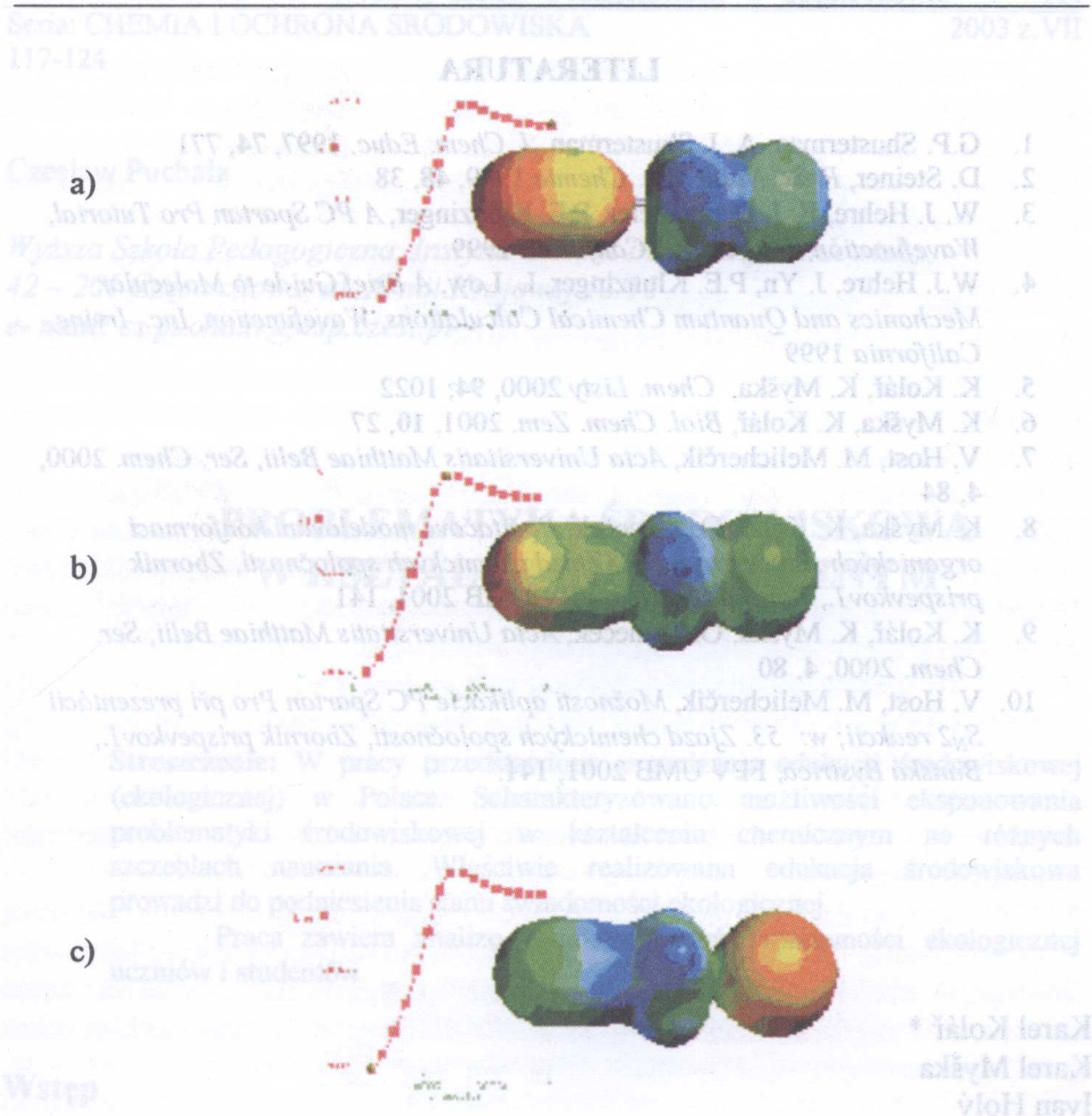


Rys. 4. Zależność zmian energii potencjalnej etanu podczas obrotu wokół osi C-C

Modele molekuł prezentowane przy użyciu komputera mogą służyć do symulacji przebiegu reakcji związków organicznych, np. reakcji podstawienia nukleofilowego S_N2 przebiegającej między chlorkiem metylu i anionem cyjankowym, zgodnie z następującym równaniem :



Symulacja przebiegu reakcji chemicznej przy zastosowaniu modeli komputerowych przedstawia zmiany gęstości elektronowej zachodzące w trakcie jej przebiegu. Na rys. 5 przedstawiono za pomocą modeli trzy graniczne stany reakcji chemicznej: a) początkowy, b) przejściowy i c) końcowy.



Rys. 5. Symulacja reakcji chemicznej zachodzącej między cząsteczką chlorku metylu i anionem cyjankowym

Modele graficzne związków chemicznych w sposób poglądowy ukazują strukturę i reaktywność związków. Jest to jeden z wariantów innowacji procesu kształcenia chemicznego w szkołach wyższych i średnich.

Na potrzeby włączenia problematyki ekologicznej do wykształcenia uczniów w szkole średniej, w 2002 roku, w Warszawie odbyła się konferencja „Edukacja ekologiczna w szkole średniej”. Jej celem było wypracowanie wspólnych zasad i zaleceń, które miałyby służyć jako Agenda 21. Polska aktywnie uczestniczyła w tych konferencjach, a jej wytyczne i zalecenia znalazły swoje odbicie w aktach prawnych i dokumentach wydanych w naszym kraju. Jednym z nich jest Narodowa Strategia Edukacji Ekologicznej, której przygotowaniem zleciła Agenda 21.

LITERATURA

1. G.P. Shusterman, A. J. Shusterman, *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 771
2. D. Steiner, *Prax. Naturwiss. Chemie* 1999, 48, 38
3. W. J. Hehre, B. J. Deppemeier, P.E. Klunzinger, *A PC Spartan Pro Tutorial, Wavefunction, Inc., Irvine, California* 1999
4. W.J. Hehre, J. Yn, P.E. Klunzinger, L. Low, *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction, Inc., Irvine, California* 1999
5. K. Kolář, K. Myška, *Chem. Listy* 2000, 94, 1022
6. K. Myška, K. Kolář, *Biol. Chem. Zem.* 2001, 10, 27
7. V. Host, M. Melicherčík, *Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem.* 2000, 4, 84
8. K. Myška, K. Kolář, O. Tomeček, *Počítačové modelování konformací organických sloučenin; w: 53. Zjazd chemických společností, Zborník príspevkov I., Banská Bystrica, FPV UMB* 2001, 141
9. K. Kolář, K. Myška, O. Tomeček, *Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem.* 2000, 4, 80
10. V. Host, M. Melicherčík, *Možnosti aplikácie PC Spartan Pro při prezentácii S_N2 reakcií; w: 53. Zjazd chemických spoločností, Zborník príspevkov I., Banská Bystrica, FPV UMB* 2001, 141.

Karel Kolář *
Karel Myška
Ivan Holý

**Application of molecular models
in the education of chemistry teachers**

Abstract: A new method for education of chemistry teachers, concerning electronic structure and its importance for chemical phenomena is presented. The method relies on computer generated four dimensional models of electron density distributions. These models are easily applied to a broad range of topics such as delocalisation of electrons, reaction mechanisms and conformation.

Czesław Puchała

*Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska,
42 – 201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15
e-mail: cz.puchala@wsp.czyst.pl*

PROBLEMATYKA ŚRODOWISKOWA W KSZTAŁCENIU CHEMICZNYM

Streszczenie: W pracy przedstawiono organizację edukacji środowiskowej (ekologicznej) w Polsce. Scharakteryzowano możliwości eksponowania problematyki środowiskowej w kształceniu chemicznym na różnych szczeblach nauczania. Właściwie realizowana edukacja środowiskowa prowadzi do podniesienia stanu świadomości ekologicznej.

Praca zawiera analizę wyników badań świadomości ekologicznej uczniów i studentów.

Wstęp

Na potrzebę włączenia problematyki środowiskowej do systemu edukacji zwrócono uwagę ponad 30 lat temu podczas Konferencji Narodów Zjednoczonych w Sztokholmie. Od tego czasu odbyło się wiele konferencji i sympozjów międzynarodowych poświęconych edukacji ekologicznej. Za najważniejsze z nich uważa się Konferencję UNESCO w Belgradzie (1975 r.), Konferencję UNESCO i UNEP w Tbilisi (1977 r.) oraz Międzynarodowy Kongres UNESCO i UNEP w Moskwie (1987 r.). W 1992 roku obradowała w Rio de Janeiro Konferencja Narodów Zjednoczonych „Środowisko i Rozwój”, efektem której było m.in. opracowanie Globalnego Programu Działań, znanego jako Agenda 21. Polska aktywnie uczestniczyła w tych konferencjach, a jej wytyczne i zalecenia znalazły swoje odbicie w aktach prawnych i dokumentach wydanych w naszym kraju. Jednym z nich jest Narodowa Strategia Edukacji Ekologicznej, której przygotowanie zleciła Agenda 21.

W tym miejscu należy odnieść się do kwestii terminologicznych. Otóż w Polsce funkcjonują dwa terminy: edukacja ekologiczna i edukacja środowiskowa, które używa się zamiennie. Drugi termin ma jednak szersze znaczenie, a ponadto właściwie oddaje międzynarodowe określenie *environmental education*.

Edukację środowiskową można podzielić na formalną, która funkcjonuje w ramach systemu szkolnego oraz nieformalną (pozaszkolną). W myśl założeń Narodowej Strategii Edukacji Ekologicznej formalna edukacja środowiskowa (ekologiczna) obejmuje wszystkie poziomy kształcenia, poczynając od przedszkola a na szkołach wyższych kończąc. Natomiast nieformalna edukacja środowiskowa odbywa się poza systemem szkolnym, a mogą się nią zajmować: rodzina, samorządy, instytucje państwowe związane z ochroną przyrody (parki narodowe i krajobrazowe, ogrody botaniczne, lasy państwowe), organizacje i ruchy ekologiczne (np. Liga Ochrony Przyrody, Polski Klub Ekologiczny) oraz środki masowego przekazu. W ostatnim okresie coraz większą rolę jako źródło informacji o środowisku odgrywa Internet.

W literaturze można spotkać dwa podstawowe modele realizacji formalnej edukacji środowiskowej: interdyscyplinarny i multidyscyplinarny [1]. Istota modelu interdyscyplinarnego polega na skomasowaniu treści środowiskowych w ramach odrębnego przedmiotu. Natomiast w modelu multidyscyplinarnym treści środowiskowe wkomponowane są do programów nauczania poszczególnych przedmiotów.

Wprowadzenie do szkół w latach 80. oddzielnego przedmiotu „Ochrona i kształtowanie środowiska” okazało się nieefektywne. Zmieniono więc koncepcję edukacji środowiskowej, która polegała na włączeniu treści dotyczących zagrożeń i ochrony środowiska do programów nauczania różnych przedmiotów.

Problematyka środowiskowa w kształceniu chemicznym

W tej części artykułu zostaną przedstawione możliwości eksponowania problematyki środowiskowej (ekologicznej) w kształceniu chemicznym w szkole podstawowej, gimnazjum, liceum i szkołach wyższych.

Według założeń wprowadzanej od 1999 roku reformy systemu edukacji, realizacja problematyki środowiskowej w procesie dydaktycznym szkoły odbywa się w dwóch wymiarach. Treści środowiskowe zostały wkomponowane do programów nauczania bloków przedmiotowych (np. przyrody w szkole podstawowej) i poszczególnych przedmiotów (np. chemii w gimnazjum i liceum). Drugi wymiar stanowi jedna ze ścieżek edukacyjnych – ekologiczna, zwana edukacją ekologiczną, której realizacja może odbywać się w ramach nauczania różnych przedmiotów (ewentualnie bloków przedmiotowych) lub w postaci odrębnych zajęć.

Z elementami wiedzy chemicznej uczniowie spotykają się już w szkole podstawowej na lekcjach przyrody. Analizę treści chemicznych w programach blokowego nauczania przyrody przedstawiono w pracach [2] i [3]. W programach blokowego nauczania przyrody problematyka zagrożeń i ochrony środowiska jest obecna. Można tu wymienić przykładowe tematy z tego zakresu: *Energia – sposoby jej pozyskiwania i konsekwencje środowiskowe; Odpady – ważny problem związany z rozwojem cywilizacji; Zagrożenia i ochrona atmosfery – efekt cieplarniany i dziura ozonowa; Zanieczyszczenia mórz i oceanów, degradacja ich zasobów; Smog, dymy, pyły – elementy krajobrazu przemysłowego; Czy stosować nawozy i środki ochrony roślin?; Czy tworzywa sztuczne mogą być zagrożeniem dla gleby?*

Jednym z celów edukacji chemicznej w gimnazjum według podstawy programowej jest nabycie umiejętności i nawyku postępowania zgodnego z zasadami dbałości o własne zdrowie i ochronę środowiska. Do problematyki środowiskowej nawiązują bezpośrednio 4 z 11 haseł programowych zawartych we wspomnianej wyżej podstawie. W pracy [4] zamieszczono analizę programów nauczania chemii w gimnazjum pod kątem zawartości w nich problematyki dotyczącej zagrożeń i ochrony środowiska. W analizowanych programach najczęściej miejsca poświęcono zanieczyszczeniom powietrza i zanieczyszczeniom wody, uwzględniono dziurę ozonową, efekt cieplarniany i kwaśne deszcze. Ponadto w niektórych programach poruszono problem skutków wykorzystania promieniotwórczości (przede wszystkim energetyki jądrowej). Wśród innych zagadnień z tego zakresu na wzmiankę zasługują następujące: *zanieczyszczenie środowiska zużyтыми odpadami, problem utylizacji zużytych wyrobów z tworzyw sztucznych, zanieczyszczenie środowiska przez hutnictwo tradycyjne, skutki skażenia przez hutnictwo, utylizacja odpadów na skalę przemysłową i w gospodarstwie domowym, problemy ekologiczne związane z eksploatacją i zastosowaniem surowców energetycznych, kopalnictwo wapienia i zagrożenia środowiska naturalnego, wpływ spalania paliw na środowisko naturalne, ekologiczne zagrożenia chemizacji rolnictwa, szkodliwe skutki przenawożenia gleb oraz niewłaściwego stosowania środków ochrony roślin.* Niestety w programach nauczania chemii nacisk położony jest na przedstawianie zagrożeń środowiska, a zbyt mało miejsca poświęca się roli chemii w ochronie środowiska.

Problematyka środowiskowa znalazła się także w programach nauczania chemii do szkół ponadgimnazjalnych (licea ogólnokształcące, licea profilowane i technika).

W programie kształcenia w zakresie podstawowym Pazdry [5], treści dotyczące zagrożeń i ochrony środowiska spotkać można w kilku działach. W dziale „Przemiany jądrowe” autor wśród celów edukacyjnych wymienia m.in.: rozumienie problemów gospodarki odpadami radioaktywnymi, porównanie skutków ekologicznych współczesnej energetyki jądrowej i innych form energetyki i rozumienie informacji o nowoczesnych, bezpiecznych

reaktorach jądrowych. Jeden z tematów lekcyjnych tego działu dotyczy elektrowni jądrowych. Celem edukacyjnym działu „Węglowodory” jest m.in. przedstawienie wiadomości o występowaniu węglowodorów w przyrodzie i ich wykorzystaniu w gospodarce wraz z konsekwencjami ekologicznymi, do których ono prowadzi. Materiał nauczania przewiduje dwa tematy lekcji („*Źródła węglowodorów w przyrodzie*” i „*Produkty przerobu ropy naftowej*”), na których wyżej wymieniony cel może być realizowany. W ostatnim dziale omawianego programu, który poświęcono utrwaleniu fundamentalnych treści nauczania w liceum (technikum), problematyka środowiskowa występuje w dwóch tematach lekcyjnych: „*Chemiczne źródła energii*” i „*Chemia a środowisko*”. Drugi z tematów obejmuje następujące zagadnienia: Czy „chemia truje”? Rola organizacji proekologicznych; Rola chemii w ochronie środowiska; Zanieczyszczenia powietrza, wody i gleby oraz sposoby walki z nimi; Odpady i ich zagospodarowanie. W opisie założonych osiągnięć autor zakłada, że uczniowie powinni wiedzieć jaką funkcję spełnia chemia w ochronie środowiska, co wydaje się niezwykle ważne, gdyż często winą za zanieczyszczenia środowiska obarcza się szeroko rozumianą chemię.

W programie nauczania R. Hassy i współautorów [6] problematyce środowiskowej poświęcono dział „*Chemia a środowisko naturalne*”. Treści nauczania w zakresie podstawowym zawierają takie tematy, jak: *Produkty użyteczne i nieużyteczne, podstawowe i uboczne; Pojęcie odpadów i rodzaje odpadów. Odpady jako nieunikniony element funkcjonowania przyrody i działalności człowieka; Niewłaściwe wykorzystanie substancji chemicznych jako przyczyna zagrożenia środowiska; Ocena rzeczywistego zagrożenia środowiska produktami przemysłu chemicznego. Najważniejsze grupy związków i substancji chemicznych stanowiących zagrożenie środowiska. Smog, efekt cieplarniany, kwaśne deszcze, niszczenie warstwy ozonowej, eutrofizacja.* Tematy nawiązujące do problematyki środowiskowej znalazły się również w innych działach np. *Tlenki. Źródła tlenków azotu i siarki zanieczyszczających powietrze* (w dziale „*Przegląd najważniejszych związków nieorganicznych*”) i *Charakterystyka węgla kopalnych oraz Ropa naftowa i gaz ziemny* (w dziale „*Chemia organiczna: węglowodory*”). Natomiast dla zakresu rozszerzonego autorzy programu zaproponowali temat *Recykling materiałowy, surowcowy i energetyczny użytecznych tworzyw polimerowych* (dział „*Chemia organiczna: pochodne węglowodorów*”).

W programie Litwin i Wlazło [7] przyjęto podobną koncepcję eksponowania problematyki środowiskowej jak we wcześniej analizowanym programie, tzn. treści związane z zagrożeniami i ochroną środowiska zebrano w ostatnim dziale „*Chemia w życiu gospodarczym, społecznym i ochronie środowiska*”. Na dział ten składają się następujące tematy (w nawiasie wybrane elementy materiału nauczania): *Zagrożenia środowiska przyrodniczego* (dziura ozonowa, efekt cieplarniany, zanieczyszczenia powietrza, wody i gleby, kwaśne deszcze); *Zanieczyszczenia atmosfery* (sposoby zmniejszania zanieczyszczeń

powietrza); *Zanieczyszczenia hydrosfery* (przeciwdziałanie zanieczyszczeniom wód); *Zanieczyszczenia litosfery* (zagrożenia wynikające z zanieczyszczeń gleby, zapobieganie skażeniom gleby); *Sposoby zapobiegania skażeniom środowiska przyrodniczego* (metody fizyczne, biologiczne i chemiczne); *Odpady przemysłowe i komunalne oraz problem ich zagospodarowania* (utyliczacja odpadów nie nadających się do przetworzenia, problem odpadów promieniotwórczych).

