

# Chemia w Szkole

304 (LIX) indeks 354562 CENA 19,50 zł (w tym 5% VAT)

Nr 3 MAJ/CZERWIEC 2013

**Związki**  
chemiczne  
**chromu**

**Gazy**  
w szkolnym  
laboratorium

**Konserwanty**  
w kosmetologii

**Związki**  
zapachowe

**Chemia chroni**

# Statyny

– przełom w kardiologii?

82050301305003

ISSN 0411-8634

05



9 770411 863303

# Czasopisma pedagogiczne **odkryj je na nowo!**

Teraz w nowym, większym formacie  
W poszerzonej objętości  
Z nową szatą graficzną, bogatą w rysunki i fotografie

- Nowe, ciekawe treści - przydatne, praktyczne, inspirujące
- Więcej doświadczeń, eksperymentów i pomysłów na ciekawe lekcje
- Nowe propozycje metodyczne
- Prezentacje najnowszych odkryć oraz osiągnięć naukowych i akademickich
- Atrakcyjne pomoce dydaktyczne

Zmieniamy się  
dla Ciebie!



**Sprawdź nas - zamów prenumeratę!**

Redakcja Czasopism Pedagogicznych EduPress, Dr Josef Raabe Spółka Wydawnicza Spółka z o.o.  
Wola Plaza, ul. Młynarska 8/12, 01-194 Warszawa, tel. 22 244 84 78, faks 22 244 84 10, e-mail: prenumerata@raabe.com.pl

[www.edupress.pl](http://www.edupress.pl)



## Szanowni Państwo

Jak można było oczekiwać, rozważania p. dr. K. Pazdyro o stanie polskiej nomenklatury chemicznej, opublikowane w numerze 6/2012 naszego czasopisma, wywołały polemikę, której przejawem są m.in. zamieszczone w niniejszym wydaniu listy do Redakcji. Ich autorami są osoby zaangażowane w przeszłości w tworzenie polskiego nazewnictwa. Wszystkie te opinie łączy jednak wyraźna sugestia, aby Polskie Towarzystwo Chemiczne dostrzegło i uporządkowało narastające zamieszanie w dyskusyjnej kwestii.

Poza tą interesującą wymianą poglądów polecam Państwu pozostałe artykuły, o bardzo interdyscyplinarnej i ściśle związanej z różnymi dziedzinami życia tematyce: (1) w drugiej części opracowania o roli chemii w życiu codziennym – opowieść o tym, dlaczego nie mamy sierści i w związku z tym potrzebujemy ubrań, a więc tkanin i z czego zbudowane są nasze domy – dawniej i dziś, ze szczególnym obecnie znaczeniem tworzyw sztucznych; (2) opis struktur i istoty działania statyn jako leków obniżających poziom cholesterolu, postrzeganych jako przełom w kardiologii, w porównaniu z wcześniej stosowanymi fibratami; (3) tajemnice struktury salwarsanu – pierwszego przeciwbakteryjnego chemioterapeutyku, (4) charakterystyka konserwantów w kosmetykach; (5) praktyczny i teoretyczny opis substancji zapachowych w kosmetykach (czy wyczuwają już Państwo ten „bogaty zapach drzewno-irysowo-paczulowy z nutami cedrowymi” albo „ostry zapach ziemno-kwiatowy z nutą geranium?”).

Do bezpośredniego wykorzystania na lekcjach chemii tym razem proponujemy obszerny, opatrzone licznymi doświadczeniami, opis właściwości związków chromu, rozważania o tym, jak niebanalnie przeprowadzić i wykorzystać eksperymenty z wydzielaniem substancji gazowych, kontynuację zestawu zadań nawiązujących do zagadnień chemii budownictwa oraz zastosowanie prostych rozważań geometrycznych do problemu sporządzania roztworów o określonym stężeniu procentowym. Do entuzjastów niełatwych konkurencji adresujemy zestaw zadań z III etapu ostatniej krajowej olimpiady.

A wszystkim Państwu życzę, w imieniu całej Redakcji, zasłużonego wakacyjnego wypoczynku, oczywiście okraszonego relaksującą lekturą naszego czasopisma.