W Narodowej Strategii Edukacji Ekologicznej w części dotyczącej szkolnictwa wyższego stwierdzono, że edukacja ekologiczna powinna polegać na kształceniu mającym na celu wprowadzenie w problematykę środowiskową absolwentów wszystkich szkół wyższych. Zwrócono uwagę na przekazywanie wiedzy kompleksowej, która uwzględniałaby uwarunkowania przyrodnicze, techniczne, społeczne i ekonomiczne ochrony środowiska. Studia kompleksowe są niezbędne jako źródło kadr nauczycielskich oraz pożądane ze względu na potrzeby podnoszenia ogólnego poziomu intelektualnego [8].

W uczelniach przygotowujących nauczycieli problematyka środowiskowa powinna być uwzględniona na zajęciach z dydaktyk przedmiotowych. W przypadku studiów chemicznych byłaby to dydaktyka chemii i taka koncepcja została przyjęta np. w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Częstochowie [9]. W ramach dydaktyki chemii odniesienia do problematyki środowiskowej można zawrzeć w programach wykładów, zajęć laboratoryjnych i konwersatoryjnych. Duże możliwości prezentowania problematyki środowiskowej tkwią na zajęciach laboratoryjnych. W przeszłości brakowało zbiorów doświadczeń poświęconych zagadnieniom środowiskowym, ale w ostatnich latach ukazało się kilka takich zbiorów (np. [10 – 11]). Wydaje się, że zbyt mało uwagi poświęca się zadaniom obliczeniowym z treścią środowiskową, które łączą wiedzę teoretyczną z praktyką życia codziennego. Przykłady takich zadań opublikowano np. w pracach [12] i [13].

Podsumowanie

Jednym z efektów edukacji środowiskowej powinno być podniesienie stanu świadomości ekologicznej uczniów i studentów. Badania świadomości ekologicznej tych grup były przedmiotem, jak dotąd, niewielu prac. Według badań ankietowych przeprowadzonych w latach 1996 – 1997 [14] uczniowie liceów dostrzegają potrzebę uwzględniania tematyki środowiskowej w nauczaniu chemii. Odpowiadając na pytanie: *Czy Twoim zdaniem omawianie zagadnień ochrony środowiska jest na lekcjach chemii*

- a) konieczne,
- b) potrzebne,
- c) raczej potrzebne,
- d) zbędne.

41,4% badanych uczniów wskazało na punkt *b*, a tylko 10,8% na punkt *d*. Podstawę chemii jako nauki empirycznej stanowią doświadczenia laboratoryjne, a więc powinny być one preferowane w kształceniu chemicznym. Podobnie sądzili ankietowani uczniowie, czemu dali wyraz odpowiadając na pytanie: *Jaka forma realizacji lekcji chemii z elementami ochrony środowiska byłaby, wg Ciebie, najlepsza?* 47,2% badanych wskazało na odpowiednie doświadczenia laboratoryjne, 25,3% opowiedziało się za pogadanką, a 18,0% uważa, że najlepszy byłby film dydaktyczny. Jako źródło informacji na temat zagrożeń i ochrony środowiska aż 92,7% ankietowanych wymieniło telewizję, a na szkołę wskazało tylko 22,1% (można było podać kilka źródeł).

W pracy [15] przedstawiono wyniki badań świadomości ekologicznej przeprowadzonych w roku 2002 wśród studentów kierunku chemii. W badaniach tych skoncentrowano się na ocenie stosunku ankietowanych do problematyki środowiskowej oraz ich wiedzy z zakresu chemicznych aspektów zagrożeń środowiska. 84,4 % badanych studentów deklarowało zainteresowanie problemami ochrony środowiska. Na pytanie: *Co według Pana (i) wpływa najbardziej na zanieczyszczenie środowiska w Polsce?* 65,6% badanych studentów wskazało na odpady przemysłowe, 14,8% na odpady komunalne, 13,9% na komunikację samochodową, 0,8% na środki chemiczne stosowane w rolnictwie, a pozostali (4,9%) wymienili inne zanieczyszczenia. Jedno z pytań polegało na wyborze gazów, które mają największy wpływ na zanieczyszczenie atmosfery. Właściwego wyboru (SO_2 , CO_2 i tlenki azotu) dokonało 83,6% ankietowanych. Następne pytanie dotyczyło „kwaśnych deszczy”, a zadaniem ankietowanych było określenie ich pH. Prawie 69% studentów wybrało prawidłową odpowiedź (pH poniżej 5,6). W kolejnym pytaniu poproszono badanych o podanie głównego sprawcy efektu cieplarnianego, a właściwej odpowiedzi udzieliło 70,5% studentów. Natomiast główną przyczynę powstawania „dziury ozonowej” znało prawie 92% respondentów. Następne polecenie dotyczyło również „dziury ozonowej”, a polegało ono na wskazaniu molekuł katalizujących rozpad ozonu. Pełnej odpowiedzi udzieliło 39,9% ankietowanych studentów. W odpowiedzi na kolejne pytanie oczekiwano od studentów podania substancji dodawanej do benzyny w celu podniesienia jej liczby oktanowej, a powodującej zanieczyszczenie środowiska. 68,0% ankietowanych wybrało właściwą odpowiedź. Ankietowani studenci nie mieli trudności ze wskazaniem na azbest jako minerał stosowany do wyrobu materiałów ogniotrwałych i izolacyjnych, a który może prowadzić do zachorowań na raka i 96,7% z nich udzieliło takiej właśnie odpowiedzi. Odpowiadając na polecenie: *Wskazać najlepszy według Pana(i) sposób składowania odpadów promieniotwórczych* opinie studentów były podzielone. Najwięcej z nich (50,8%) słusznie uważa, że najlepiej je składować w nieczynnych wyrobiskach starych kopalni.

Podsumowując wyniki tych badań można stwierdzić, że ankietowani studenci dobrze orientują się w zagadnieniach ogólnych dotyczących zagrożeń środowiska. Natomiast gorsze rezultaty zanotowano w przypadku odpowiedzi na pytania bardziej szczegółowe (np. określenie zakresu pH kwaśnych opadów, wskazanie molekuł katalizujących rozpad ozonu, wskazanie substancji dodawanej do benzyny w celu podniesienia jej liczby oktanowej).

LITERATURA

1. H.R. Hungerford, R.B. Peyton, *Strategies for Developing an Environmental Education Curriculum*, UNESCO, Paris 1980
2. Cz. Puchała, *Prace Naukowe WSP w Częstochowie, Chemia IV*, 1999, 53
3. Cz. Puchała, *Prace Naukowe WSP w Częstochowie, Chemia V*, 2000, 45
4. Cz. Puchała, B. Pyzalska, *Prace Naukowe WSP w Częstochowie, Chemia VI*, 2002, 109
5. K.M. Pazdro, *Chemia. Program kształcenia w zakresie podstawowym do liceów ogólnokształcących, liceów profilowanych oraz techników*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa 2002
6. R. Hassa, A. Mrzigod, J. Mrzigod, W. Sułkowski, *Program nauczania chemii dla klas I – III liceum ogólnokształcącego, liceum profilowanego i technikum*, Wyd. M. Rożak, Gdańsk 2002
7. M. Litwin, Sz. Styka-Włazło, *Program nauczania chemii dla liceum ogólnokształcącego, liceum profilowanego i technikum (kształcenie ogólne w zakresie podstawowym)*, Wyd. Nowa Era, Warszawa 2002
8. *Narodowa Strategia Edukacji Ekologicznej „Przez edukację do zrównoważonego rozwoju”*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2001
9. Cz. Puchała, *Zeszyty Naukowe PAN – Komitet „Człowiek a Środowisko”*, 2002, 31, 341
10. R. Piosik, B. Karawajczyk, *Technika demonstracji i ćwiczenia laboratoryjne z metodyki nauczania chemii i ochrony środowiska*, Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2000
11. K. Łopata, P. Salamon, K. Tyszkiewicz, *Tajemnice powietrza i wody. Chroń swoje środowisko*, WSiP, Warszawa 1998
12. Cz. Puchała, J. Markowski, *Chemia w Szkole*, 1996, 2, 110
13. M. Baukrowicz, R. Piosik, *Chemia w Szkole*, 1995, 5, 287
14. Cz. Puchała, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, 1999, R. IV, Nr 1-2, 55
15. Cz. Puchała „Znajomość chemicznych aspektów ochrony środowiska przez studentów kierunku chemii” [w:] *Aktualni otázky vyuky chemie (ed. M. Bilek)*, Hradec Kralove 2002, XII, 267.

Czesław Puchała

Environmental issues in chemical education

Abstract: In this work a structure of an environmental system in Poland has been presented. Opportunities of displaying environmental protection at different levels of chemical education in Poland have been characterized. Environmental education carried out properly leads to an improvement of ecological awareness. This work includes an analysis of inquiries conducted among pupils and students checking their environmental awareness.

Lidia Chrzastek*
Barbara Dondela

*Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska
42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15
e-mail: l.chrzastek@wsp.czyst.pl*

KOSMETYKI PIELĘGNACYJNO-ZACHOWAWCZE NA BAZIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Streszczenie: W artykule omówiono kremy i perfumy należące do działu kosmetyki pielęgnacyjno-zachowawczej. Podano również możliwości uzyskiwania kosmetyków z materiału roślinnego lub zawierającego związki organiczne, które stanowią istotny składnik kosmetyków. Zwrócono uwagę na te związki organiczne z naturalnych produktów, które można zastosować do wytwarzania kremów i perfum w warunkach laboratoryjnych i domowych, bez użycia konserwantów.

Kosmetyka jest dziedziną działalności człowieka, służącą zaspokajaniu jego istotnych potrzeb zdrowotnych, kulturowych i estetycznych.

Nowoczesna kosmetyka korzysta z osiągnięć wielu różnych dziedzin wiedzy i obejmuje zagadnienia często nawet dość odległe od siebie. Z punktu widzenia chemika organika interesującym działem kosmetyki jest kosmetyka pielęgnacyjno-zachowawcza. Dział ten poświęcony jest przede wszystkim zabiegom kosmetycznym, mającym na celu podkreślenie oraz „wzmocnienie urody” i elegancji dzięki pięknej i zadbanej skórze. Ta gałąź kosmetyki obejmuje zagadnienia higieny ciała oraz wiele miejsca poświęca trosce o zdrowie i ładny wygląd. Osiąga się to za pomocą całego zestawu preparatów kosmetycznych, obejmujących m.in. środki myjące i pielęgnujące ciało, oraz poprawiające kondycję włosów i skóry¹.

Związkami czynnymi i składnikami pomocniczymi w kosmetykach pielęgnacyjno-zachowawczych są substancje naturalne oraz wytwarzane syntetycznie. Powszechnie stosowane naturalne środki kosmetyczne to lanolina, воск pszczelej, proteina, olejek z oliwek, olejek z migdałów, cytryna oraz ziołowe dodatki jak azulen i oczar. Azulen uzyskiwany jest z pączków rumianku. Naturalny azulen jest zbyt kosztowny aby w skutecznej ilości stanowił środek kosmetyczny; ciemnoniebieski olejek azulenowy występuje w śladowych ilościach w pączkach rumianku, a jego ekstrakcja jest bardzo

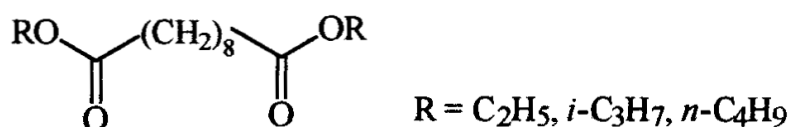
pracochlonna. Przemysł kosmetyczny stosuje syntetyczny preparat, którego produkcja jest tania; związek ten ma budowę chemiczną podobną do azulenu naturalnego².

Do kosmetycznych środków natuszczających pochodzenia naturalnego, tj. emulgatorów należą lanolina (tłuszcz owczej wełny), воск pszczelej i lecytyny.

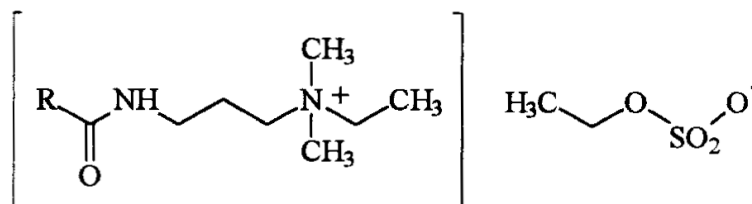
Lanolina jest produktem odpadowym powstającym w procesie oczyszczania surowej wełny owczej z tłuszczopotu, pod względem chemicznym jest mieszaniną estrów i poliestrów kwasów tłuszczowych i wysoko-cząsteczkowych alkoholi (sterole, alkohole trójterpenowe i alkohole tłuszczowe).

Wosk pszczelej jest wydzieliną gruczołową pszczoły pasiecznej, zawiera węglowodory parafinowe, palmitynian mirycyloyowy i heksakozanian heksakozanyloyowy, kwas cerotynowy i kwas melisynowy. Tłuszcze owczej wełny i wosk pszczelej można stosować jako emolienty³.

Emolienty są kosmetycznymi środkami zmiękczającymi i wygładzającymi naskórek. Preparaty z emolientami są wskazane do pielęgnacji skóry suchej, wykazują działanie zmiękczające polegające na rozluźnieniu i uelastycznieniu naskórka. Liczną grupę emolientów tworzą związki syntetyczne o budowie estrowej. Emolienty estrowe stosowane są do produkcji kremów i emulsji. Są to najczęściej estry nierozgałęzionych alkoholi (alkohol heksyloyowy, decyloyowy) z prostolanicuchowymi kwasami tłuszczowymi np. ester heksyloyowy kwasu laurynowego. Dobrze tolerowane przez skórę i łatwo rozprzodkujące się są emolienty sebacynowe. Przykładem takiego emolientu jest diester sebacynowy



Jako składniki tłuszczowe kremów stosowane są estry kwasów tłuszczowych (oktanowego i dekanowego) z gliceryną. Są to stabilne chemicznie oleje odznaczające się dobrymi właściwościami rozprzodkującymi i penetrującymi. Oprócz samych tłuszczów wełnianych właściwości zmiękczenia naskórka mają również niektóre produkty powstałe na bazie chemicznej modyfikacji tłuszczów wełnianych. Można do nich zakwalifikować czwartorzędową pochodną propylenodiaminy acylowaną kwasami wełnianymi, znaną pod nazwą Lanoquat.



Lanoquat

R - reszta alkilowa
kwasów wełnianych

Lanoquat zapobiega przesuszaniu warstwy rogowej naskórka oraz nadaje jej gładkość i elastyczność, oprócz tego odznacza się aktywnością przeciwdrobnoustrojową. W kosmetyce Lanoquat jest składnikiem artykułów do pielęgnacji włosów oraz płynów do kąpieli i kremów do rąk.

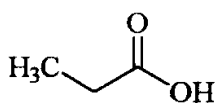
Proces przyrządzania środków kosmetycznych i perfumeryjnych można prowadzić nie tylko w warunkach przemysłowych lecz również w warunkach domowych bądź laboratoryjnych; można stosować kosmetyki własnoręcznie przygotowane. Nasze zaufanie do przemysłowych środków pielęgnacyjnych jest na tyle duże, że nie przychodzi nam na myśl by za niewielkie środki własnoręcznie wykonać środek pielęgnacyjny nie zawierający konserwantów, lecz bardzo podobny do renomowanych kosmetyków.

Konserwanty stosuje się w celu utrzymania kosmetyków przez dłuższy czas w świeżym stanie ⁴. Środki konserwujące są nieszkodliwe jedynie w bardzo małych ilościach. Jednak te małe ilości byłyby niewystarczające, by kosmetyki będące przedmiotem obrotu handlowego utrzymać przez długi czas w świeżym stanie. Przemysł kosmetyczny odpiesza zarzuty dotyczące konserwantów stawiane przez lekarzy - dermatologów argumentem, że środki konserwujące służą nie tylko przedłużaniu trwałości kosmetyków, ale i utrzymaniu ich sterylności.

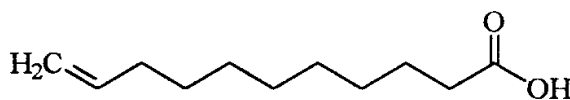
Konserwanty zakłócają naturalne biologiczne funkcje skóry, a dłuższe, ciągłe działanie tych środków bakteriobójczych prowadzi nieuchronnie do nadwrażliwości naskórka. Naturalny płaszcz bakteryjny skóry chroni ją przed infekcjami z zewnątrz. Zmiany podłoża bakteryjnego skóry wywołane działaniem konserwantów prowadzą do degeneracji naturalnej flory bakteryjnej skóry, czego bezpośrednim skutkiem jest ograniczenie własnych sił odpornościowych. Skutkiem zakłócenia biologicznej równowagi może być, szczególnie przy podwyższonej wrażliwości naskórka, wtargnięcie zarazków powodujących rozmaite infekcje i podrażnienia ⁵.

Konserwanty stosowane w artykułach kosmetycznych wywodzą się z różnorodnych związków chemicznych. Uwzględniając obecność charakterystycznych grup funkcyjnych, często warunkujących ich aktywność biologiczną, konserwanty zostały podzielone na *kwasy organiczne* zarówno alifatyczne jak i aromatyczne, *aldehydy*, *fenole*, *alkohole* i *związki heterocykliczne*.

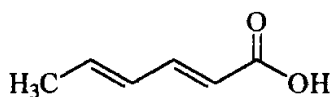
Do *kwasów alifatycznych* należą kwas propionowy, kwas 10-undecylenowy, sorbinowy i mrówkowy. Kwasy te posiadają właściwości bakteriostatyczne i przeciwgrzybicze ⁶.



kwas propionowy

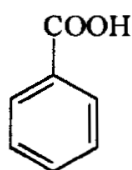


kwas 10-undecylenowy

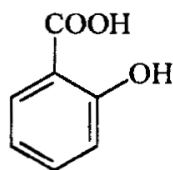


kwas sorbinowy

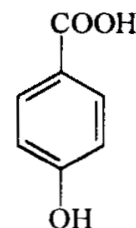
Konserwantami wywodzącymi się z *kwasów aromatycznych* jest kwas benzoesowy i jego hydroksylowe pochodne – kwas salicylowy i kwas 4-hydroksybenzoesowy.



kwas benzoesowy



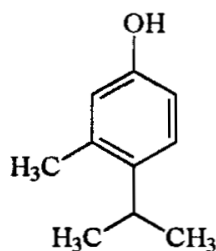
kwas salicylowy



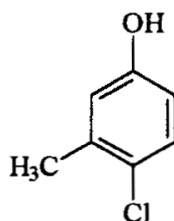
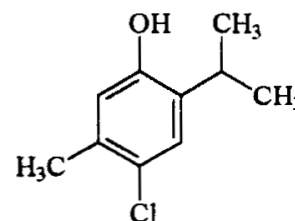
kwas 4-hydroksybenzoesowy

Konserwantem z grupy *aldehydów* jest formaldehyd (aldehyd mrówkowy), wykazujący aktywność przeciw bakteriom i wirusom. Zawartość tego konserwantu nie może przekraczać w płynach do kąpieli 0,2%, a w artykułach higieny jamy ustnej 0,1-0,2%.

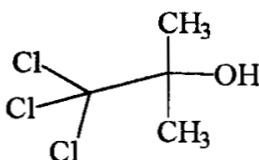
Obecnie jako konserwantów kosmetycznych używa się *alkilofenoli*, np. 4-izopropyl-3-metylofenolu o stężeniu nie przekraczającym 0,1%. Szczególnie skutecznymi czynnikami konserwującymi i dezynfekującymi są chlorokrezole, np. 4-chloro-*m*-krezol i 4-chloro-6-izopropyl-*m*-krezol.



4-izopropyl-3-metylofenol

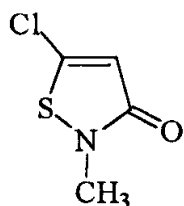
4-chloro-*m*-krezol4-chloro-6-izopropyl-*m*-krezol

Właściwości niszczenia drobnoustrojów wykazują głównie *alkohole jednowodorotlenowe*: etanol, izopropanol i chlorobutanol (1,1,1-trichloro-2-metylo-2-propanol).

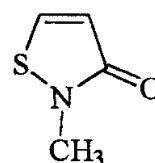


chlorobutanol

Konserwanty kosmetyczne wywodzące się ze związków heterocyklicznych stanowią pochodne układów pięcioczłonowych – imidazolu, oksazolu i tiazolu oraz pochodne układów sześcioczłonowych – piranu, 1,3-dioksanu, pirydyny i pirymidyny. Do konserwowania szamponów, preparatów do kąpieli i kremów stosuje się katon CG. W jego skład wchodzi 5-chloro-2-metyloizotiazolino-3-on oraz 2-metyloizotiazolino-3-on w proporcjach 3:1. Dopuszczalne stężenie katonu CG w preparatach kosmetycznych wynosi 0,003%³.



5-chloro-2-metyloizotiazolino-3-on



2-metyloizotiazolino-3-on

Zapachy wydobywające się z flakonu perfum to nic innego jak substancje chemiczne o atrakcyjnych aromatach. Niektóre z nich pierwotnie pochodziły z egzotycznych roślin tropikalnych, inne uzyskiwano z egzotycznych dzikich zwierząt, lecz dzisiaj większość powstaje w laboratoriach chemicznych.

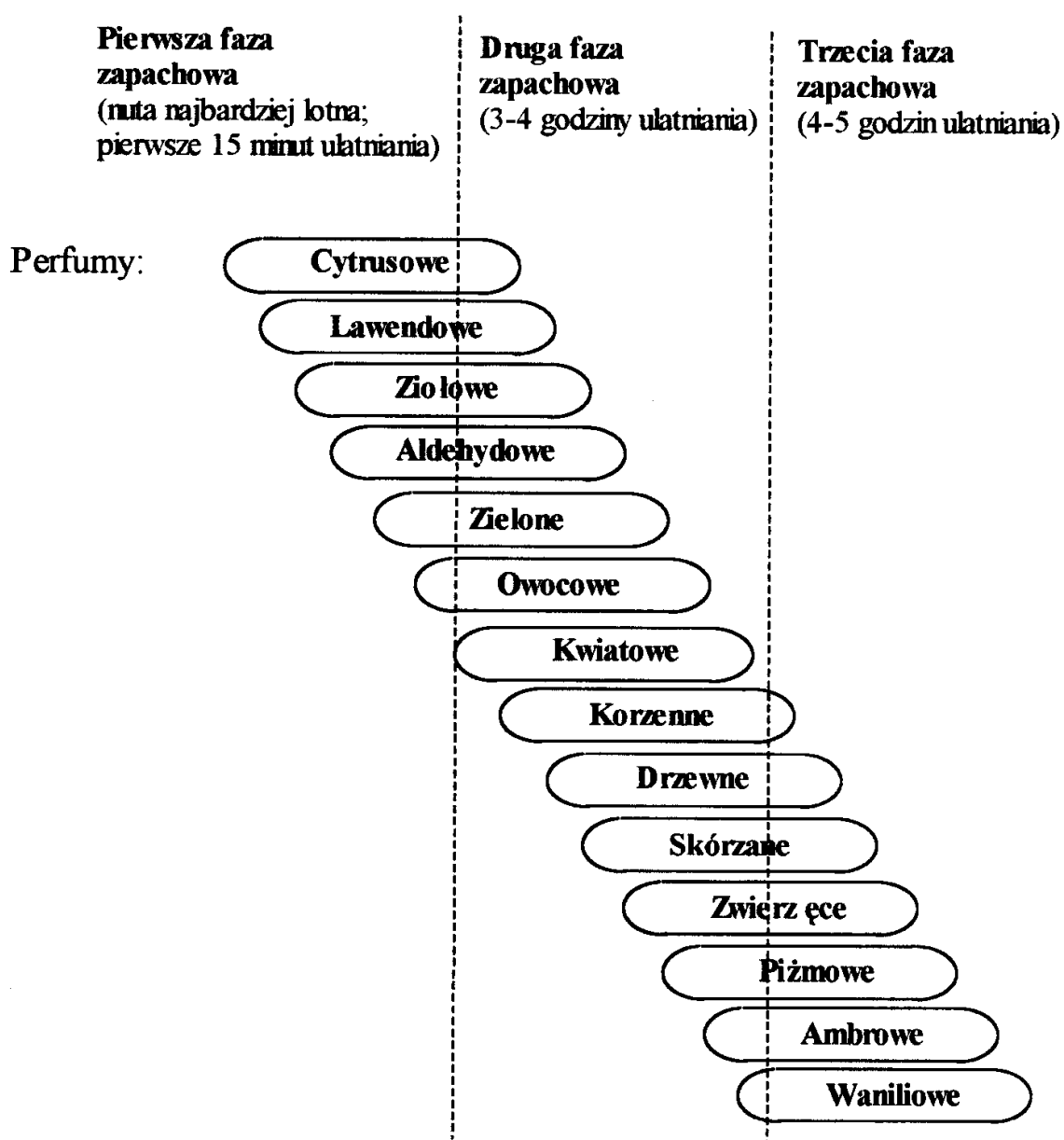
Nazwa „perfumy” pochodzi od łacińskiego *per fumum*, co oznacza „przez dym”, gdyż źródłem dla tego określenia był zwyczaj wysyłania modlitw do nieba przez spalanie słodko pachnących substancji, takich jak kadzidło i mirra. Kadzidło palono w miejscach oddawania czci bogom już przed trzema tysiącami lat⁷.

Kadzidło i mirra są żywicami, które wypływają z nacięć na korze niektórych drzew rosnących na Bliskim Wschodzie. Mirra i kadzidło posiadają właściwości bakteriobójcze i dlatego są dobrymi konserwantami dla perfum. Już od 410 roku aż do okresu renesansu sztuka wytwarzania perfum znana była tylko Arabom i Persom. W średniowieczu przemysł perfumeryjny powstał w Prowansji, a jego centrum znajdowało się w Grasse. Tradycyjna metoda otrzymywania aromatycznych olejków polegała na umieszczaniu kwiatów pomiędzy warstwami zwierzęcego tłuszczu, który absorbował olejek. Olejek ekstraktowano z tłuszczu za pomocą alkoholu. Metodę tę zastąpiła później destylacja z parą wodną, polegająca na przepuszczaniu przez materiał roślinny przegrzanej pary wodnej, która unosiła z rośliny olejki aromatyczne. Po kondensacji pary można było łatwo uzyskać warstwę olejową.

Kolejnym wynalazkiem po raz pierwszy wykorzystanym przed 200 laty była ekstrakcja rozpuszczalnikowa. Proces ten polega na wymieszaniu surowców roślinnych z lotnym rozpuszczalnikiem, którym w XIX w. był najczęściej benzen; obecnie jako rozpuszczalników używa się alkanów,

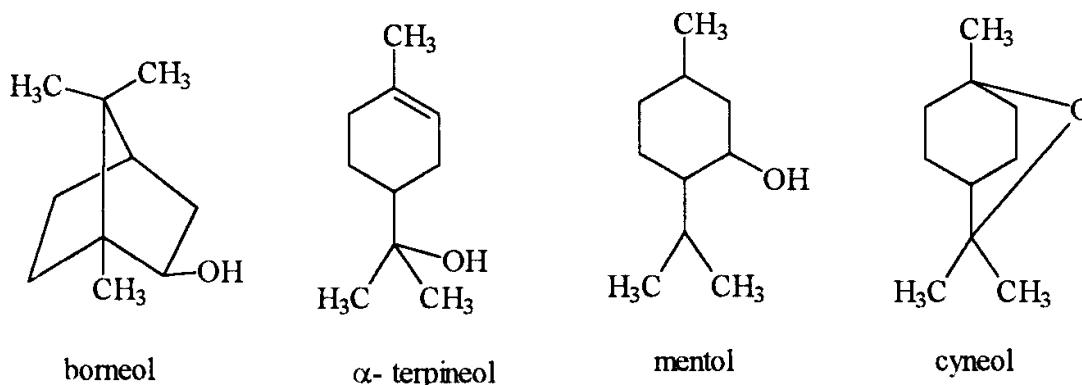
np. ciekłego butanu. W celu uzyskania czystego olejku aromatycznego należy oddestylować rozpuszczalnik. Spośród innych rozpuszczalników stosuje się do ekstrakcji metanol lub ciekły dwutlenek węgla. Współczesny przemysł perfumeryjny rozwinął się w XX w. Perfumy, które wówczas otrzymano, stanowią punkt zwrotny w historii substancji zapachowych. W 1919 roku powstały perfumy „Chypre”, które użyczyły swej nazwy całej kolekcji perfum⁸.

Dzięki perfumom Chanel N5 po raz pierwszy zaakceptowano obecność syntetycznych składników, mimo, że nadal większość komponentów perfum pochodziła z surowców naturalnych. W skład perfum wchodzi trzy fazy zapachowe.



Większość środków zapachowych zawiera grupę osmoforową czyli grupę funkcyjną, która sprawia, że dana substancja jest nośnikiem zapachu. Grupami osmoforowymi o przyjemnej woni są grupy **hydroksylowa, aldehydowa, estrowa i ketonowa**. Osmoforami o nieprzyjemnym zapachu są grupy **tiolowa, tioeterowa, tioformylowa i aminowa**⁹.

Do kosmetycznych czynników zapachowych z funkcją osmoforową w postaci **grupy hydroksylowej** należą: ^{a)} *alkohole terpenowe*: borneol, α -terpineol, mentol i cyneol^{10,11}.



Oprócz alkoholi terpenowych czynnikami zapachowymi są ^{b)} *alkohole tłuszczowe* (nasycone lub nienasycone) o prostych lub rozgałęzionych, łańcuchach zawierających 6-14 atomów węgla. Do alkoholi tłuszczowych należą:

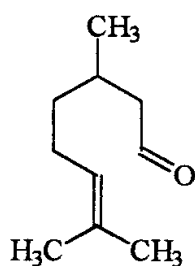
- alkohol pelargonowy, (*n*-nonanol) C₉H₁₉OH
- alkohol laurylowy, (*n*-dodekanol) C₁₂H₂₅OH
- alkohol mirystylowy, (*n*-tetradekanol) C₁₄H₂₉OH

Kosmetycznymi środkami zapachowymi są ^{c)} *alkohole alkiloaromatyczne*:

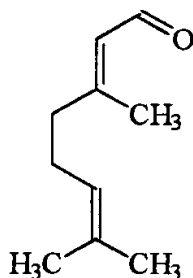
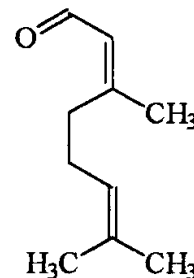
- alkohol anyżowy $p\text{-CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$
- fenyloetanol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- alkohol cynamonowy $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Wiele kosmetycznych związków zapachowych zawiera **grupę aldehydową** w roli osmoforu. Należą tu ^{a)} *acykliczne aldehydy monoterpene*, ^{b)} *aldehydy alifatyczne*, ^{c)} *aldehydy aryloalifatyczne* i ^{d)} *aldehydy aromatyczne*.

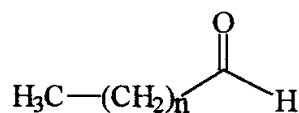
Przedstawicielami ^{a)} *acyklicznych aldehydów monoterpenu* są cytronellal, α -cytral i β -cytral ¹².



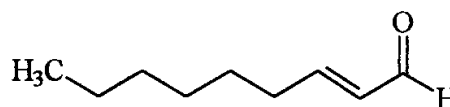
cytronellal

 α -cytral β -cytral

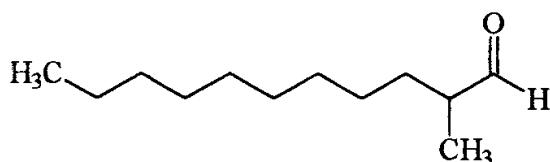
Do ^{b)} *aldehydów alifatycznych* należą: oktanal, nonal, dodekanal, oraz 2-nonenal, 2-metylundekanal i 2-metylo-10-undekenal.



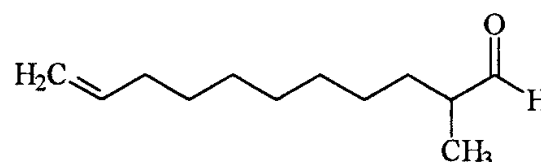
	n
oktanal	6
nonal	7
dodekanal	10



2-nonenal

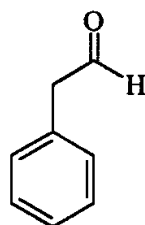


2-metylundekanal

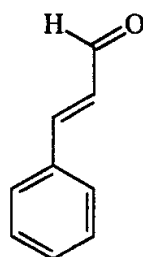


2-metylo-10-undekenal

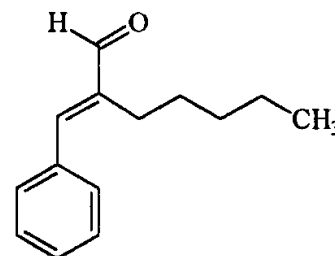
Do ^{c)} *aldehydów aryloalifatycznych* należą: aldehyd fenylooctowy, aldehyd cynamonowy i aldehyd amylocynamonowy



aldehyd fenylooctowy

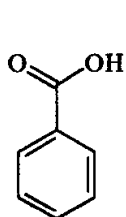


aldehyd cynamonowy

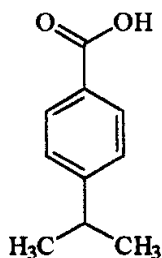


aldehyd amylocynamonowy

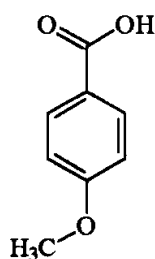
Do ^{d)} *aldehydów aromatycznych* należą: aldehyd benzoesowy, aldehyd kuminowy, aldehyd anyżowy i aldehyd salicylowy.



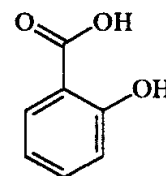
aldehyd benzoesowy



aldehyd kuminowy

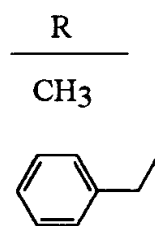
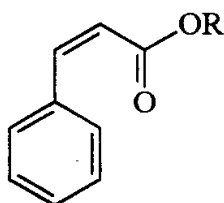


aldehyd anyżowy

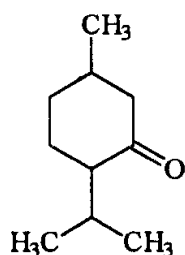


aldehyd salicylowy

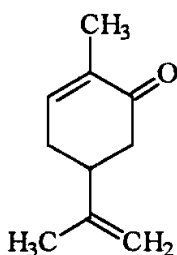
W budowie wielu związków zapachowych występuje **grupa estrowa**. Są to estry kwasu cynamonowego z alkoholami niskowrzącymi, np. z metanolem ($R=CH_3$) i z alkoholami wysokowrzącymi, np. z alkoholem benzylovym ($R=C_6H_5CH_2$)¹³.



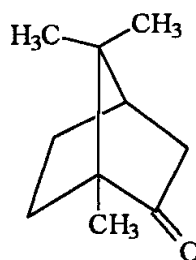
Kolejną serię związków zapachowych tworzą połączenia z **grupą ketonową**; są to ketony terpenowe: menton, karwon, kamfora i fenchon¹⁴.



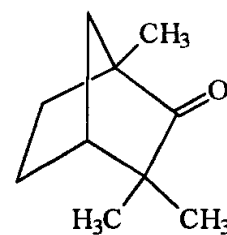
menton



karwon



kamfora

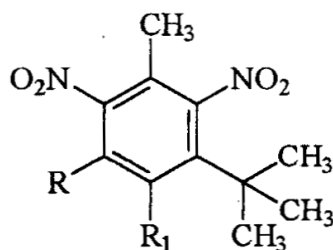


fenchon

Produkty pochodzenia zwierzęcego stanowią nieliczną grupę kosmetycznych środków zapachowych. Należą do nich

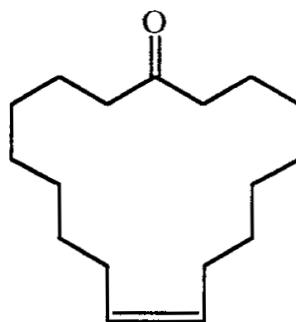
- ambra – wydzielina z przewodu pokarmowego kaszalota
- kastoreum – wysuszone woreczki gruczołów napletkowych bobra
- piżmo – gruczoły piżmowca, samca antylopy
- cywet – wydzielina gruczołów przyodbytniczych cywety

Wysoka cena piżma naturalnego spowodowała zastąpienie go piżmem syntetycznym. Znane jest piżmo ambrekowe, ketonowe i ksylenowe.