**Chemia w Szkole**

**edu PRESS**

Czasopismo Pedagogiczne

NUMER 3 MAJ/CZERWIEC 2013

304 (LVIII) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Nakład 3000 egz. CENA zł 19,50  
(w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce: fragment układu krwionośnego (fot. Fotolia)

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny), Kamil Kaznowski (sekretarz redakcji)

Adres redakcji 01-194 Warszawa, ul. Młynarska 8/12, tel. 22 244 84 71, faks 22 244 84 76, chemia@raabe.com.pl

Wydawca Dr Josef Raabe Spółka Wydawnicza Sp. z o.o., ul. Młynarska 8/12, 01-194 Warszawa, tel. 22 244 84 00, faks 22 244 84 20, e-mail: raabe@raabe.com.pl, www.raabe.com.pl, NIP: 526-13-49-514, REGON: 011864960,

Zarejestrowana w Sądzie Rejonowym dla m. st. Warszawy w Warszawie XII Wydział Gospodarczy KRS, KRS 0000118704, Wysokość Kapitału Zakładowego: 50.000 PLN

Prezes Zarządu: Anna Gryczewska

Dyrektor wydawniczy: Józef Szewczyk, tel. 22 244 84 70, jszewczyk@raabe.com.pl

Prenumerata – Dział obsługi klienta: tel. 22 244 84 11, prenumerata@raabe.com.pl

Kolportaż: Anna Niepiekto, tel. 22 244 84 78, faks 22 244 84 76, a.niepiekto@raabe.com.pl

Reklama: Andrzej Ildziak, tel. 22 244 84 77, faks 22 244 84 76, kom. 692 277 761, reklama@raabe.com.pl

Skład i łamanie: Vega design, www.vegadesign.pl

Druk i oprawa: Pabianickie Zakłady Graficzne SA, 95-200 Pabianice, ul. P. Skargi 40/42

Redakcja nie zwraca nadesłanych materiałów, zastrzega sobie prawo formalnych zmian w treści artykułów i nie odpowiada za treść płatnych reklam.