	R	R ₁
piżmo ambretowe	CH ₃ O	NO ₂
piżmo ketonowe	CH ₃	COCH ₃
piżmo ksylenowe	CH ₃	NO ₂

Głównym składnikiem cywetu jest keton cyweton¹⁵.



cyweton

ĆWICZENIA LABORATORYJNE

Zastosowanie związków organicznych w kosmetyce

W ramach przybliżenia chemii organicznej, pokazujemy studentom na zajęciach laboratoryjnych zastosowanie związków organicznych w kosmetyce. Spośród wykonywanych kilku rodzajów kremów, poniżej podajemy przepisy przygotowania kremu ogórkowego i eucerynowego^{16,17}.

Sposoby przygotowania kremów

Krem ogórkowy

W parownicy porcelanowej umieszczonej na łaźni wodnej stapia się 25 g bezwodnej lanoliny i 5 g oleju z oliwek i dokładnie miesza dodając kilka kropli olejku zapachowego. Następnie masę przelewa się do moździerza porcelanowego, dodaje 30 g soku z ogórka oraz 0,5 g kwasu borowego i ponownie dokładnie miesza, aż do uzyskania jednolitej masy. Po ochłodzeniu krem przekłada się do słoiczków.

Działanie

Krem ogórkowy jest kremem tłustym, dość łatwo wchłaniającym się przez skórę; jest bardzo wskazany dla skóry suchej, szorstkiej i czerwonej. Zawarte w soku z ogórka witaminy działają tonizująco i wybielająco, oraz poprawiają ogólny stan skóry. Można go stosować jako krem całodobowy.

Krem eucerynowy

W moździerzu uciera się 40 g euceryny z 10 g oliwy z oliwek i 10 g wody destylowanej. Pod koniec ucierania dodaje się 9 g soku z cytryny i wkrapla kilka kropli olejku zapachowego. Całość uciera się około 10 minut. Po ochłodzeniu krem przekłada się do słoiczków.

Działanie

Krem eucerynowy jest kremem nawilżającym, powodującym wygładzenie skóry twarzy. Krem hamuje wszelkie podrażnienia skóry; nadaje się do cery tłustej i zanieczyszczonej, łatwo się rozprowadza. Można go stosować jako krem całodobowy.

Obydwa kremy można stosować do cer suchych i normalnych, zarówno do twarzy jak i rąk. Jeszcze lepsze efekty daje zmieszanie obydwu kremów i dodanie do nich soku z cytryny z wodą destylowaną, wtedy powstaje krem bardziej puszysty i szybciej wchłaniający się. W zależności od użytego olejku kremy mogą mieć zapach róży, pomarańczy lub też zapach koktajlowy. Kremy te można stosować co najmniej cztery tygodnie, nie zawierają żadnych środków konserwujących i nie wywołują zmian alergicznych.

LITERATURA

1. E. Lamer – Zarawska, *Kosmetyki naturalne*, Astrum, Wrocław 1994
2. N. Krogulec, *Zioła przeciwko chorobom i starzeniu się*, Medium, Warszawa 1997
3. Z. Malinka, *Zarys chemii kosmetycznej*, Wrocław 1999
4. L. Pajdowski, *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa 1982
5. C. R. Craig, *Modern Pharmacology*, Little, Brown and Co, Boston 1989
6. G. Kupryszewski, *Wstęp do chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1988
7. S. Faber, *Kosmetyka naturalna*, Wyd. Polskie „SPAR”, Warszawa (W. Goldmann Verlag, München 1974)
8. I. Bräckle, *Kosmetyki naturalne*, Videograf, Katowice 1993
9. J.Emsley, *Przewodnik po chemii życia codziennego*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1966
10. R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1990
11. P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Wyd. Chemiczne, Wrocław 2000
12. L. Tokarzewski, *Chemia, technologia i preparatyka podstawowych związków tlenu*, t.1, Uniwersytet Śląski, Katowice 1970
13. A. Koźmińska-Kubarska, *Zarys kosmetyki lekarskiej*, PZWL, Warszawa 1978
14. J.Mc. Murry, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 2000
15. M. Vaughn, M.V. Nace, *Nonionic surfactants, polyoxyalkylene block copolymers*, Marcel Dekker, Inc., New York 1996
16. E. Charlet, *Kosmetik für Apotheker*, Wiss. Verl. Ges., Stuttgart 1989
17. I.Pichler, *Pracownia chemii kosmetycznej*, PZWL, Warszawa 1975.

Lidia Chrząstek *
Barbara Dondela

**Treatment and conserving- care cosmetics
prepared from organic compounds**

Abstract: In the paper creams and perfumes used as treatment or conserving-care cosmetics are described. Possibilities of preparation of cosmetics from plants or from materials containing organic compounds – their fundamental components, are also presented. An attention is paid to such organic compounds which may be used for preparation of creams and perfumes from natural products, under laboratory or household conditions, with exclusion of preservative agents.

Marian Mielniczak

*Szkoła Podstawowa i Publiczne Gimnazjum w Babimoście, 66-110 Babimost,
ul. Żwirki i Wigury 3
e-mail: miel-mar@wp.pl*

CHARAKTERYSTYKA NARKOTYKÓW W ASPEKCIE CHEMICZNYM I TOKSYKOLOGICZNYM

Streszczenie: W artykule przedstawiono klasyfikację oraz charakterystykę głównych grup narkotyków. Wskazano ich pochodzenie, budowę chemiczną i toksyczne oddziaływanie na organizm człowieka.

Wielowymiarowy postęp cywilizacyjny jest źródłem szeregu niekwestionowanych korzyści materialnych, technologicznych, naukowych, kulturowych i innych.

Niezależnie od nich cywilizacja ma jednak również konsekwencje negatywne, wywołuje nadmierne obciążenie, a nawet przeciążenie zarówno fizyczne, jak i psychiczne osób funkcjonujących w określonej rzeczywistości zawodowej, społecznej czy rodzinnej. Przeciagające się stany psychicznego stresu oraz niejednokrotne doznania frustracyjne, powodowane niemożnością osiągnięcia zamierzonych celów, są przyczyną narastających napięć i konfliktów interpersonalnych, objawów nerwicowych, a nawet chorób psychicznych i psychosomatycznych.

Środki odurzające znane były człowiekowi od prehistorycznych czasów, np. Aztekowie i Sumerowie stosowali tysiące lat przed naszą erą niektóre alkaloidy i halucynogeny w celu wywołania stanów podniecenia oraz halucynacji. Dziś niestety korzystanie z środków psychoaktywnych, do których należą narkotyki, jest jednym z coraz częstszych sposobów odreagowania i niepokojącym społecznie zjawiskiem, niebezpiecznym dla zdrowia i życia [1-3].

Narkotyki, z greck. *narke* - odurzenie, definiuje się jako substancje chemiczne, na ogół pochodzenia roślinnego, które zależnie od dawki powodują uspokojenie, euforię, zniesienie czucia bólu, odurzenie lub sen narkotyczny i mogą wywoływać uzależnienie. Narkotyki często są przyczyną zatruc przewlekłych i ostrych prowadzących do trwałego uszkodzenia organicznego lub śmierci [2].

Uzależnienie narkotykowe, zwane narkomanią, jest elementem szerzej interpretowanej toksykomanii. Przy całej różnorodności sposobów klasyfikowania, w 1974 roku Komitet Ekspertów WHO (World Health Organization, Światowa Organizacja Zdrowia) ustalił osiem zasadniczych typów toksykomanii [1,4].

Tabela 1
Typy toksykomanii

Lp.	Typ toksykomanii	Charakterystyka
1.	typ morfinowy	<ul style="list-style-type: none"> ● silna zależność psychiczna i fizyczna oraz zwiększenie tolerancji ● powstają wyraźne objawy abstynencji
2.	typ barbituranowo-alkoholowy	<ul style="list-style-type: none"> ● wyraźna zależność psychiczna, w mniejszym stopniu fizyczna ● występują objawy abstynencji kwalifikujące ten zespół do nałogu
3.	typ kokainowy	<ul style="list-style-type: none"> ● silna zależność psychiczna, słabsza fizyczna ● zwiększona tolerancja i zespół abstynencji
4.	typ konopi indyjskich	<ul style="list-style-type: none"> ● umiarkowana lub silna zależność psychiczna ● brak zależności fizycznej ● nieco zwiększona tolerancja ● nie występują objawy abstynencji
5.	typ amfetaminowy	<ul style="list-style-type: none"> ● zależność psychiczna, brak zależności fizycznej ● wyraźne zwiększenie tolerancji
6.	typ Khat (Kat)	<ul style="list-style-type: none"> ● przeważająca zależność psychiczna ● brak lub słaba zależność fizyczna ● nie występuje zwiększenie tolerancji
7.	typ halucynogenów	<ul style="list-style-type: none"> ● słaba zależność psychiczna ● brak zależności fizycznej ● brak zwiększenia tolerancji
8.	typ lotnych rozpuszczalników	<ul style="list-style-type: none"> ● słaba zależność psychiczna ● występują silne objawy toksyczne

Tolerancja – stan, w którym zażywanie środków w takich samych dawkach przynosi coraz słabsze efekty. W celu osiągnięcia początkowego efektu farmakologicznego istnieje potrzeba zwiększania dawki.

Zespół abstynencyjny (zespół odstawienia, głód narkotyczny) – zespół objawów charakterystycznych dla zależności fizycznej (np. bezsenność, bóle głowy); przy dłuższym okresie abstynencji objawy te nasilają się.

Zależność psychiczna – przymus okresowego lub stałego używania środków usuwających uczucie dyskomfortu.

Zależność fizyczna – zmieniony stan fizjologiczny spowodowany powtarzalnym zażywaniem środków, które zostają wbudowane w metabolizm ustrojowy i stają się niezbędne. Organizm uzależniony fizycznie od danego środka potrzebuje go, mimo, że środek ten jest szkodliwy.

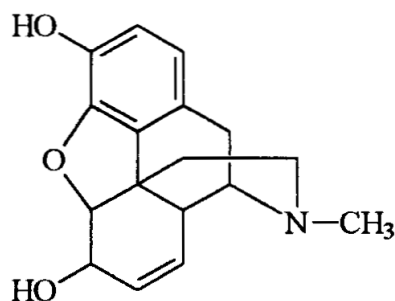
1. Typ morfinowy

Od tysięcy lat wykorzystywano opium jako środek uspokajający i przynoszący ulgę. Surowcem do produkcji opium jest mak lekarski (*Papaver somniferum*). Opium powstaje z soku przez jego wysuszenie i odpowiednie spreparowanie; zawiera ponad 25 związków, w których występują alkaloidy [4,5].

W roku 1805 F.W. Sertürner wyizolował z opium krystaliczną substancję, którą nazwał morfiną, mimo że była już znana we Francji od roku 1803 dzięki pracom F. Derosne'a [6]. Uzyskana przez F.W. Sertürnera substancja nie stanowiła czystej morfiny o określonym wzorze chemicznym.

W kolejnych latach wyizolowano z opium kodeinę, tebainę i papawerynę. Uzyskane naturalne pochodne opium, tzw. opiaty dały początek pierwszym narkotykom półsyntetycznym i syntetycznym, tj. opioidom. Jako przykłady półsyntetycznych opioidów można wymienić heroinę, dioninę i hydrokodon, a syntetycznych – fentanyl i leworfanol [7].

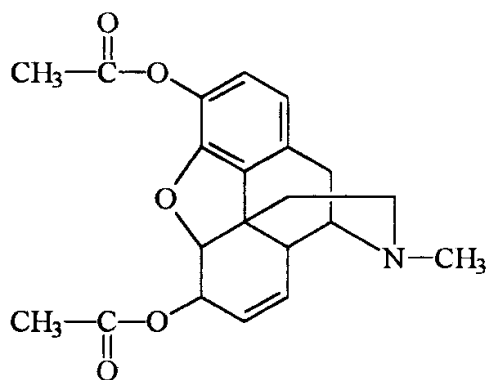
a) Morfina (3,6-dihydroksy-4,5-epoksy-N-metylomorfinen-7)



morfina

Morfinę otrzymuje się ze słomy makowej lub opium; jest stosowana w lecznictwie, głównie jako lek przeciwbólowy. W organizmie ulega biotransformacji połączonej z N-demetylowaniem do normorfiny i O-metylowaniem do kodeiny. Morfina przedostaje się do ośrodkowego układu nerwowego i powoduje podrażnienie układu oddechowego. Częste wprowadzanie morfiny do organizmu zmniejsza wrażliwość komórek nerwowych nie zmieniając wrażliwości ośrodka oddechowego. Ostre zatrucie objawia się sennością, utratą przytomności, sinicą i wyraźnym zwężeniem źrenic. Śmierć następuje wskutek uszkodzenia układu oddechowego [1,3,8].
Doustna dawka śmiertelna morfiny wynosi 200-400 mg, natomiast podskórna 100-200 mg.

b) Heroina (3,6-diacetylmorfina)



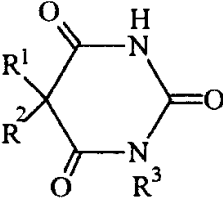
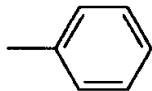
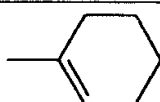
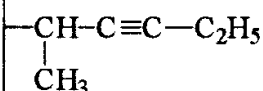
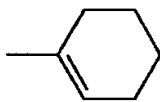
heroina

W roku 1898 H. Dresser opracował reakcję acetylowania morfiny, prowadzącą do otrzymania heroiny, półsyntetycznego narkotyku o działaniu 20-25 razy silniejszym [4,7]. Heroina nie uzyskała statusu środka przeciwbólowego, w Polsce w ogóle nie jest używana w lecznictwie, natomiast bardzo szybko weszła do obrotu nielegalnego, będąc poważnym zagrożeniem. Mechanizm działania toksycznego heroiny jest podobny jak w przypadku morfiny, jednak jej efektywność narkotyczna jest wyższa, połączona z porażeniem układu oddechowego. Łatwo może dochodzić do przedawkowania z powodu szybkiego zwiększenia tolerancji psychicznej, przy braku tolerancji fizycznej [4,9]. Przy dawce 5 mg występują objawy zatrucia, 10 mg powoduje długi, dwudobowy sen, dawka 50-70 mg jest dawką śmiertelną [10,11].

2. Typ barbituranowo-alkoholowy

Barbiturany stanowią pochodne kwasu barbiturowego, tj. malonylo-mocznika.

Tabela 2

Barbiturany				
				
Nazwa	R ¹	R ²	R ³	Dawka śmiertelna dla człowieka
<u>Długo działające</u> (biologiczny okres półtrwania 24-96 h)				
Barbital (Veronal)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	2 – 4g
Fenobarbital (Luminal)	C ₂ H ₅		H	1,5 – 5g
<u>Krótko działające</u> (biologiczny okres półtrwania 14-42 h)				
Allobarbital (Dial)	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	H	> 2g
Cyklobarbital (Fanodorm)	C ₂ H ₅		H	2 – 20g
<u>Ultrakrótko działające</u> biologiczny okres półtrwania 3-8 h)				
Metoheksytal (Brevital)	—CH ₂ —CH=CH ₂		CH ₃	> 1g
Heksobarbital (Evipan)	CH ₃		CH ₃	> 2g

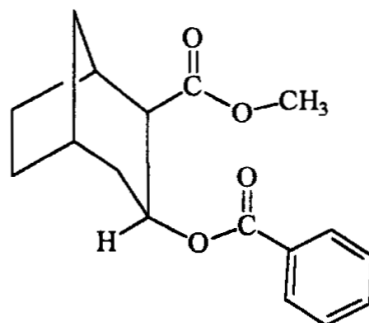
Pochodne o krótkim łańcuchu (np. barbital, fenobarbital) trudno ulegają biotransformacji i działają dłużej, natomiast w przypadku pochodnych o dłuższym łańcuchu (np. allobarbital, metoheksytal) biotransformacja jest szybka i czas ich działania krótszy. Barbiturany wykorzystuje się w leczeniu jako leki uspokajające i nasenne oraz środki służące do znieczulenia ogólnego. Barbiturany łatwo wchłaniają się z przewodu pokarmowego; przenikając do krwi wiążą się z albuminami osocza.

Długotrwałe nadużywanie barbituranów powoduje zwiększenie tolerancji oraz stan uzależnienia fizycznego i psychicznego. Barbiturany są często zażywane z heroiną oraz z etanolem. Należy podkreślić, że synergiczne działanie barbituranów z etanolem jest bardzo niebezpieczne, ponieważ prowadzi do zaburzenia czynności ośrodkowego układu nerwowego i zagrożenia życia [1].

Alkoholizm stanowi nałóg połączony z dużą zależnością fizyczną i psychiczną oraz tolerancją i ostrą abstynencją [1]. Alkoholizm jest to zatrucie przewlekłe występujące po regularnym nadużywaniu alkoholu. Doustna dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka wynosi 7-8 g/kg masy ciała, co stanowi ok. 500g 100% etanolu. Alkohol wchłania się z przewodu pokarmowego; produktami biotransformacji są toksyczne związki – aldehyd i kwas octowy. Działanie narkotyczne i degeneracyjne na ośrodkowy układ nerwowy jest przyczyną zmian osobowości i zaniku intelektu [1].

3. Typ kokainowy

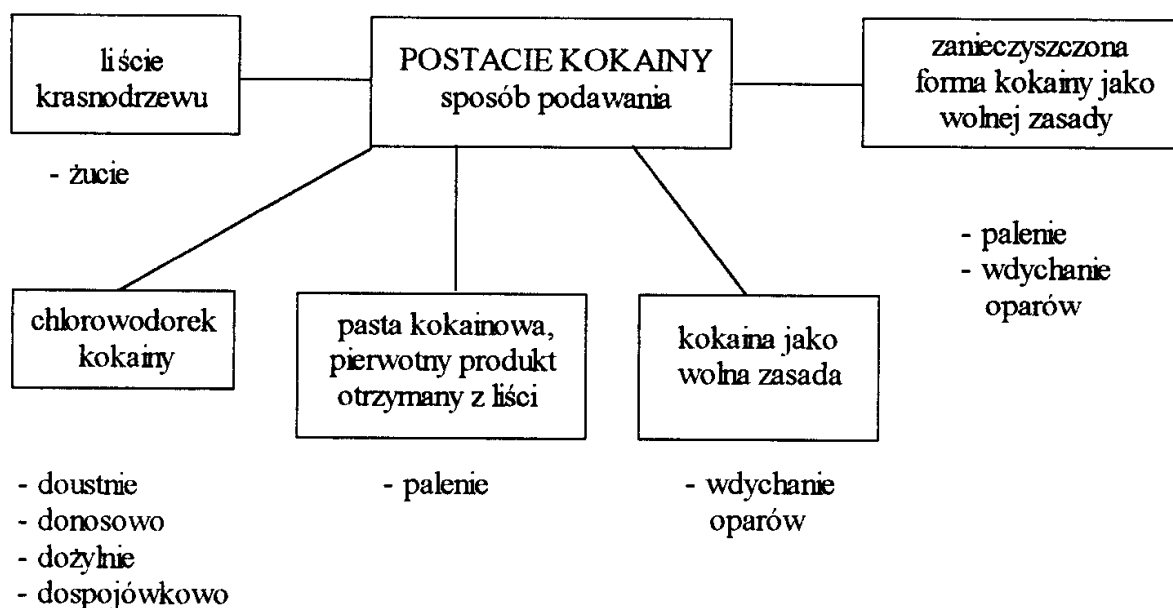
Kokaina (metylobenzoilokogonina) jest jednym spośród czterech alkaloidów zawartych w liściach krasnodrzewu peruwiańskiego (*Erythroxylon coca*), rosnącego dziko, jak również uprawianego w Ameryce Południowej. W państwach południowoamerykańskich pełni podobną rolę jak kawa, herbata czy tytoń w innych częściach świata. Światowa legalna produkcja kokainy do celów naukowo-badawczych i leczniczych wynosi ok. 2000 kg rocznie [12].



kokaina

W XIX wieku odkryto znieczulające właściwości kokainy i zaczęto stosować ją jako lek. Dziś jest rzadko używana w leczeniu, głównie do zewnętrznego znieczulenia w okulistyce i laryngologii. Jest substancją psychostymulującą, wielokrotnie częściej stosowaną niż opium [9,12]. Kokaina bardzo dobrze wchłania się do organizmu różnymi drogami. Stymuluje ośrodkowy układ nerwowy poprzez zwiększanie aktywności neurotransmiterów, takich jak dopamina, serotonina i noradrenalina. W organizmie ulega hydrolizie, uwalniając grupę metylową z utworzeniem benzoilokoogoniny. Działa silnie, lecz krótkotrwale znieczulająco, powoduje zwężenie naczyń krwionośnych.

W subiektywnym doznaniu po pobraniu kokainy odczuwa się radość, ożywienie i optymizm z wyraźnym przeżywaniem euforii i wzmożonej aktywności. Nadużywanie kokainy prowadzi do uzależnienia [1,3]. Ostre zatrucie powoduje początkowo podniecenie psychiczno-motoryczne, a potem napady szału, aż do drgawek epileptycznych. Następuje sen, utrata przytomności i śmierć przez silne podrażnienie układu oddechowego i serca. Doustna śmiertelna dawka kokainy wynosi 1-1,5 g, podskórna 200-300 mg. [10,11]

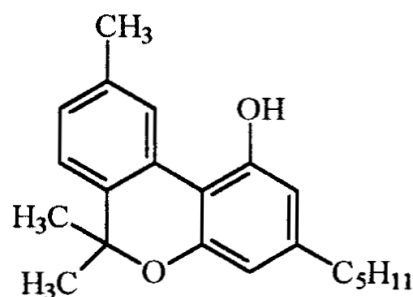


4. Typ konopi indyjskich

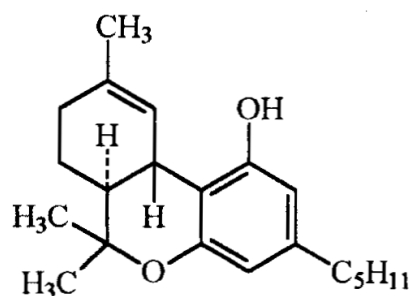
Konopie indyjskie (*Cannabis sativa*, *Cannabis indica*) są rośliną dziko rosnącą, pochodzącą z Azji Środkowej. Od ponad 5 tys. lat używane były w praktykach religijnych, dla relaksu i w celach terapeutycznych. Do wytwarzania preparatów stosuje się żywicę, liście i nasiona cannabis.

W terminologii Środkowego Wschodu „haschisch” (haszysz) oznacza liście, żywicę lub ich mieszaninę. W terminologii używanej w Europie i Ameryce Północnej „haszysz” oznacza żywicę cannabis, natomiast „marihuana” – liście i szczyty rośliny wraz z małą ilością żywicy.[1,4,7,12]

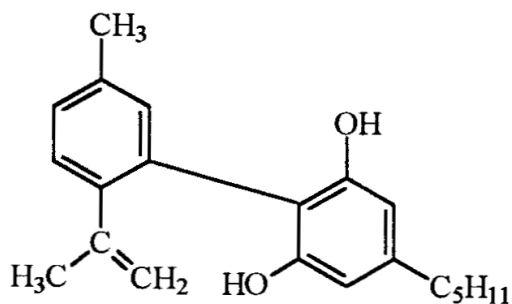
W wymienionych formach preparatów występują cztery podstawowe związki psychoaktywne: kanabinol – CBN, tetrahydrokanabinol – THC, kanabidiol – CBD i kwas kanabidiolowy – CBDA; spośród nich najaktywniejszy jest THC.



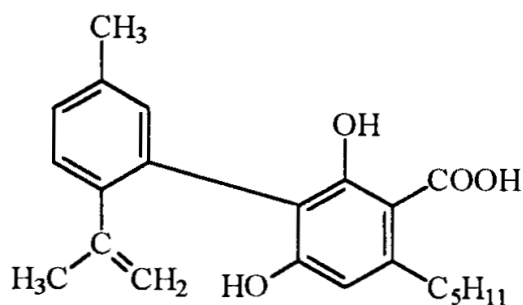
CBN



THC



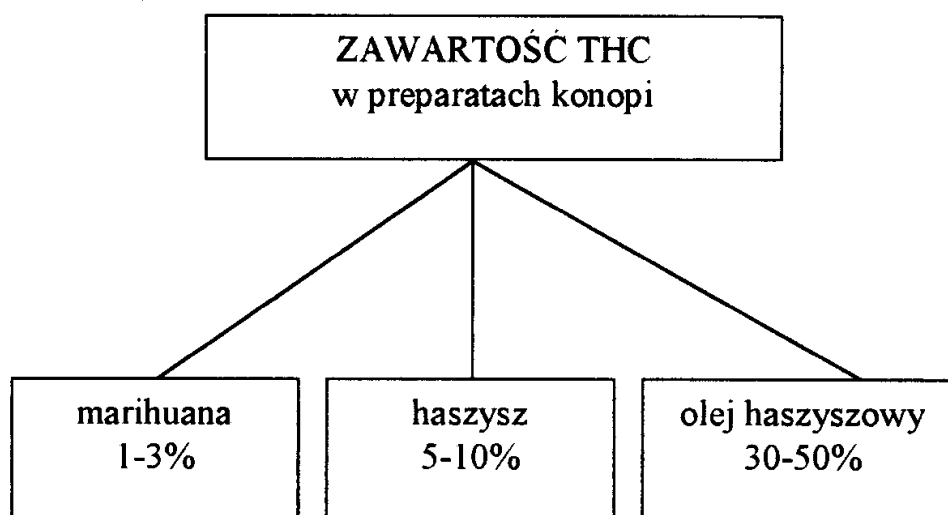
CBD



CBDA

Tetrahydrokanabinol powoduje zaburzenia w sferze emocjonalnej i intelektualnej; uwalnia katecholaminy, działa na receptory dopaminergiczne, cholinergiczne, serotonergiczne i receptory GABA (GABA = kwas gamma-aminomasłowy). Składniki konopi wzmagają efekt odhamowania ośrodkowego układu nerwowego, powodując początkowo fazę euforii (zadowolenia, śmiechu), a następnie fazę halucynacji (wizji optycznych najczęściej kończących się snem).

Używanie preparatów konopi często prowadzi do zależności psychicznej i wzrostu tolerancji, są one jednak najmniej toksyczne spośród narkotyków, nie stwierdzono ich śmiertelnego działania [8,10,12].

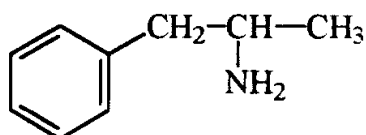


- olej haszyszowy stanowi ekstrakt marihuany lub haszyszu

5. Typ amfetaminowy

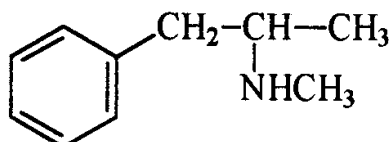
Amfetamina (2-amino-1-fenylpropan) została po raz pierwszy otrzymana w roku 1887; do lat dwudziestych XX wieku nie prowadzono badań jej działania na organizm człowieka [3,11].

Od roku 1932 zaczęto stosować amfetaminę farmakologicznie jako lek zmniejszający przekrwienie śluzówki nosa, również w leczeniu astmy, bezsenności i depresji. Pierwsze pozamedyczne zastosowanie miało na celu usuwanie nadmiernego zmęczenia wśród żołnierzy biorących udział w hiszpańskiej wojnie domowej. Pochodnymi amfetaminy są metamfetamina, deksamfetamina, fenmetryzyna i metylofenidan.



amfetamina

Amfetamina w formie prawoskrętnej wykazuje dwukrotnie wyższą aktywność w stosunku do ośrodkowego układu nerwowego w porównaniu z lewoskrętnym enancjomerem. Stosowana jest często w postaci soli kwasu siarkowego (VI) lub fosforowego (V). Mechanizm jej biochemicznego działania polega na intensyfikacji uwalniania dopaminy i noradrenaliny z neuronów ośrodkowego układu nerwowego. Podobne działanie i zastosowanie jak amfetamina ma jej N-metylowa pochodna, tj. metamfetamina [1].



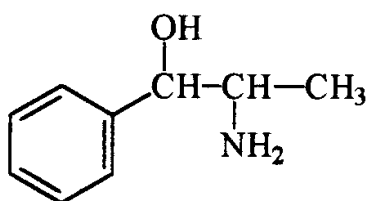
metamfetamina

Amfetamina i metamfetamina podczas biotransformacji ulegają głównie hydroksylowaniu w łańcuchu alkilowym w położeniu C-1 oraz w pierścieniu aromatycznym.

Substancje z grupy amfetamin przyjmowane są najczęściej doustnie, niekiedy również dożylnie. Po pobraniu narkotyku następuje dobre samopoczucie, ożywienie i euforia; znika uczucie zmęczenia, łaknienia i potrzeby snu. Następnego dnia występują wyraźne objawy zmęczenia, senność, drażliwość i skłonność do depresji. Podczas nadużywania grupy amfetamin rozwijają się toksyczne objawy ośrodkowe w postaci psychoz, charakteryzujących się lękiem, manią prześladowczą, niekontrolowanymi czynnościami oraz halucynacjami; często dochodzi do trwałego uszkodzenia nerek, wątroby, płuc i układu krwionośnego. Dawka śmiertelna wynosi 20-25 mg/kg [8,11,13].

6. Typ Khat (Kat)

W Afryce Wschodniej od wieków znanym obyczajem jest żucie liści lub picie naparu z drzew gatunku *Catha edulis* (czuwaliczka jadalna). Roślina zawiera szereg aktywnych substancji, a wśród nich najbardziej psychoaktywna jest katyna (norpseudoefrydyna, 2-amino-1-fenylpropan-1-ol).



katyna

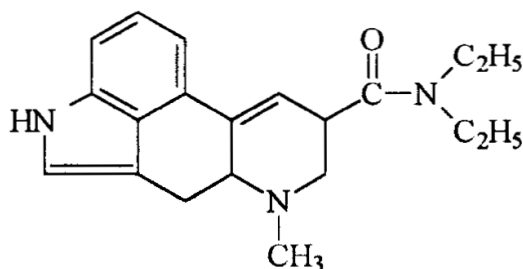
Katyna działa słabiej niż amfetamina, sprzyja przyływowi energii i dobrego samopoczucia, usuwa zmęczenie i senność. Katyna powoduje stany euforyczne i prowadzi do zależności psychicznej bez objawów abstynencji. Wielokrotne nadużywanie jest przyczyną niepokojów, nieżytów żołądka (podrażnienie błony śluzowej) oraz wychudzenia z ogólnym wyniszczeniem organizmu [11].

7. Typ halucynogenów

Halucynogeny są to związki pochodzenia roślinnego lub otrzymane syntetycznie, ich liczba szacowana jest na ok. 2000. Rośliny halucynogenne wykorzystywane były od tysięcy lat w rytuałach religijnych i spotkaniach towarzyskich. Halucynogeny działają na sferę psychiczną ośrodkowego układu nerwowego, przyczyniają się do zmiany nastroju, pobudzają ruchowo, oraz wywołują wizje wzrokowe i słuchowe [4,10,11,12].

Do halucynogenów należą:

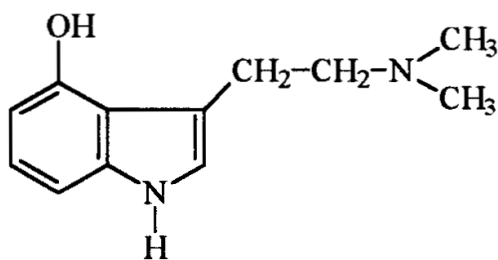
a) LSD (Lizergid, dietyloamid kwasu D-lizergowego)



LSD

LSD występuje w sporyszu, tj. w formie przetrwalnikowej buławinki czerwonej (*Claviceps purpurea*). Produkowany jest półsyntetycznie; po raz pierwszy otrzymano go w roku 1943. Łatwo wchłania się z przewodu pokarmowego, rozmieszczając się w tkankach, szczególnie w mózgu. Działanie narkotyczne występuje po 2-3 h po spożyciu i trwa 8 do 12 h. Stan po nadużyciu LSD cechuje się zaburzeniami widzenia, ostrzejszym widzeniem kontrastów, niewyraźnym widzeniem całości, zaostreniem słuchu, zaburzeniami orientacji czasoprzestrzennej. Objawy zatrucia charakteryzują się wyraźnym pobudzeniem, zmianami nastroju, euforią, depresją i uczuciem lęku. Może nastąpić uzależnienie psychiczne bez somatycznego. Doustna dawka śmiertelna wynosi 1-2 mg [10,11].

c) Psylocyna (4-hydroksydimetylotryptamina)



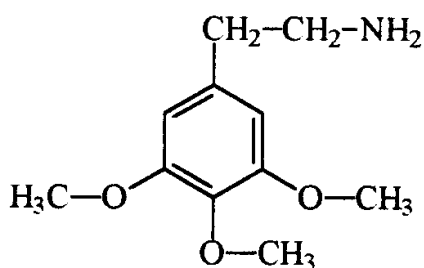
psylocyna

Psylocyna jest alkaloidem otrzymywanym z grzybów meksykańskich z rodzaju *Psilocybe*. Na rynku występuje w postaci krystalicznego proszku lub roztworów. Działa słabiej niż LSD, jednak w dawkach 5-10 mg wywołuje podobne objawy [4].

c) DMT (dimetylotryptamina)

DMT występuje w nasionach rośliny *Piptadenia peregrina*, rosnącej w Ameryce Południowej; również otrzymuje się ją syntetycznie. Na rynku znajduje się w postaci proszku i roztworów, dodaje się ją do liści tytoniu. Działa halucynogennie po podaniu doustnym i pozajelitowym, jednak mniej skutecznie niż LSD [4].

d) Meskalina (3,4,5-trimetoksyfenyloetyloamina)



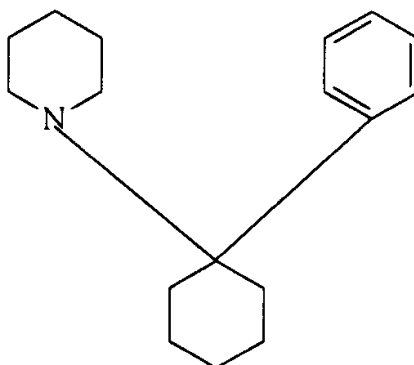
meskalina

Meskalina występuje w płatkach kaktusa meksykańskiego *Lophophora williamsii*. Walcowate pędy kaktusa krojone są na krążki i suszone; służą do zucia lub po sproszkowaniu do wyrobu kapsułek. Meskalina łatwo wchłania się z przewodu pokarmowego, występują wówczas objawy przewlekłego zatrucia, cechujące się nudnościami, zawrotami głowy i uczuciem ucisku w skroniach. Pojawia się długotrwałe odurzenie, dezorientacja w czasie i halucynacje; może wystąpić rozdwojenie jaźni z pozbawieniem osobowości. Halucynujące dawki doustne wynoszą 200-300 mg [1,4].

e) MDA (metylenodioksyamfetamina) i MDMA (ekstaza, metylenodioksymetamfetamina)

MDA i MDMA stanowią obecnie często stosowane amfetaminy halucynogenne. W działaniu ich występuje połączenie pobudzenia amfetaminowego z pewnym halucynogennym zniekształceniem percepcji zmysłowej. Zsyntezowano ponad 1000 związków tego typu. MDA i MDMA wyprodukowane zostały w początku XX wieku na bazie składników znajdujących się w gałce muszkatołowej i kwiecie muszkatołowym (*Myristica fragrans*).

Amfetaminy halucynogenne zwiększają wydzielanie serotoniny, a następnie powstrzymują jej syntezę. Pojawia się wyzwolenie energii i wewnętrznego spokoju, zmiana percepcji światła i euforia. Objawy zatrucia charakteryzują się brakiem koordynacji i koncentracji, uczuciem senności, stanami lękowymi i depresją [4,8].

f) **PCP** (fencyklidyna, 1-(1-fenylocykloheksylo)piperydyna)

PCP

Fencyklidyna jest halucynogenem otrzymywanym syntetycznie; stosuje się ją jako środek znieczulający, w latach sześćdziesiątych XX wieku była powszechnie nadużywana w Ameryce Północnej i Południowej. Po zażyciu odczuwa się uczucie ciepła i odprężenia, euforię, halucynacje i zmniejszenie wrażliwości na ból; może występować ośpienie i osłabienie koordynacji ruchów. Objawem przedawkowania i ostrego zatrucia jest majaczenie, śpiączka i trwałe uszkodzenie mózgu. Opracowano ponad 30 chemicznych analogów PCP powodujących efekt psychoneerwowi. [4,10,11]

g) **Ketamina** (ketaral, 2-(2-chlorofenylo)-2-(metyloamino) cykloheksanon)

Ketamina jest narkotykiem otrzymywanym syntetycznie, w działaniu i toksyczności podobnym do fencyklidyny. Przedawkowanie powoduje trwałe uszkodzenie narządów wewnętrznych, a nawet biodegradację tkanki mózgowej.