## Nauka i technika

4 Ciekawostki  
• Marek Orlik

19 Chemia żywi, chroni i leczy  
– część II

• Mariusz Galek, Joanna Ortyl



## Metodyka i praktyka szkolna

5 Szkolny eksperyment ilościowy

– otrzymywanie gazów

• Karol Dudek, Paweł Bernard

9 Chemia w budownictwie

– propozycja powtórzenia przed maturą, część 2

• Jolanta Wnorowska

24 Chrom i jego związki na różnych stopniach utlenienia. Poziom kształcenia: liceum ogólnokształcące,

zakres rozszerzony

• Kamil Kaznowski

## Kształcenie nauczycieli chemii

11 Graficzna metoda sporządzenia roztworu o żądanym stężeniu

• Marian Maciocha

30 Konserwanty w kosmetyce  
– zielone światło, czy zakaz wstępu?

• Aneta Kołaczek

35 Związki zapachowe – budowa, pochodzenie oraz powiązania z teoriami zapachowymi

• Klaudia Stefańska



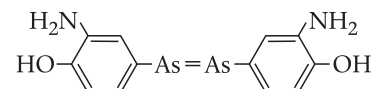
## Informacje, recenzje, porady

13 Statyny jako leki obniżające poziom cholesterolu

• Jarosław Lewkowski,  
Ewa Stronka-Lewkowska

17 Struktura Salwarsanu 606 – nowe odkrycie po 95 latach

• Jarosław Lewkowski,  
Ewa Stronka-Lewkowska



## Konkursy i olimpiady chemiczne

40 59. Krajowa Olimpiada Chemiczna, etap III

• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

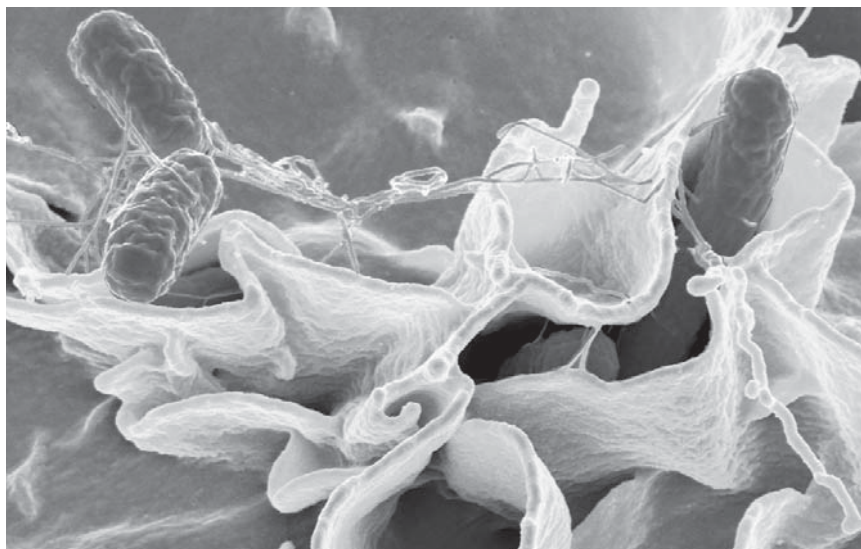
## Listy do Redakcji

48 Terminologia chemiczna – czy warto dyskutować?

• Zofia Kluz, Michał Poźniczka

48 Dlaczego systematyczna terminologia chemiczna jest lepsza od poprzednio stosowanej?

• Zofia Stasicka



## Kwasy omega-9 i białka soi przeciw nowotworom

**N**iejednokrotnie na tych łamach pisaliśmy o korzystnych właściwościach nienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3. W aptekach, obok pudełeczek z napisem „Omega-3” leżą również inne, oznaczone jako „Omega 3-6-9”, oferujące odpowiednio zbilansowaną porcję tych trzech typów nienasyconych kwasów, z których dwa ostatnie (odpowiednio, kwas  $\gamma$ -linolenowy oraz kwas oleinowy) uzyskuje się z różnych źródeł, zwykle np. z oleju z oliwek, oleju lnianego, oleju z ogórecznika lub z wiesiołka [1]. Jednonienasycony kwas oleinowy (omega-9) powoduje, że preparaty „Omega 3-6-9”, oprócz przeciwmiażdżycowego, wykazują także pewne działanie antynowotworowe, odkryte zaledwie kilka lat temu. Istotnym źródłem kwasu oleinowego jest jednak również soja, a dokładniej tzw. śruta sojowa – uboczny produkt ekstrakcji oleju z nasion soi, bogaty także w różne białka [2]. Zainspirowani tym na-

ukowcy z Uniwersytetu w Arkansas (USA) [3] zbadali ostatnio oddziaływanie między peptydami pochodzącymi ze śruty sojowej i różnymi typami ludzkich komórek nowotworowych [2]. Wyniki są bardzo obiecujące [3, 4]: rozrost komórek nowotworu jelita grubego został zahamowany o 73%, raka wątroby – o 70%, a raka płuca – o 68%, przy czym terapeutyczne stężenie białek określono jako nie niższe niż 600–1000  $\mu\text{g/ml}$  [3]. Należy jednak podkreślić, że do badań użyto tych odmian soi, które są szczególnie bogate w kwas oleinowy i białka. Nie musi więc to być koniecznie każdy sojowy preparat dostępny u nas w sklepie spożywczym czy aptece.

[1] <http://www.doz.pl>

[2] <http://wiadomosci.onet.pl/nauka/badanie-soja-ma-silne-wlasciwosci-przeciwnowotworo,1,5461360,wiadomosc.html>

[3] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996912004322>

[4] [http://www.huffingtonpost.com/2013/03/24/soybean-cancer-colon-liver-lung-meal-peptides\\_n\\_2916645.html](http://www.huffingtonpost.com/2013/03/24/soybean-cancer-colon-liver-lung-meal-peptides_n_2916645.html)

## Tajemnica czerwonego mięsa i miażdżyca tętnic

**N**a fali mody na odchudzanie, wśród różnych „cudownych” preparatów zapewniających spalanie tkanki tłuszczowej poczesne miejsce zajęła m.in. L-karnityna. Wydaje się zarazem, że ostatnio zbliżyliśmy się do wyjaśnienia tajemnicy szkodliwego działania czerwonego mięsa, związanego z wysoką zawartością w nim właśnie tego związku [1]. Okazuje się bowiem, że w obecności specyficznych bakterii żyjących w przewodzie pokarmowym L-karnityna przekształca się w N-tlenek trimetyloaminy (TMAO), który... sprzyja miażdżycy tętnic. Opisali to badacze z *Cleveland Clinic* w Ohio (USA) w prestiżowym czasopiśmie *Nature Medicine* [2]. Istota omawianego procesu, zbadana przynajmniej w odniesieniu do myszy laboratoryjnych, polega na spowolnieniu przez TMAO usuwania cholesterolu z krwi, przez co odkłada się on w ściankach naczyń krwionośnych w postaci narastających blaszek miażdżycowych. W mechanizmie tym ukryte jest też pewne dodatnie sprzężenie zwrotne, ponieważ wzrost stężenia TMAO jest tym

bardziej zaawansowany, im wyższa jest jego początkowa wartość, czyli – z praktycznego punktu widzenia – im więcej czerwonego mięsa, odpowiednio modyfikującego florę bakteryjną jelit, spożywamy. Niekorzystny wpływ czerwonego mięsa został potwierdzony także w ten sposób, że poziom TMAO nie zwiększał się po spożyciu znaczących ilości L-karnityny u osób stosujących dietę wegańską bądź wegetariańską [1–3]. Wszystkim entuzjastom odchudzania za pomocą L-karnityny zażywanej przed wysiłkiem fizycznym wypada więc zalecić również rezygnację z czerwonego mięsa, a może mięsa w ogóle, bo w przeciwnym razie może ich spotkać nieprzyjemny i raczej paradoksalny efekt uboczny kuracji odchudzającej: przyspieszony rozwój choroby wieńcowej lub udar mózgu...