8. Typ lotnych rozpuszczalników

Lotne rozpuszczalniki są silnie toksyczne, w większości rakotwórcze; charakteryzują się dużą lipofilowością. Najczęściej są wchłaniane poprzez drogi oddechowe, w lecznictwie stosuje się je do narkozy wziewnej. Lotne rozpuszczalniki występują w klejach, płynach czyszczących, paliwach, farbach, lakierach i barwnikach. Środki odurzające typu lotnych rozpuszczalników przyjmowane są drogą wziewną – jest to głębokie wdychanie oparów poprzez usta (a nie nos, jak sugeruje myląca nazwa „waczenie kleju”) [4].

Do najczęściej przyjmowanych środków odurzających z grupy lotnych rozpuszczalników należą: węglowodory i ich chloropochodne (benzen, toluen, chloroform, tetrachlorek węgla, trichloroetylen), alkohole (metylowy, amyłowy), estry (octan amyłu), etery (eter etylowy) i ketony (aceton).

Lotne rozpuszczalniki działają przez krótki czas (do 30 min) pobudzająco, a następnie depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy; powodują początkowo euforię, uczucie dezorientacji w czasie i przestrzeni oraz omamy wzrokowe, a później skutek działania depresyjnego występuje senność i zmniejszenie aktywności ruchowej [4].

Poza przedstawioną charakterystyką wybranych narkotyków oddzielne zagadnienie stanowi problem socjologiczny i psychoterapeutyczny dotyczący coraz bardziej narastającego zjawiska używania i nadużywania opisywanych związków [13]. Jeszcze bardziej niepokojące jest to, że krąg osób narkotyzujących się bardzo skutecznie wkracza w populację ludzi młodych, nastolatków, uczniów gimnazjów i szkół licealnych.

Z aktualnych badań przeprowadzonych w Polsce wynika, że 20,8% spośród osób niepełnoletnich przyjmowało leki uspokajające i nasenne, 17,1% przetwory konopi, 7,8% substancje wziewne (rozpuszczalniki), 2,8% amfetaminę, 2,7% LSD i inne środki halucynogenne, 1,2% kokainę, 0,8% heroinę i 0,6% ekstazę [14].

Badania przeprowadzone w roku 1995 wśród studentów uczelni warszawskich wskazują, że przynajmniej jednorazowe palenie marihuany potwierdziło 28% osób, halucynogenów 6,6% i amfetaminy 5,7% osób [14]. Porównując kolejne dane statystyczne z najnowszymi badaniami, obserwuje się radykalne tendencje wzrostowe przyjmowania środków odurzających.

Dwa raporty opracowane przez specjalistyczne zespoły pracujące pod egidą Organizacji Narodów Zjednoczonych:

- World Drug Report – 2000 – UN ODCCP (United Nations Office for Drug Control and Crime Prevention)
- Report 2000 – INCB (International Narcotics Control Board, Międzynarodowa Rada ds. Kontroli nad Narkotykami)

dotyczą międzynarodowych strategii badań nad substancjami psychoaktywnymi [15]. INCB ma siedzibę w Wiedniu. Regionalne Europejskie Biuro WHO (World Health Organization, Światowa Organizacja Zdrowia) znajdujące się w Kopenhadze opracowuje światowy program „Zdrowie dla Wszystkich”, którego obecny etap obejmuje lata 2000 – 2015 [14]. We wszystkich krajach Unii Europejskiej istnieją własne instytucje zajmujące się polityką wobec narkotyków [16].

W Polsce również powstał Krajowy Program Przeciwdziałania Narkomanii, obejmujący lata 2002-2004, w którym uwzględniono doświadczenia i wnioski raportów opracowanych przez ONZ i kraje Unii Europejskiej [17]; ponadto istnieją określone regulacje prawne dotyczące powyższego problemu. Obecnie najistotniejsza jest ustawa z dnia 24 kwietnia 1997

o przeciwdziałaniu narkomanii (Dz. U. Nr 75, poz. 468, 1997), która stanowi w Polsce podstawę do konstruowania programu profilaktyki antynarkotykowej i programu opanowania istniejącej w tym zakresie patologii społecznej [18].

LITERATURA

1. W. Seńczuk (red.), *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 2002
2. M. Jakubowski, A. Starek, J. K. Ludwicki, R. Knappek, B. Barański, *Słownik terminów stosowanych w toksykologii*, Polskie Towarzystwo Toksykologiczne, Kraków 1994.
3. A. Zejca, M. Gorczyca (red.), *Chemia leków*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2002
4. J. Brandys (red.), *Toksykologia, wybrane zagadnienia*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1999
5. R. Rudgley, *Alchemia Kultury, od opium do kawy*, Państwowy Instytut Wydawniczy, Warszawa 2002
6. I. Arabas, *Badania opioidów oraz ich rola w rozwoju nauk o leku w Polsce XIX w.*, Warszawa 1995
7. D. Richard, *Narkotyki*, „Książnica”, Katowice 1999
8. T. Koziellec, *Polska Medycyna Rodzinna*, 2002, 4, 211
9. J. Mc Murry, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 2000
10. L. S. Weilemann, H. J. Reinecka, *Zatrucia. Postępowanie w stanach nagłych*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1998
11. *Krajowe Centrum Informacji Toksykologicznej, Ostre Zatrucia, Narkotyki i Środki Odurzające*, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1998
12. P. Robson, *Narkotyki*, Medycyna Praktyczna, Kraków 1997
13. H. Kirschner, *Promocja Zdrowia, Nauki Społeczne i Medyczne*, 2002, 22, 8
14. Z. Juczyński, *Narkomania, podręcznik dla nauczycieli, wychowawców i rodziców*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2002
15. W. A. Brodniak, *Alkoholizm i Narkomania*, 2002, 15, 121
16. K. Okulicz-Kozaryn, *Alkoholizm i Narkomania*, 2002, 15, 137
17. J. Moskalewicz, *Alkoholizm i Narkomania*, 2002, 15, 119
18. H. Haak, *Przymusowe leczenie narkomanów*, Ministerstwo Sprawiedliwości, Departament Kadr i Szkolenia, Warszawa 2000.

Marian Mielniczak

Characteristics of drugs in view of their chemistry and toxicology

Abstract: In the paper the classification and characteristics of main groups of drugs is presented; their origin, chemical structures and toxic influence on the human organism are given.

Elena Neverova-Dziopak *
Anna Wajda

*Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska
42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15
e-mail: e.dziopak@wsp.czyst.pl*

ANALIZA STANU TROFICZNOŚCI RZEKI WARTY W OBSZARZE CZĘSTOCHOWY

Streszczenie: Artykuł dotyczy problematyki oceny poziomu troficzności rzeki Warty w przekroju pomiarowo-kontrolnym w Kręciwilku na podstawie analizy statystycznej danych monitoringu z okresu lat 1998-2001. Ocena poziomu troficzności była wykonana za pomocą tradycyjnych wskaźników abiotycznych i biotycznych oraz integralnego kryterium IKT. Celem badań była również weryfikacja możliwości zastosowania IKT dla warunków rzeki Warty w wymienionym punkcie pomiarowo-kontrolnym i ocena priorytetowych czynników ograniczających proces eutrofizacji.

Wstęp

Eutrofizacja jest to naturalny proces starzenia się zbiorników wodnych związany ze wzrostem żyzności wód na skutek wzbogacania ich w substancje biogenne. Oprócz eutrofizacji naturalnej wyróżnia się eutrofizację antropogeniczną, która stanowi jeden z najbardziej spektakularnych przejawów wpływu człowieka na ekosystemy wodne. Pod koniec XX wieku ten problem stał się aktualny w skali światowej, a komisja HELCOM uznała eutrofizację Morza Bałtyckiego za problem numer jeden. Istota eutrofizacji polega na akumulacji w wodzie nadmiaru materii organicznej, produkowanej przez roślinność wodną. Początkowo eutrofizacja była procesem charakterystycznym dla słodkich wód jeziornych. Działalność antropogeniczna uczyniła eutrofizację wód morskich i rzecznych równie powszechnym zjawiskiem. Eutrofizacja może prowadzić do degradacji ekosystemów wodnych, wywołując ich wtórne zanieczyszczenie i zaburzenie wszystkich rodzajów użytkowania wód powierzchniowych. W związku z tym zapobieganie antropogenicznej eutrofizacji jest jednym z najbardziej aktualnych problemów w zakresie

ochrony wód powierzchniowych. Opracowanie odpowiednich przedsięwzięć powinno polegać na systematycznym monitoringu stanu troficzności wód i ocenie priorytetowych czynników kształtujących status troficzny w każdym konkretnym obiekcie wodnym. Celem niniejszej pracy była analiza stanu troficzności odcinka rzeki Warty w obszarze Częstochowy na podstawie kryteriów abiotycznych, biotycznych i IKT.

Istota problemu

Proces eutrofizacji może być rozpatrywany w kategoriach przemiany materii i zdefiniowany jako zaburzenie bilansu procesów produkcji i rozkładu substancji organicznych (Hasler 1947). W wodach powierzchniowych o różnym poziomie troficzności bilans procesów produkcyjno-destrukcyjnych można przedstawić następująco (Neverova-Dziopak 2002):

- wody dystroficzne : $V_{pr}/V_{des} < 1$;
- wody oligotroficzne: $V_{pr}/V_{des} = 1$;
- wody eutroficzne : $V_{pr}/V_{des} > 1$.

Oprócz wymienionych powyżej podstawowych poziomów troficzności wód wyróżnia się poziomy przejściowe: ultraoligotroficzny (pomiędzy dystroficznym i oligotroficznym) i mezotroficzny (pomiędzy oligotroficznym i eutroficznym).

Przebieg procesu eutrofizacji jest uwarunkowany wpływem rozmaitych czynników – abiotycznych i biotycznych i zależy od warunków klimatycznych, hydrologicznych i morfometrycznych, a więc w różnych obiektach wodnych proces ten przebiega inaczej i z różną intensywnością (Sirenko, Gawrilenko 1978).

W praktyce badań hydrologicznych stan troficzności wód ocenia się na podstawie całokształtu wskaźników abiotycznych (przezroczystość wody, zawartość substancji biogennej i inne) oraz biotycznych (prędkość fotosyntezy i rozkładu substancji organicznych, liczebność i biomasa fitoplanktonu, chlorofil a, stan makrofitów, różnorodność gatunkowa itp.). Ocena stanu troficzności na podstawie oddzielnych wskaźników nie daje adekwatnej oceny bilansu procesów produkcyjno-destrukcyjnych w wodach powierzchniowych, poza tym badanie wskaźników hydrobiologicznych jest bardzo czasochłonne i pracochłonne oraz wymaga doświadczenia i wysokiej kwalifikacji badacza. Istnieje możliwość wykorzystania integralnego kryterium troficzności (IKT), który odzwierciedla stan bilansu biotycznego w wodach powierzchniowych i jest oceniany na podstawie prostych pomiarów hydrochemicznych (Tsvetkova, Kopina, Neverova-Dziopak i inni 1995).

W wodach o różnym statusie troficznym IKT przyjmuje następujące wartości:

wody	IKT
dystroficzne	5,7±0,3
ultraoligotroficzne	6,6±0,3
oligotroficzne	7,0±0,3
mezotroficzne	7,7±0,3
eutroficzne	8,3±0,3

Cel i metodyka badań

Celem pracy było przeprowadzenie analizy stanu troficzności rzeki Warty w obszarze Częstochowy na podstawie tradycyjnych wskaźników troficzności oraz za pomocą wykorzystania IKT i określenie priorytetowych czynników kształtujących status troficzności w badanych przekrojach rzeki. Metodyką badań była statystyczna analiza korelacyjna i regresyjna danych monitoringu rzeki Warty w punktach pomiarowych Kręciwilk i Mirów (poniżej oczyszczalni miejskiej), udostępnionych przez Śląski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (delegatura w Częstochowie). Podstawę analizy statystycznej stanowił wieloletni bank danych monitoringu rzeki Warty (lata 1998-2001) w wymienionych punktach pomiarowych. Zostały przeanalizowane w sumie 1632 pomiary różnych wskaźników jakości wody rzeki. Przeprowadzono również weryfikację możliwości zastosowania IKT na badanych odcinkach, w związku z czym dokonano analizy statystycznej istnienia liniowej zależności pH wody od jej nasycenia tlenem, co stanowi niezbędny warunek adekwatnej oceny stopnia troficzności za pomocą IKT (Neverova-Dziopak 2002). Charakter zależności wymienionych parametrów ustalono na podstawie ich średnich statystycznych wartości, uzyskanych po sporządzeniu tabel korelacyjnych zgodnie z standardowymi zasadami statystycznymi (Kopina, Neverova-Dziopak i inni 1991). Powyższa zależność była szacowana metodą najmniejszych kwadratów przy poziomie istotności $p = 0,5$, a istotność zależności na podstawie współczynnika korelacji Pearsona. Analiza statystyczna potwierdziła istnienie liniowej zależności, aproksymowanej równaniem (1) przy współczynniku korelacji równym 0,99.

$$\text{pH} = 6,1225 + 0,0111 \times \text{O}_2, \% \quad (1)$$

Wysoka istotność korelacji pozwoliła zastosować integralne kryterium IKT dla oceny stopnia troficzności rzeki Warty w badanych przekrojach.

Wyniki analizy stanu troficzności rzeki Warty w Kręciwilku

Stan troficzności rzeki Warty w Kręciwilku oceniano na podstawie średniorocznych wartości wybranych wskaźników fizyko-chemicznych

i biologicznych jakości wody za okres lat 1998–2001. Pod uwagę brano wskaźniki objęte monitoringiem, bezpośrednio lub pośrednio kształtujące status troficzny wód, jak zawartość substancji biogennych, nasycenie wody tlenem, pH, zawartość substancji organicznych i chlorofilu a. Dla oceny poziomu troficzności wód na podstawie tych tradycyjnych wskaźników wykorzystano kryteria Vollenweidera (Vollenweider 1976), Hakansona i Janssona (Hakanson i Jansson 1983) i inne (Hakanson, Kornijów i inni 2000) Wyniki oceny stanu troficzności w badanym punkcie pomiarowym przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Ocena stopnia troficzności rzeki Warty w Kręciwilku na podstawie tradycyjnych kryteriów i IKT

wskaźniki	wartości wskaźników			wynik oceny (stopień troficzności)
	średnie	maksymalne	minimalne	
Nasycenie tlenem, %	87,79	109,05	63,98	Słabo mezotroficzny
Chlorofil a, mg/m ³	4,53	7,9	6,4	Słabo mezotroficzny
BZT ₅ , mg/l	2,25	4,7	1,47	Oligotroficzny
IKT	7,19	7,99	6,79	Słabo mezotroficzny
Fosfor ogólny, mg/l	0,35	0,03	0,84	Eutroficzny
Azot ogólny, mg/l	8,46	3,72	12,42	Hypertroficzny

Dyskusja wyników

Analiza otrzymanych wyników oceny stopnia troficzności Warty w Kręciwilku pozwoliła przede wszystkim stwierdzić adekwatność takiej oceny za pomocą zaproponowanego IKT, ponieważ zgadzała się ona z wynikami oceny przy zastosowaniu podstawowych kryteriów tradycyjnych, odzwierciedlających procesy produkcji w wodach powierzchniowych (nasycenie wody tlenem, chlorofil a). IKT niewątpliwie ma zalety w porównaniu z tradycyjnymi kryteriami troficzności ze względu na szybkość i prostotę obliczania i może być wykorzystany jako ekspresowa metoda monitoringu ekologicznego. Wszystkie analizowane wskaźniki, oprócz zawartości substancji biogennych, wskazywały stan przejściowy od warunków oligotroficznych do słabo mezotroficznych, co świadczy o zrównoważeniu procesów produkcji i rozkładu substancji organicznych w rzece i równowadze ekologicznej. Pomimo bardzo wysokich zawartości substancji biogennych woda w tym punkcie badawczym nie wykazuje tendencji do niebezpiecznego zwiększenia stopnia troficzności. Ten fakt prawdopodobnie wynika z odmienności przebiegu procesu eutrofizacji w rzekach w porównaniu z jeziorami i zatokami. Można założyć, że w badanym punkcie rzeki podstawowymi czynnikami ograniczającymi eutrofizację nie były substancje

biogenne, lecz inne parametry fizyczne, hydrologiczne lub morfometryczne. W celu określenia podstawowych czynników ograniczających, niezbędne są dalsze badania jakości wody w rzece, sytuacji w strefie zlewni oraz badania hydrobiologiczne. Na podstawie analizy istniejących danych można zakładać, że do czynników ograniczających należy stosunkowo niska średnia roczna temperatura wody w zbiorniku wynosząca 10,49°C (minimalna 1,5°C, maksymalna 19,9°C), intensywny nurt wody, oraz odporność badanego ekosystemu na zaburzenie bilansu biotycznego, o czym świadczy wysoka zawartość tlenu w wodzie i brak powstawania deficytów tlenowych w ciągu badanego okresu.

Stosunkowo wysoki udział mineralnych form fosforu i azotu (odpowiednio 62,2 i 65 %) może również świadczyć o przebiegających procesach mineralizacji lub niskim ładunku zanieczyszczeń zewnętrznych, co potwierdza również niska wartość BZT₅ (Kariuchina, Czurbanowa 1983). Badany punkt na rzece znajduje się w terenach wolnych od zabudowy miejskiej i przemysłowej, wśród nieużytków, niedaleko zielonej strefy rekreacyjnej, co pozwala przypuszczać, że zewnętrzne ładunki substancji zanieczyszczających dopływających do rzeki w tym miejscu są niewielkie. Wysokie stężenia substancji biogennych, dostarczanych prawdopodobnie głównie ze spływem obszarowym i opadami atmosferycznymi, można wytłumaczyć raczej akumulacją tych substancji w toni wodnej i osadach dennych. Brak wyczerpywania się mineralnych form fosforu i azotu podczas okresu wegetacyjnego świadczy właśnie o ich akumulacji w wodzie i powstaniu potencjalnego zagrożenia zwiększenia stopnia troficzności i zachwiania istniejącej równowagi ekologicznej w badanym przekroju przy niekorzystnych warunkach (np. zmniejszenie przyływu rzeki, zwiększenie średniorocznych temperatur, powstawanie dodatkowych źródeł zanieczyszczenia rzeki i itp.).