[1] [http://wiadomosci.onet.pl/raporty/czerwone-mieso-szkodliwe-dla-serca-winne-bakterie,1,5464919,wiadomosc.html?utm\\_medium=referral&utm\\_source=onetnews](http://wiadomosci.onet.pl/raporty/czerwone-mieso-szkodliwe-dla-serca-winne-bakterie,1,5464919,wiadomosc.html?utm_medium=referral&utm_source=onetnews)

[2] <http://www.nature.com/nm/journal/vaop/ncurrent/abs/nm.3150.html>

[3] <http://www.health.harvard.edu/blog/new-study-links-l-carnitine-in-red-meat-to-heart-disease-201304176803>

## Sprzątające nanogąbki

**K**olejna moda, jakiej wiele osób obecnie ulega, to odtruwanie organizmu za pomocą preparatów zawierających różne przemysłowe kombinacje ziół, glonów itp. Ale toksyny mogą być naprawdę groźne, takie jak wytwarzane przez bakterie, np. gronkowca złocistego (dodatkowo opornego na metycylinę) lub pałeczkę okrężnicy (*Escherichia coli*), przez jadowite węże albo choćby szerszenie czy pszczoły. Z pomocą może przyjść nanotechnologia [1]. W czasopiśmie *Nature Nanotechnology* [2] ukazała się ostatnio praca badaczy z Uniwersytetu Kalifornijskiego, opisująca swoiste „nanogąbki” – polimerowe cząstki otoczone błoną komórkową czerwonych krwinek, mogące usuwać toksyny o bardzo różnej strukturze molekularnej, ale których wspólny mechanizm działania polega na tworzeniu porów na powierzchni błon komórkowych (głównie właśnie

czerwonych ciałek krwi), co zakłóca przepływ jonów decydujących o elektrycznym potencjale membranowym [2, 3]. Takie nanogąbki, udając prawdziwe czerwone ciałka, wytapują cząsteczki toksyn i powstające konglomeraty ulegają potem metabolizmowi w wątrobie, o ile nie rozpadną się jeszcze wcześniej samorzutnie. Na razie tę nową technikę detoksykacji doceniły tylko myszy laboratoryjne, przynajmniej te ich 89 procent, którym udało się przeżyć po podaniu śmiertelnej dawki toksyny gronkowca złocistego. Niech żyje nanotechnologia!

[1] [http://ciekawe.onet.pl/aktualnosci/edukacja/nanogabki-absorbujace-toksyny-w-organizmie,1,5470685,artykul.html?utm\\_medium=referral&utm\\_source=onetnews](http://ciekawe.onet.pl/aktualnosci/edukacja/nanogabki-absorbujace-toksyny-w-organizmie,1,5470685,artykul.html?utm_medium=referral&utm_source=onetnews)

[2] <http://www.nature.com/nnano/journal/vaop/ncurrent/full/nnano.2013.54.html>

[3] <http://news.discovery.com/tech/nanotechnology/universal-antidote-in-a-sponge-130414.htm>

Oprac. Marek Orlik

# Szkolny eksperyment ilościowy

## – otrzymywanie gazów

Karol DUDEK, Paweł BERNARD

**P**raca laboratoryjna zajmuje szczególne miejsce w procesie dydaktycznym przedmiotów przyrodniczych. Eksperymenty wykonywane samodzielnie przez ucznia czy prezentowane przez nauczyciela sprawiają, że lekcje są bardziej interesujące [1], a nauczanie i samo uczenie się staje się procesem bardziej efektywnym. Wprowadzona w 2008 roku reforma polskiego systemu oświaty wraz z opracowanymi nowymi podstawami programowymi [2] kładzie duży nacisk na wykorzystanie pracy laboratoryjnej jako jednej z głównych metod nauczania. *Zakres treści nauczania stwarza wiele możliwości pracy metodą projektu edukacyjnego (szczególnie o charakterze badawczym), metodą eksperymentu chemicznego lub innymi metodami aktywizującymi, co pozwoli uczniom na pozyskiwanie i przetwarzanie informacji na różne sposoby i z różnych źródeł. Samodzielna obserwacja ucznia jest podstawą do przeżywania, wnioskowania, analizowania i uogólniania zjawisk, stąd bardzo duża rola eksperymentu w realizacji powyższych treści* [3].

Nowa podstawa programowa kieruje proces nauczania na stosunkowo nowy tor – samodzielnego dochodzenia ucznia do wiedzy [4], często nazywanego nauczaniem przez odkrywanie lub dociekanie naukowe [5] – IBSE (z j. ang. *Inquiry Based Science Education*).



Fot. 1. Otrzymywanie gazów w kolbie płaskodennej

Jedną z stosowanych obecnie definicji IBSE brzmi [6]: *Dociekanie naukowe to intencjonalny proces polegający na diagnozowaniu problemów, dokonywaniu krytycznej analizy eksperymentów i znajdowaniu alternatywnych rozwiązań, planowaniu badań, sprawdzaniu hipotez, poszukiwaniu informacji, konstruowaniu modeli, dyskusji z kolegami oraz formułowaniu spójnych argumentów.*

Alternatywnie można posłużyć się definicją [7]: *Uczenie się poprzez odkrywanie: otwarte procesy ucze-*

*nia się wymagają, by charakteryzować naukę jako aktywne odkrywanie w przeciwieństwie do uczenia się receptywnego. Nie oznacza to, że treść nauczania nie ma być przystępna i zrozumiała. Oznacza to, że sposób nabywania wiedzy lub kompetencji nie może być wyłącznie procesem otrzymywania informacji, lecz zawsze powinien polegać na odkrywaniu.*

Zgodnie z założeniami nowej podstawy programowej staje się rzeczą konieczną wzbogacenie lekcji o metody pozwalające uczniowi samodzielnie dochodzić do wiedzy. Poniżej przedstawiono kilka przykładów doświadczeń, które zazwyczaj wykonywane są jedynie podczas omawiania charakterystyki substancji (pierwiastków i substancji gazowych), a tymczasem mogą z powodzeniem zostać wykorzystane jako przedmioty dociekania w zakresie zagadnień dotyczących praw gazowych omawianych w dziale „Obliczenia chemiczne” i do badania kinetyki reakcji chemicznych w dziale „Elementy chemii ogólnej” na IV. poziomie edukacyjnym, poziom rozszerzony.

Doświadczenia dotyczące gazów można wykonać na dwa sposoby, pierwszy ukazujący tylko aspekt jakościowy, drugi scalający elementy ilościowe i jakościowe.

W większości podręczników autorzy proponują klasyczne metody otrzymywania i zbierania substancji gazowych, dostosowane do właściwości otrzymywanej substancji (przykładowo, wodór

otrzymuje się w reakcji metalu z kwasem solnym, a powstały gaz zbiera się poprzez wyparcie wody z probówki odwróconej do góry dnem [8]. Alternatywnie gazy w warunkach szkolnych można otrzymywać i zbierać w układzie zamkniętym, tj. w kolbie stożkowej, na której szyjkę założony został balon [9]. Przed nałożeniem balonu w kolbie umieszczamy odpowiednią ilość roztworu o zadanym stężeniu, natomiast drugi reagent (w fazie stałej) umieszczamy w baloniku. Po nałożeniu balonika przesypujemy jego zawartość do kolby. Podczas reakcji powstaje gaz, który jest zbierany w balonie. Po zakończonej reakcji otrzymany gaz może zostać przepompowany do innych naczyń, w których można przeprowadzić badanie jego właściwości (fot. 1).

### Przykład zastosowania

#### Otrzymywanie tlenku węgla(IV)

W kolbie stożkowej (nie mniejszej niż 350 ml, możliwie wysokiej) umieścić 60 cm<sup>3</sup> 12% kwasu chlorowodorowego. W baloniku umieścić ok. 8,9 g stałego węglanu wapnia lub analogiczną ilość rozkruszonych muszelek. Balonik należy nałożyć szczelnie na szyjkę kolby (można dodatkowo zwiększyć szczelność połączenia zabezpieczając gumką recepturką). Wymieszać substraty przesypując zawartość balonika do kolby stożkowej.

Jak wspomniano wcześniej, zebrany gaz można przepompować do innych naczyń w celu przeprowadzenia reakcji charakterystycznych.

#### Porównanie właściwości wodoru i tlenku węgla(IV)

Doświadczenie przeprowadzić w sposób analogiczny. W baloniku umieścić 2,1 g opiłków magnezu<sup>1</sup> (lub wstążki magnezowej), a w kol-



Fot. 2. Otrzymywanie gazów w próbniku



Fot. 3. Przykład strzykawki z podziałką, którą można zastosować w doświadczeniach, w czasie których otrzymuje się gazy

bie stożkowej umieścić 60 cm<sup>3</sup> 12% kwasu chlorowodorowego. Nałożyć balonik i połączyć substraty. Tym razem balonik zawiązany nitką wzlataje do góry.

#### UWAGI:

- Ze względu na żrące właściwości kwasu niezbędna jest praca w okularach i rękawicach ochronnych!
- Przeprowadzić reakcję pod dygestorium.
- Na czas doświadczenia wyłączyć wszystkie źródła otwartego ognia.
- Nie podpalać balonika! Po zakończeniu doświadczenia wypuścić otrzymany gaz do atmosfery pod sprawnie działającym wyciągiem.
- Zastosowanie balonu z grubej gumy może utrudnić jego napompowanie i uniemożliwić

przeprowadzenie właściwych obserwacji. Pozostałą ilość gumy po związaniu balonika należy odciąć. Alternatywnie można zastosować prezerwatywy zamiast zwykłych balonów – prowadzi to do otrzymania powtarzalnych, poprawnych wyników.