Zakończenie

Przeprowadzona ocena stopnia troficzności rzeki Warty w punkcie badawczym w Kręciwilku pozwoliła wnioskować o możliwości wykorzystania integralnego kryterium IKT dla ekspresowego monitoringu ekologicznego w badanym przekroju. Celem dalszych badań jest analiza stanu troficzności w punkcie badawczym w Mirowie, położonym poniżej miejskiej oczyszczalni ścieków i ocena wpływu odprowadzanych z niego ścieków na status troficzny rzeki.

Podziękowania

Autorzy artykułu wyrażają podziękowanie Śląskiemu Wojewódzkiemu Inspektoratowi Ochrony Środowiska (Delegatura w Częstochowie) za udostępnienie danych monitoringu rzeki Warty oraz dr C. Gębickimu za udział w dyskusji przy opracowaniu niniejszego artykułu.

LITERATURA

1. L. Hakanson, M. Jansson, Principles of Lake Sedimentology, Berlin 1983, str. 316
2. L. Hakanson, R. Kornijów, S. Bergstrom, The waterscape – sustainable water management in the Baltic Sea Region. Uppsala University, 2000, str 206
3. A.D. Hasler, Eutrophication of Lakes by Domestic Drainage, Ecology, vol.28, nr 4, 1947
4. T. Kariuchina, I. Czurbanowa, *Chimia wody i mikrobiologia*. Strojizdat, Moskwa 1983, str. 167
5. G. Kopina, E. Neverova-Dziopak i in. *Wriemiennyje mietodiczeskie rekomendacji po opredeleniu dopustimych koncentracij fosfora w wodie wodojomow*, Leningrad 1991
6. E. Neverova-Dziopak, *Możliwości praktycznego wykorzystania kryterium integralnego do oceny stanu troficzności wód powierzchniowych w „Gaz, woda i technika sanitarna”*, nr 11, str. 412-414
7. L. Sirenko, M. Gawrilenko, „*Cwietienie“ wody i eutrofirowanie*, Naukowa dumka, Kijów 1978
8. L. Tsvetkova, G. Kopina, E. Neverova-Dziopak, Patent nr 2050128, 1995. „*Mietody ocenki ekologiczieskiego sostojanja presnych wodojomow*”, Moskwa.

Elena Neverova-Dziopak *
Anna Wajda

Analysis of the trophic state of Warta river on the territory of Częstochowa

Abstract: The paper deals with the problem of estimation of the trophic level of Warta in the control section of the river in Kręciwilk on the base of the statistical analysis of the monitoring data from the period of 1998 –2001. The estimation of trophic state was made by the help of traditional abiotic and biotic parameters and integral trophic state criterion IKT. The aim of the research was also the verification of the possibility of IKT use for the conditions of Warta river in the mentioned control section and determination of the prior limiting factors of eutrophication.

Aleksandra Smyłła*
Katarzyna Karpińska
Magdalena Bawor

*Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska
42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15
e-mail: a.smylla@wsp.czyst.pl

ZMIANY LICZEBNOŚCI BAKTERII MEZOFILNYCH W TRAKCIE OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Streszczenie: Badania nad występowaniem bakterii mezofilnych w procesie oczyszczania ścieków prowadzono w Oczyszczalni Ścieków WARTA w Częstochowie. Próby ścieków do badań pobierano w czterech punktach oczyszczalni: na wlocie ścieków, po osadnikach wstępnych, po osadnikach wtórnych z koagulantem oraz na wylocie z oczyszczalni. W próbach oznaczano miano grupy coli, NPL coli termotolerancyjnych, miano i NPL enterokoków, liczebność bakterii z rodzaju *Clostridium*, oraz obecność gronkowców.

Stwierdzono znaczną redukcję wszystkich badanych grup bakterii: mezofilnych średnio o 99,5%, NPL coli termotolerancyjnych o 99,9%, enterokoków o 98,4%, gronkowców o 99,8% a *clostridium* o 94,2%. Pomimo tak znacznej redukcji ilości bakterii, na odpływie liczebność bakterii mezofilnych była rzędu 10^2 /ml, NPL coli termotolerancyjnych 10^3 - 10^4 , NPL enterokoków 240, NPL *clostridium* - 4000.

W 1999 roku odprowadzono do środowiska w Polsce ogółem 4,6 mld m³ ścieków, z czego 12% bezpośrednio, bez oczyszczania, 29% stanowiły ścieki oczyszczone tylko mechanicznie, a 54% ścieki oczyszczone biologicznie i chemicznie [5].

Wody zanieczyszczone ściekami są potencjalnym źródłem zagrożenia epidemiologicznego. Wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi i niektórymi przemysłowymi, do wód powierzchniowych wnoszone są ogromne liczby drobnoustrojów: bakterii, wirusów, grzybów oraz jaj pasożytów. Wprowadzane mikroorganizmy (tzw. flora allochtoniczna) należą w większości do typowej

flory heterotroficznej, żyjącej w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt wyższych i pochodzą bezpośrednio lub pośrednio z wydaliny ludzkiej lub zwierzęcych [14, 19].

Wśród flory allochtonicznej wyróżnia się: bakterie tzw. ściekowe żyjące głównie na rozkładających się szczątkach organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego np. *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens*, *Clostridium sporogenes*, mikroflorę jelitową człowieka i zwierząt, np. *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Clostridium perfringens*. Liczba bakterii coli typu kałowego wydalana przez człowieka wynosi $1,3 \times 10^7$ /g, a przez psa $2,3 \times 10^7$ /g odchodów [9,19].

Wraz z odchodami wprowadzane do wody mogą być też drobnoustroje patogenne jak pałeczki duru *Salmonella sp.*, pałeczki czerwonki *Shigella sp.*, enteropatogenne i enterokrwotoczne pałeczki *Escherichia*, *Vibrio cholerae*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Listeria*, *Camphylobacter*, *Leptospira*, *Yersinia*, *Legionella*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Helicobacter pylori*, koagulazododatnie gronkowce, należące do mikroorganizmów mezofilnych, a także wirusy jelitowe [2,8,9,11,16,19].

Do grupy bakterii mezofilnych zaliczane są bakterie, których optimum wzrostu wynosi 37°C . Bakterie te wywołują różne schorzenia, jak: zaburzenia przewodu pokarmowego, nieżyty błon śluzowych i dróg moczowych, nieżyty dróg żółciowych, zapalenie opon mózgowych, zakażenia ran, posocznice i inne [9,11,19]. Wprowadzone do środowiska wodnego mogą przeżywać, dłużej lub krócej, w stanie wegetatywnym lub przetrwalnikowym. Niektóre rzeki i zbiorniki wodne są obecnie tak zanieczyszczone ściekami, że bakterie jelitowe nie tylko przeżywają, ale mogą utrzymywać się w dużych populacjach wskutek powolnego podziału [9,18].

Czas przeżycia jest różny dla różnych bakterii i zależy od wielu czynników zarówno biotycznych, np. obecności „bakteriożerców”, bakteriofagów i mikroflory autochtonicznej, jak i abiotycznych, np. temperatury czy zawartości substancji odżywczych. Bakterie *Salmonella* mogą przeżywać w wodzie o temp. $4 - 6^\circ\text{C}$ około 2 tygodni, *Escherichia* 61 dni, *Yersinia enterocolitica* - 87 dni, a szczepy wirulentne *Mycobacterium* przeżywają w ściekach 124 dni [9, 11, 21]. Przeżywalność bakterii w wodzie powierzchniowej związana jest nie tylko z wydłużeniem czasu generacji [9] ale również z przechodzeniem bakterii w stan VBNC (*viable but nonculturable*), w którym komórki bakterii ulegają zmniejszeniu, nie są wykrywalne standardowymi metodami hodowlanymi, przy czym zachowują wirulencję [1,12,18].

Czystość mikrobiologiczna odprowadzanych ścieków zależy m.in. od sposobu ich oczyszczania i ma istotne znaczenie dla jakości środowiska. Celem badań było określenie zmian w liczebności bakterii mezofilnych w ściekach, podczas technologicznego procesu oczyszczania w nowoczesnej biologicznej oczyszczalni ścieków z podwyższonym usuwaniem biogenów.

Praca została wykonana w ramach Koła Naukowego przy Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym WSP w Częstochowie.

Panu mgr G. Budziszowi z Oczyszczalni Ścieków Warta w Częstochowie składamy podziękowania za udostępnienie materiałów.

Metodyka badań

Badania nad występowaniem bakterii mezofilnych w procesie oczyszczania ścieków prowadzono w Oczyszczalni Ścieków WARTA w Częstochowie. Badania wykonano w czterech seriach, w odstępach tygodniowych od 16.04.2002 do 27. 05. 2002. Próbkę pobierano w godzinach porannych w następujących punktach:

1 - ścieki na wpływie do oczyszczalni

2 - ścieki po osadnikach wtórnych

3 - ścieki po dodaniu koagulanta

4 - ścieki na odpływie z oczyszczalni.

W próbach oznaczono: ogólną liczebność bakterii mezofilnych metodą płytkową (PN-ISO 6222:1999). Miano bakterii grupy coli i grupy coli termotolerancyjnych oznaczono na agarze odżywczym z ekstraktem drożdżowym metodą fermentacyjną. Potwierdzenie przynależności bakterii do coli termotolerancyjnych przeprowadzano na podłożu z żółcią i zielenią brylantową oraz na podłożu ENDO LES; inkubowano w temp. 44° C w ciągu 24h (PN-ISO 9308-1:1999).

Liczebność potencjalnych *E. coli* określano na podłożu z eozyną; liczebność gronkowców mannitolododatnich określano na podłożu Chapmana [23]. Liczebność enterokoków określano metodą fermentacyjną, na podłożu z azydkiem sodowym, potwierdzano na podłożu z eskuliną (PN-C-04615-25:1982); liczebność bakterii przetrwalnikujących z rodzaju *Clostridium* określano metodą filtrów membranowych, na podłożu TSC (PrPN-EN 26461-1) [18, 22].

Obiekt badań

Centralna Oczyszczalnia Ścieków P.S.W. Warta w Częstochowie została zaprojektowana jako klasyczna oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna; po modernizacji wymianie urządzeń w 1998 roku dostosowano część biologiczną do usuwania związków biogenych. Oczyszczalnia przyjmuje ścieki komunalne ze zlewni oraz 10 - 15% ścieków przemysłowych, tłoczone przez pompownię sieciową (Tab.1).

Tabela 1

Efekty technologiczne uzyskane w Oczyszczalni Ścieków Warta w latach: 1999, 2000, 2001 (stężenia podstawowych zanieczyszczeń w mg/dm³)

Wskaźniki	Ścieki surowe			Ścieki oczyszczone			Redukcja w %			NORMA	
	1999	2000	2001	1999	2000	2001	1999	2000	2001	1999	2000
Q ścieków tys.m ³	23548	22149	22003	23548	22149	22003					
Q ścieków m ³ /d	64514	60516	60283	64514	60516	60283					
BZT ₅	316	231	205	50	11,5	6,7	84,2	95,0	96,7	20	15
ChZT	509	616	610	82	48	36	83,9	92,2	94,1	150	150
Zawiesina og.	253	315	307	54	24	21	78,7	92,4	93,2	20	50
Azot amonowy	29,5	35,6	35,3	5,5	1,5	3,1	81,4	95,8	91,2	5	6
Azot azotanowy	1,8	2,4	2,5	6,6	12,3	17,1				25	30
Azot ogólny	56,9	67,1	68,7	22,7	19,2	25,8	60,1	71,4	62,4	30	30
Fosfor ogólny	5,3	7,5	7,3	3,9	1,3	1,24	26,4	82,7	83,0	2	1,5

Ilość zatrzymanych ładunków zanieczyszczeń w 2001 (dane technologiczne otrzymane z Oczyszczalni Ścieków Warta w Częstochowie)

- BZT t/rok	4 363
- ChZT t/rok	12 630
- zawiesina ogólna t/rok	6 293
- ilość osadu przefermentowanego m ³ /rok	175 711
- ilość osadu odwodnionego t/rok	19 054
- zużycie biogazu w kotłowni	1 314 tys.m ³
- zużycie biogazu przez agregat prądowórczy	405 tys.m ³

Układ technologiczny oczyszczalni obejmuje następujące procesy: pompowanie ścieków powstających w zlewni, cedzenie ścieków na kratkach mechanicznych, usuwanie piasku w piaskowniku poziomym, usuwanie tłuszczów w odtłuszczaczu napowietrzonym, usuwanie zawiesin łatwoopadalnych w radialnych osadnikach wstępnych, oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego prowadzone w wielofunkcyjnych reaktorach biologicznych (utlenianie związków organicznych, nityfikacja i denityfikacja),

symultaniczne strącanie fosforanów związkami żelaza, sedymentacja zawieszin osadu czynnego w osadnikach wtórnych, odprowadzenie oczyszczonych ścieków do odbiornika.

Wszystkie reaktory biologiczne są dostosowane do prowadzenia procesu usuwania związków organicznych, nityfikacji i denityfikacji poprzez wydzielenie stref anoksydacyjnych i tlenowych (Tab.2).

Tabela 2

Miano bakterii grupy coli w ściekach

Daty / Punkty poboru	ścieki surowe	ścieki po osadnikach	komora osadu	ścieki na wypływie
16.04	0.000001	0.0001	0.0001	0.01
21.04	0.00001	0.0001	0.001	0.01
13.05	0.000001	0.0001	0.0001	≤0.01
25.05	0.00001	0.0001	0.001	0.01

Wyniki i dyskusja

Parametry ścieków oczyszczonych w Oczyszczalni Ścieków Warta, w latach 2000 i 2001, były niższe niż określone pozwoleniem wodnoprawnym, co wskazuje na właściwie prowadzone procesy technologiczne i pozwala wysoko ocenić pracę tej oczyszczalni. Jednakże nawet wysokoefektywne oczyszczanie ścieków z usuwaniem azotu i fosforu nie zapewnia jednocześnie całkowitego usunięcia mikroorganizmów [15].

W badaniach mikrobiologicznych, przeprowadzonych w 2002 r. stwierdzono w 1cm^3 ścieków surowych ok. 2×10^6 bakterii mezofilnych i obserwowano zmniejszanie się tej liczebności w procesie oczyszczania ścieków o ok. 99%; nie występowały istotne różnice w poszczególnych seriach badań (Rys.1). Podobną liczebność tlenowców mezofilnych w ściekach obserwował Ramos [17], natomiast Szpadt [24] stwierdził w ściekach surowych liczebność bakterii mezofilnych rzędu $10^5/1\text{cm}^3$ i nieznaczny wzrost ich ilości w ściekach po osadniku wtórnym. Różnice te wynikają z faktu, że liczebność bakterii w ściekach zależy głównie od ilości obsługiwanych mieszkańców [4].

Liczebność bakterii grupy coli w ściekach surowych waha się zwykle od 10^7 - $10^9/100\text{cm}^3$ [4,15]. W próbkach badanych ścieków stwierdzono liczebność grupy coli rzędu $10^8/100\text{cm}^3$, a miano grupy coli sięgało 0,000001 (Tab.2). Po oczyszczeniu, na odpływie, miano grupy coli wynosiło 0,01 czyli $10^4/100\text{cm}^3$, co stanowi redukcję o ok. 99,9%. Zmniejszenie liczebności bakterii grupy coli w ściekach oczyszczonych o 99,1% obserwował także Szpadt [24].

Stwierdzona w badaniach liczebność coli termotolerancyjnych w ściekach surowych (Rys.2) rzędu $10^6/100\text{cm}^3$ wskazuje na kałowe pochodzenie tych bakterii. Podobne wartości obserwowano w ściekach warszawskich, t.j. $1,8 \times 10^6/100\text{cm}^3$ [6]. Również we Francji ilość coli typu kałowego w ściekach zwykle wynosi $10^6-10^8/100\text{cm}^3$, zależnie od ilości mieszkańców obsługiwanych przez oczyszczalnię [4].

Chociaż ponad 90% mikroorganizmów pochodzenia kałowego jest eliminowane w procesach oczyszczania ścieków, na etapie oczyszczania mechanicznego oraz biologicznego, to odpływy nadal zawierają wysoką liczbę bakterii coli typu kałowego, rzędu $10^4/100\text{cm}^3$ [15]. W przeprowadzonych badaniach obserwowano w ściekach oczyszczonych jednak mniejsze ilości coli termotolerancyjnych; na wypływie NPL (najbardziej prawdopodobna liczba) wynosiło w kwietniu $10^3/100\text{cm}^3$ (Rys.2). Obserwowane różnice między poszczególnymi seriami są prawdopodobnie wynikiem sygnalizowanej w tym czasie awarii w Oczyszczalni. Wyniki uzyskane na podłożu z eozyną i błękitem metylenowym (Tab. 3) wskazują na 99,9 % redukcji bakterii fermentujących laktozę, z rodziny *Enterobacteriaceae*, w procesie oczyszczania ścieków. Podobne wyniki uzyskał Staroniewicz [cyt.za 6], który w pracy nad stopniem redukcji drobnoustrojów w ściekach stwierdził 80% redukcję bakterii *E.coli* w oczyszczalni typu BOS 50 przy sanatorium Zarzecze i 100% redukcję *E.coli* w oczyszczalni typu BOS 200 przy hotelu Skalny w Karpaczu.

Tabela 3

Liczebność bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* fermentujących laktozę, w 1cm^3 ścieków, określana na podłożu EMB

Daty / Punkty poboru	ścieki surowe	ścieki po osadnikach	komora osadu	ścieki na wypływie
21.04	$3,5 \times 10^4$	2×10^4	$1,4 \times 10^3$	$0,25 \times 10^2$
13.05	$2,5 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	27×10^3	17×10^2
25.05	12×10^4	$2,4 \times 10^4$	9×10^3	4×10^2

W próbkach ścieków warszawskich liczebność paciorkowców kałowych w ściekach surowych wynosiła $2,4 \times 10^6/100\text{cm}^3$ [6], w przeprowadzonych badaniach natomiast liczebność ta była niższa o rząd wielkości ($2,4 \times 10^5/100\text{cm}^3$) i zmniejszała się do ok. $4 \times 10^2/100\text{cm}^3$ (Rys. 3), a miano enterokoków zmieniało się z 0,0004 w ściekach surowych do 0,1 i 0,4 na odpływie (Tab.4).