Opisane doświadczenia mają charakter jakościowy. W podejściu ilościowym gaz musi być zbierany w naczyniu z podziałką miarową (fot. 2). Taką funkcję może pełnić strzykawka połączona z kolbą stożkową, w której prowadzona jest reakcja [10] (fot. 3). Układ ten można uprościć, przeprowadzając reakcję bezpośrednio w strzykawce lub w próbniku tłokowym z zaworem kapilarnym (rys. 1). Próbniki tłokowe najlepiej sprawdzają się do prowadzenia takich reakcji, niestety szkło tego typu jest dość drogie. Tanią alternatywę stanowi zwykła strzykawka zatkana z jednej strony korkiem.

Trudność może sprawiać umieszczenie substratów w strzykawce, z tego powodu zamieszczamy szczegółową instrukcję postępowania:

- wyciągamy całkowicie tłok strzykawki (rozłączamy tłok od korpusu),
- zatykamy szczelnie wylot strzykawki, wykorzystać można korek gumowy z naciętym otworem,
- strzykawkę ustawiamy w pozycji pionowej i wypełniamy ją wodą,
- w nakrętce lub innym możliwie płaskim pojemniku (o średnicy umożliwiającej swobodne przemieszczanie się po wnętrzu strzykawki) umieszczamy reagent występujący w stałym stanie skupienia,
- nakrętkę umieszczamy na szczycie strzykawki tak, aby unosiła się na tafli wody,
- odtykamy strzykawkę w ten sposób, aby spadek poziomu

<sup>1</sup> Pył magnezowy nie jest zalecany, gdyż przykleja się do wnętrza balonika.

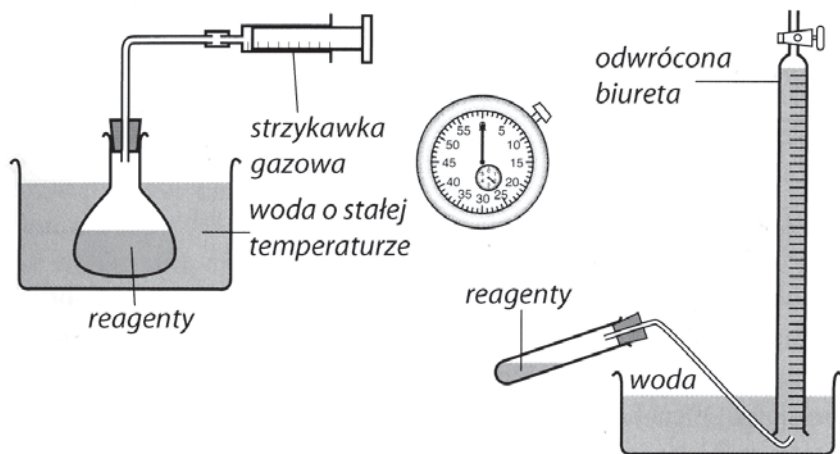
wody powodował powolne opadanie nakrętki wraz z reagentem na dno strzykawki,

- gdy zakrętka opadnie na dół strzykawki, wprowadzamy tłok i również przesuwamy go w dół, następnie końcówkę strzykawki zanurzamy w reagentie występującym w ciekłym stanie skupienia i pobieramy jego odpowiednią objętość, którą można odmierzyć wykorzystując podziałkę na strzykawce,
- zatykamy ponownie wylot strzykawki,
- obracamy strzykawkę w taki sposób, aby mieszać substraty reakcji,
- powstający gaz wypycha tłok strzykawki,
- z podziałki odczytujemy objętość wydzielonego gazu.

Eksperyment można przeprowadzić na dwa sposoby:

1. Uczeń może postępować według instrukcji przygotowanej przez nauczyciela. Instrukcja taka może zawierać dokładny opis czynności laboratoryjnych wraz z ilością wykorzystywanych substratów, stężeniami itd. Eksperyment w takiej formie może być wykonany przed omówieniem prawa Avogadra, a sformułowanie tego prawa następuje na podstawie otrzymanych przez uczniów wyników.
2. Uczeń na podstawie równania reakcji, znajomości prawa Avogadra oraz opisanej techniki otrzymywania gazów sam proponuje, jakie parametry będą badane. Przykładowo analiza może zostać poddana wydajność zachodzącej reakcji, kinetyka procesu, stosowalność prawa Avogadra.

Poniżej przedstawiono przepisy pozwalające na otrzymanie kilku podstawowych gazów z wykorzystaniem opisanej techniki. Wartości podane przy każdym doświadczeniu są dostosowane do



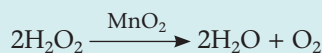
Rys. 1. Schematy układów do otrzymywania gazów

strzykawki lub próbnika tłokowego o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Przedstawione proporcje pozwalają otrzymać 80 cm<sup>3</sup> gazu zakładając 100% wydajność w warunkach normalnych. Wartości mają cha-

rakter orientacyjny i pozwalają na oszacowanie, czy ilości wyliczone przez uczniów są poprawne i realne do zastosowania.

Opisane doświadczenia mogą znaleźć zastosowanie podczas

### Doświadczenie 1. Otrzymywanie tlenu



Masa MnO<sub>2</sub>: 0,75 g.

Objętość wody utlenionej (3%): 9 cm<sup>3</sup>.

*Komentarz:* Uczeń może wykorzystać to doświadczenie do badania, np. zależności szybkości reakcji od stopnia rozdrobnienia i ilości MnO<sub>2</sub> lub stężenia roztworu nadtlenku wodoru.

### Doświadczenie 2. Otrzymywanie etynu



Masa CaC<sub>2</sub>: 0,23 g.

Objętość HCl o stężeniu 1 mol·dm<sup>-3</sup>: 10 cm<sup>3</sup>.

Efektywność reakcji może być porównana z reakcją zachodzącą pod wpływem wody:



Masa CaC<sub>2</sub>: 0,23 g.

Objętość H<sub>2</sub>O: 10 cm<sup>3</sup>.

*Komentarz:* Doświadczenie może być nie tylko obrazem praw gazowych, może również stanowić wstęp do lekcji o węglowodorach nienasyconych, badania ich właściwości fizycznych i chemicznych.

### Doświadczenie 3. Otrzymywanie chloru



Masa  $\text{KMnO}_4$ : 0,23 g.

Objętość HCl o stężeniu  $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ :  $15\text{ cm}^3$ .

*Komentarz:* Doświadczenie można wykonywać nie tylko na lekcjach związanych z obliczeniami, ale także przy omawianiu właściwości chloru, właściwości związków manganu, czy procesów utleniania i redukcji. Uczniowie przed wykonaniem doświadczenia mają za zadanie dobranie odpowiednich współczynników stechiometrycznych za pomocą bilansu elektronowego lub metodą jonowo-elektronową.

### Doświadczenie 4. Otrzymywanie siarkowodoru [11]



Masa ZnS: 0,33 g.

Objętość HCl o stężeniu  $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ :  $10\text{ cm}^3$ .

*Komentarz:* Siarkowodor ma bardzo nieprzyjemny zapach. Zalecane przedstawionej techniki jest wykorzystanie układu zamkniętego, co zmniejsza ryzyko uwolnienia się gazu. Fakt ten ma również duże znaczenie w przypadku reakcji otrzymywania chloru.

**UWAGA.** Siarkowodor jest silnie toksyczny! Doświadczenie należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Otrzymany gaz uwolnić pod wyciągiem do atmosfery. Unikać wdychania gazu.

realizacji zagadnień zawartych w nowej podstawie programowej przedmiotu chemia na IV. etapie edukacyjnym – zakres rozszerzony. Podane wymagania szczegółowe wskazują (przyjęta notacja odwzorowuje ułożenie treści w podstawie programowej, np. zapis 1.5 oznacza rozdział pierwszy, wymaganie szczegółowe nr 5):

Uczeń:

- 1.5 dokonuje interpretacji jakościowej i ilościowej równania reakcji w ujęciu molowym, masowym i objętościowym (dla gazów);
- 1.6 wykonuje obliczenia z uwzględnieniem wydajności reakcji i mola dotyczące: mas substratów i produktów (stechiometria wzorów i równań chemicznych), objętości gazów w warunkach normalnych;
- 4.5 przewiduje wpływ: stężenia substratów, obecności katalizato-

ra, stopnia rozdrobnienia substratów i temperatury na szybkość reakcji; planuje i przeprowadza odpowiednie doświadczenia;

- 8.7 projektuje i przeprowadza doświadczenia pozwalające otrzymać tlen w laboratorium (np.

reakcja rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub  $\text{KMnO}_4$ ).

Nauczanie przez odkrywanie jest istotnym trendem we współczesnej dydaktyce.

Stosowanie nauczania przez odkrywanie naukowe znajduje coraz szersze zainteresowanie wśród polskich nauczycieli. Zainteresowanie owe jest tym bardziej uzasadnione, że polski system edukacji, wzorując się na zaleceniach Komisji Europejskiej i raportu Rocarda [12], wdraża elementy nauczania przez odkrywanie do polskiej szkoły. W założeniu zmiany te powinny wpłynąć na wzrost zainteresowania uczniów przedmiotami przyrodniczymi oraz na liczbę studentów na kierunkach przyrodniczych, matematycznych i inżynierskich. Kwestia słuszności i efektywności podjętych reform nie jest przedmiotem powyższych rozważań, w pracy dydaktycznej jednak nigdy nie należy zapomnieć, że „lepsze jest doświadczenie bez teorii niż teoria bez doświadczenia”.