Tabela 4

Miano enterokoków w ściekach

Daty / Punkty poboru	ścieki surowe	ścieki po osadnikach	komora osadu	ścieki na wypływie
21.04	0.0004	0.004	0.001	0.4
13.05	0.0004	0.0004	0.001	0.4
25.05	0.0004	0.0004	0.004	0.1

Liczebność gronkowców mannitolododatnich w 1cm^3 wahała się w poszczególnych seriach od $1,5-30 \times 10^2$ i ulegała zwiększeniu o 1 rząd wielkości (Tab. 5) w punkcie po osadnikach. Redukcja liczebności na wypływie wynosiła ok. 99,8%. Podobne ilości gronkowców koagulazododatnich w ściekach ($8,21 \times 10^2$) stwierdzono w badaniach Szpada [24], przy zastosowaniu w pracy odmiennej metodyki określania liczebności.

Tabela 5Liczebność gronkowców mannitolododatnich w 1cm^3 ścieków, określana na podłożu Chapmana

Daty / Punkty poboru	ścieki surowe	ścieki po osadnikach	komora osadu	ścieki na wypływie
16.04	$13,6 \times 10^2$	10×10^2	23×10^2	4
21.04	30×10^2	$2,6 \times 10^3$	$3,2 \times 10^2$	0 w $0,1 \text{cm}^3$
13.05	5×10^2	$2,4 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	3
25.05	$1,5 \times 10^2$	$3,4 \times 10^3$	$2,4 \times 10^2$	0 w $0,1 \text{cm}^3$

Skazenie wody beztlenowymi laseczkami przetrwalnikującymi wskazuje na długotrwałe fekalne zanieczyszczanie wody [9,18]. W badanych ściekach surowych NPL przetrwalnikujących bakterii z rodzaju *Clostridium* zmniejszało się z 69 tys. do 4 tys. na odpływie, co stanowi 94,2% redukcji. Jest to znaczące obniżenie liczby bakterii beztlenowych, ponieważ Staroniewicz [cyt. za 6] stwierdził tylko 50% redukcję liczby clostridium w oczyszczalni BOS 200.

Oczyszczone ścieki odprowadzane są do rzeki Warty, gdzie w próbkach wody, pobranych poniżej odpływu ścieków, liczebność clostridium wynosiła $100/100\text{cm}^3$ (Tab.6). Podobne wyniki otrzymał Niewolak [13], który w rzece Czarna Hańcza, 10 m za odpływem ścieków stwierdził NPL *Clostridium*, rzędu od 40 - $950/100\text{cm}^3$. Odprowadzanie do wód powierzchniowych odpływów z oczyszczalni ścieków pomimo wysokiej efektywności procesów technologicznych, niewątpliwie wpływa na stan mikrobiologiczny odbiornika,

staąd wiele krajów wprowadza dodatkowo dezynfekcję oczyszczonych ścieków [7,15].

Tabela 6

NPL przetrwalnikujących bakterii z rodz. *Clostridium* redukujących siarczyny

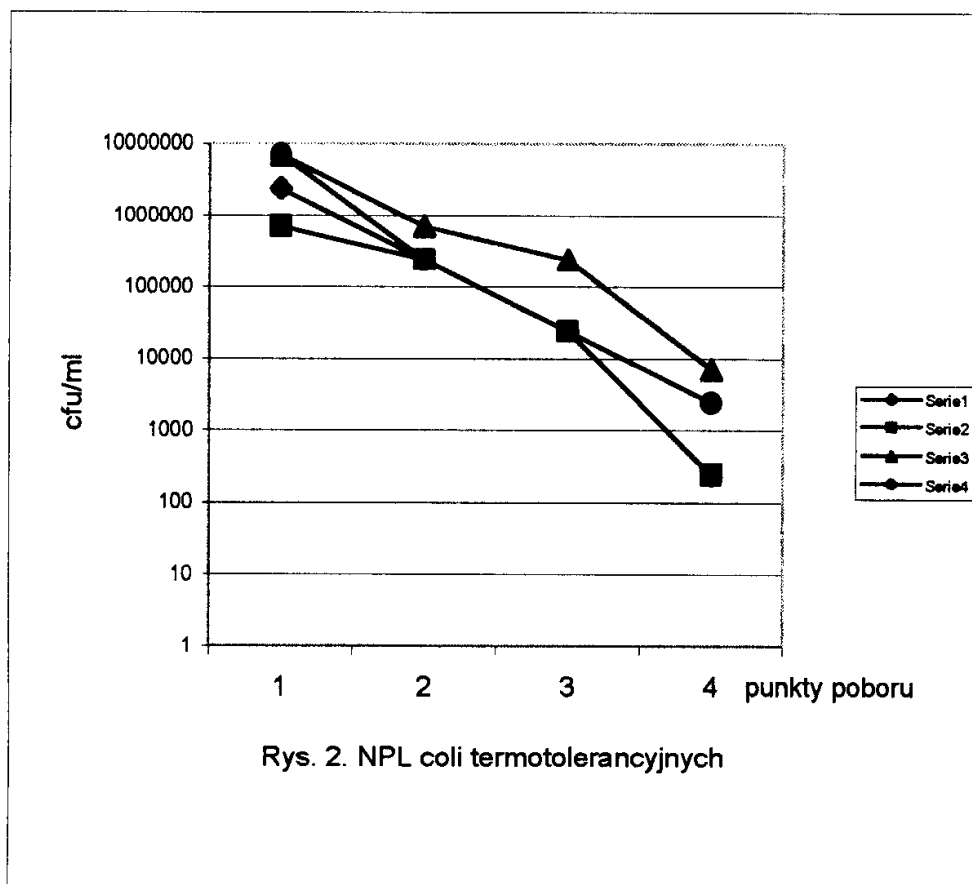
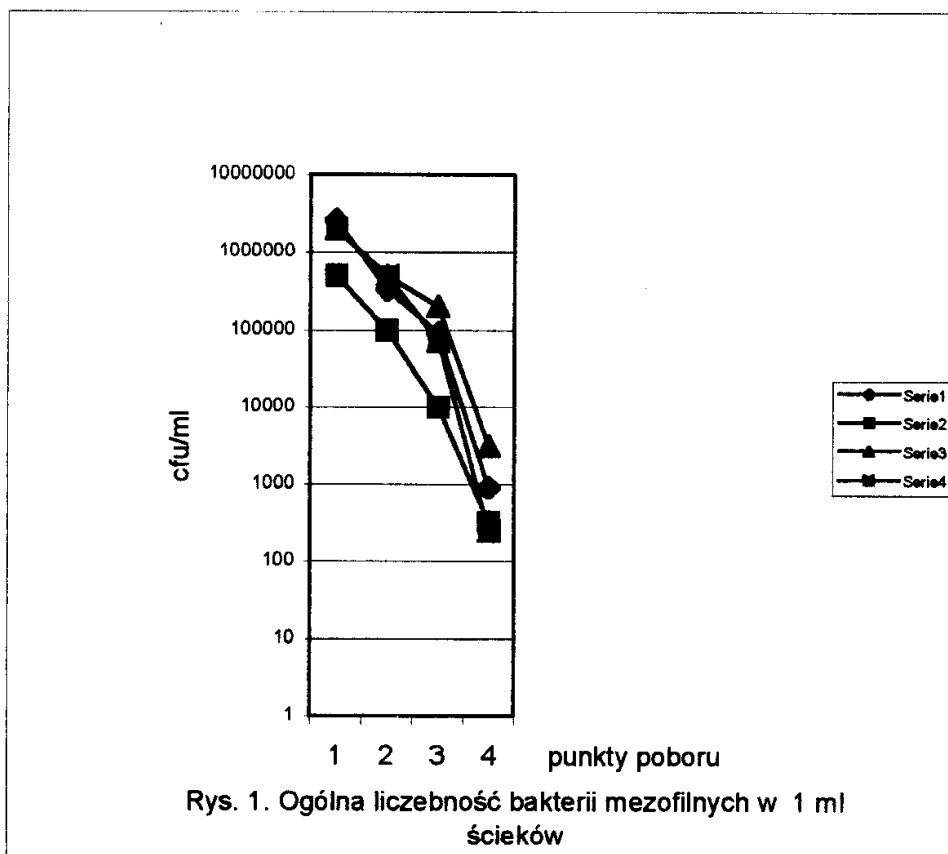
Punkty poboru	ścieki surowe	ścieki na wyływie	rzeka za oczyszczalnią
	69 000	4 000	100

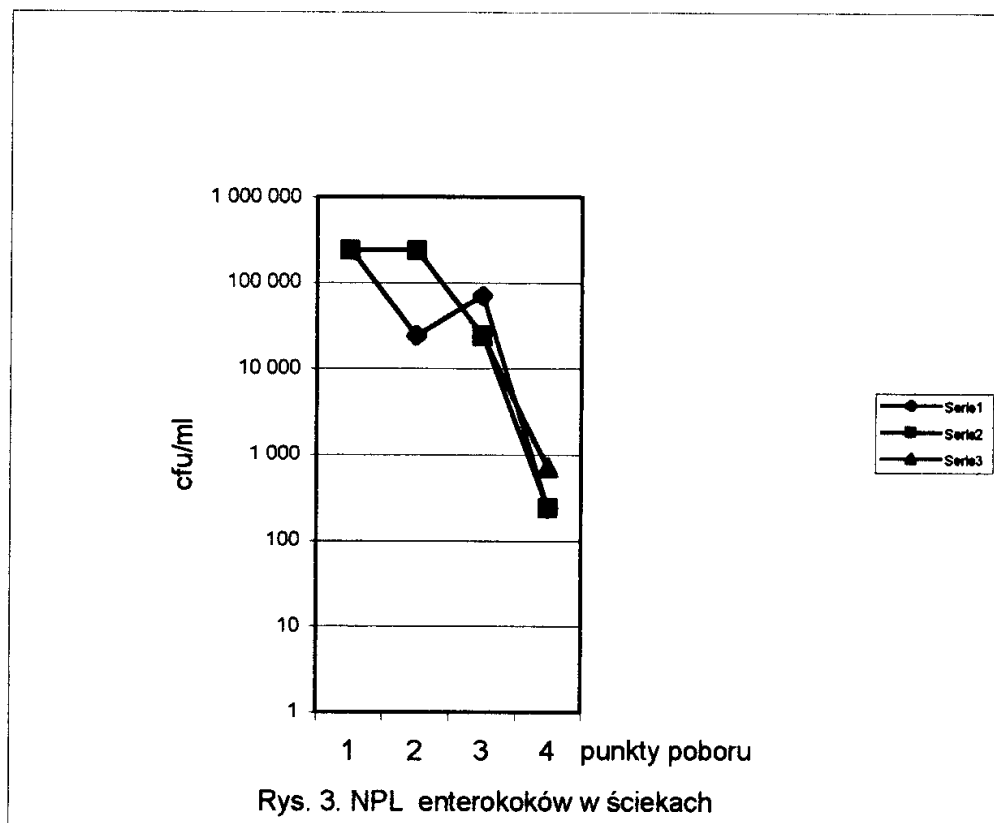
Podsumowanie

Z uwagi na skażenie bakteriologiczne wód, w Polsce od lat nie ma rzek w pierwszej klasie czystości i przeważają wody pozaklasowe. Jest to wynik nie tylko wprowadzania od lat, bezpośrednio do wód nieoczyszczonych ścieków, ale też odprowadzania ścieków oczyszczonych jedynie mechanicznie czy chemicznie. W oczyszczalniach biologicznych z podwyższonym usuwaniem biogenów obserwuje się znaczną redukcję ilości bakterii pochodzenia kałowego. Klasyczna oczyszczalnia, która nie prowadzi specyficznej dezynfekcji, redukuje fekalne mikroorganizmy o 1 do 3 rzędów wielkości [4]. Odpływy z oczyszczalni zwykle zawierają NPL coli typu kałowego rzędu 10^4 [13,15].

W badaniach przeprowadzonych w Oczyszczalni Ścieków w Częstochowie obserwowano jeszcze większą redukcję bakterii, np. NPL coli typu fekalnego do 10^{-3} , a ogólnej liczebności mezofili o 99,9%, co wskazuje na bardzo dobrą pracę tej oczyszczalni. Ponieważ jednak liczebność bakterii w ściekach surowych jest bardzo wysoka, bakterie są nadal odprowadzane w wielkiej ilości do wód powierzchniowych, szczególnie w oczyszczalniach o gorszych parametrach technologicznych.

Z na stosunkowo długiego okresu przeżywania mikroorganizmów w wodach powierzchniowych [1,12,20,25], które są głównym odbiornikiem ścieków, konieczne jest, wzorem innych krajów, obniżenie liczby bakterii w odprowadzanych ściekach poprzez ich dezynfekcję lub rozcieńczanie [7,15].





LITERATURA

1. R. R. Colwel, *Viable but nonculturable bacteria: a survival strategy*. J. of Infection and Chemotherapy, 2000, 6, 121-125
2. B. Drzewiecka., J. Sinkiewicz., *Występowanie bakterii z rodzaju *Camphylobacter* w wodach powierzchniowych, wykorzystywanych na potrzeby komunalne na terenie województwa bydgoskiego*. Roczniki PZH 2000, 51(1): 53-61
3. E. Dyner, (red.) *Analizy środowiskowe. Mikrobiologiczne wskaźniki czystości wód*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa 1993
4. I. George, P. Crop, P. Servai, *Faecal removal in wastewater treatment plants studied by plate counts and enzymatic methods*. Water Res. 2002, 36, 2601-2617
5. GUS, *Ochrona Środowiska, Informacja i opracowanie statystyczne*, Warszawa 2001
6. J.P. Kluczek, *Wybrane Zagadnienia z Ochrony Środowiska*, Wyd. Uczelniane ART., Bydgoszcz 1999
7. J. Koivunen, A. Siitonen, H. Heinonen-Tanski, *Elimination of enteric bacteria in biological-chemical wastewater treatment and tertiary filtration units*, Water Res. 2003, 37, 690-698
8. B. Krogulska, J. Maleszewska, *Występowanie bakterii z rodzaju *Yersinia* w wodach powierzchniowych*. Roczniki PZH, 1992, 43, 295-300
9. Z. Libudzisz K. Kowal (red), *Mikrobiologia techniczna, T.1*, Politechnika Łódzka, Łódź 2000

10. M. Mazari-Hiriart, Y. Lopez-Vidal, G.Castillo-Rojas de Leon S.P.A. Cravioto, *Helicobacter pylori and Other Enteric Bacteria in Freshwater Environments in Mexico City*. Arch. Medical Res., 2001, **32**, 458-467
11. C. L. Moe, Waterborne transmission of infectious agents. In: *Manual of Environmental Microbiology*. Hurst C.J (ed.)ASM Press, Washington, 1997
12. A. Nadgórska, A. Smyła, M. Kostecki, *Przeżywalność szczepu Escherichia coli K12 J62-1 w wodzie zbiornika Dzierżno Duże*. Archiwum Ochrony Środowiska, 2002, 28/4: 89 - 103
13. S. Niewolak, *The evaluation of the Contamination Degree and the Sanitary State of the Waters in the Czarna Hańcza River in the Region of Suwałki and Wigry National Park*. Pol. J.Environmental Studies, 1998, 7 / 4: 229-241
14. S. Niewolak, A. Opieka, *Potentially Pathogenic Microorganism in Water and Bottom Sediments in the Czarna Hańcza River*, Pol. J.Environm Studies 2000, **9**, 183-194
15. K. Olańczuk-Neyman, *Mikrobiologiczne aspekty odprowadzania ścieków do przybrzeżnych wód morskich*, Inżynieria Morska i Geotechnika, 2003, **2**, 55- 62
16. S. R. Park, W.G Macay, D. C. Reid, *Helicobacter sp. recovered from drinking water biofilm sampled from a water distribution system*, Water Res. 2001, **35**, 1624-1626
17. A. Ramos-Cormenzana, A. Castillo, C. Incerti, L.F. Gomez-Palma, *Bacteriological indicators of faecal contamination: result of a loading experiment with untreated urban wastewater*, J. Appl. Bacteriology 1994, **76**, 95-99
18. A. Smyła, *Analiza sanitarna wody*, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa 2002
19. A. Smyła, Z. Piotrowska-Seget, A. Tyflewska. *Pathogenic bacteria hazard in surface waters*. AUMC Limnological Papers, UMK Toruń 2003 (in press)
20. *Stan czystości rzek, jezior i Bałtyku*, (Praca zbiorowa), Inspekcja Ochrony Środowiska. Biblioteka Monitoringu Środowiska, 2000
21. J.W. Santo Domingo, S. Harmon, J. Bennet, *Survival of Salmonella Species in River Water*, Curr. Microbiol. 2000, **40**, 409-417
22. P. Singleton, *Bakterie w biologii, biotechnologii i medycynie*, Wyd Naukowe PWN, Warszawa 2000
23. R. Szlachta, E. Wasilewska, B, Krogulska, *Zastosowanie podłoża Chapmana i Baird-Parkera do izolacji gronkowców z wody basenów kąpielowych*, Roczniki PZH 1998, **49**, 87-91
24. R. Szpadt, T. Traczewska, *Wybrane źródła mikrobiologicznych zanieczyszczeń środowiska*, w: *Mikrobiologiczne metody w monitoringu środowiska przyrodniczego*. Seminarium krajowe PIOŚ, red. Suchy M., Biblioteka Monitoringu Środowiska, Rzeszów 1998
25. G.A. Toranzos, G. McFeters, *Detection of indicator microorganisms in environmental freshwaters and drinking waters*, in: Hurst C.J., Knudsen G.R., Walter M.V.,(eds). *Manual of Environmental Microbiology*. ASM Press, Washington 1998.

Aleksandra Smyła *
Katarzyna Karpińska
Magdalena Bawor

Changes of the number of mesophilic bacteria in sewage treatment system

Abstract: The occurrence of mesophilic bacteria in the sewage purification process was investigated in Częstochowa Wastewater Treatment Plant Warta. Samples were taken from raw wastes, from the secondary settling, after treatment with coagulate PIX, and from effluent wastes.

A considerable reduction of the number of all investigated bacteria was observed – mesophilic bacteria by 99,5%, NLP faecal bacteria by 99,9%, enterococci by 98,4% and clostridium by 94,2%. In spite of so significant reduction of the bacteria number, in effluent wastes the number of mesophilic bacteria was of the order of 10^2 /ml, NPL faecal coliforms of the order of 10^3 - 10^4 NLP, enterococci – 240, and NLP clostridium – 4000.

BG WSP



262713



Realizacja
Ośrodek Wydawniczo-Poligraficzny „SIM”, 00-669 Warszawa, ul. Emilii Plater 9/11,
tel. (0 22) 629 80 38, 629 80 35, fax (0 22) 629 80 36, e-mail: owpsim@wp.pl

262 713



ISBN 83-7098-835-0