mgr Karol Dudek

Zakład Dydaktyki Chemii UJ

VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcące  
w Krakowie

dr Paweł Bernard

Zakład Dydaktyki Chemii UJ

pawel.bernard@uj.edu.pl

### Literatura:

- [1] Burewicz A., Gulińska H., *Dydaktyka Chemii*, Wydawnictwo UAM, Poznań 2002
- [2] Podstawa programowa z komentarzami, tom 5. Edukacja przyrodnicza w szkole podstawowej, gimnazjum i liceum. Załącznik do rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej z 23 grudnia 2008 roku w sprawie podstawy programowej wychowania przedszkolnego oraz kształcenia ogólnego w poszczególnych typach szkół z komentarzem
- [3] Bernard P., Maciejowska I., Odrowąż E., Dudek K., Geoghegan R., *Introduction of inquiry based science education into Polish science curriculum – general findings of teachers' attitude*, Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology 2013, Vol. 17 (1–2), s. 49–59
- [4] Okoń W., *Wprowadzenie do dydaktyki ogólnej*, PWN, 1987
- [5] Bernard P., Białas A., Broś P., Ellermeijer T., Kędzińska E., Krzeczowska M., Maciejowska I., Odrowąż E., Szostak E., *Podstawy metodologii IBSE, [w:] Nauczanie przedmiotów przyrodniczych kształtujące postawy i umiejętności badawcze uczniów*, red. Odrowąż E., Maciejowska I., Kraków 2012
- [6] Linn M.C., Davis E.A., Bell P., *Internet Environments for Science Education*, Lawrence Erlbaum Associates, Inc., Mahwah, NJ, 2004
- [7] Biuletyn projektu AQUEDUCT, „Nabywanie kluczowych kompetencji poprzez edukację na rzecz dziedzictwa kulturowego,” [http://the-aqueduct.eu/download/Aqueduct-Manual\\_PO.pdf](http://the-aqueduct.eu/download/Aqueduct-Manual_PO.pdf) (Ostatni dostęp: 22.05.2012)
- [8] Poźniczek M.M., Kluz Z., *Wybieram Chemię*, t.1, Kraków 2007
- [9] Gulińska H., Kuśmierczyk K., *Po prostu chemia*, Warszawa 2012, s. 10
- [10] Brown C., Ford M., *Standard Level Chemistry for the IB Diploma*, Pearson Baccalaureate 2008
- [11] Ibanez G. J., Esparza – Hernandez M., Serrano – Doria C., Infante – Fregoso A., Singh M.M., *Environmental Chemistry. Microscale Laboratory Experiments*, Springer 2008
- [12] Rocard M., Csermely P., Jorde D., Lenzen D., Walberg-Henriksson H., Hemmo V., *Science Education Now: A Renewed Pedagogy for the Future of Europe*. Brussels, European Communities 2007



# Chemia w budownictwie

## – propozycja powtórzenia przed maturą, część 2

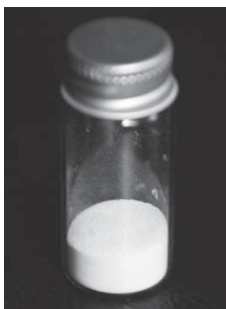
Jolanta WNOROWSKA

### Zadanie 1.

W wyniku wyprażenia mieszanina  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CaO}$  straciła 12% swojej masy. Oblicz jej skład procentowy.

### Zadanie 2.

Składnikami wielu powszechnie stosowanych materiałów budowlanych są polimery. Powstają one w wyniku reakcji polimeryzacji, polegającej na łączeniu się dużej liczby takich samych cząsteczek o małej masie cząsteczkowej (monomerów, zawierających wiązania wielokrotne) w cząsteczki większe. Na podstawie danych zawartych w tabeli zapisz równania reakcji polimeryzacji.



Poli(chlorek winylu) to polimer termoplastyczny, charakteryzujący się wysoką wytrzymałością mechaniczną

Monomer	Polimer	Zastosowanie
octan winylu $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	polioctan winylu	składnik klejów, lakierów, farb
akrylan metylu $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	poliakrylan metylu	składnik klejów, lakierów
metakrylan metylu $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{OCH}_3$	pleksiglas	szkło organiczne, przedmioty przezroczyste i mocne
chlorek winylu $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	polichlorek winylu	rury instalacyjne, płyty podłogowe

### Zadanie 3\*.

Popularny i często niezastąpiony w budownictwie beton składa się ze spoiwa (cementu), wypełniacza (kruszywa – piach lub żwir) i wody. Mieszanki betonowe dość często są modyfikowane poprzez zastosowanie różnych dodatków powodujących, np. opóźnienie bądź przyspieszenie wiązania betonu, jego lepsze napowietrzenie czy możliwość wykorzystania go w temperaturach poniżej zera. W tym ostatnim przypadku wykorzystuje się obniżenie temperatury krzepnięcia roztworów wodnych w stosunku do czystego rozpuszczalnika. Obniżenie temperatury krzepnięcia jest tym większe, im większą ilość związku chemicznego dodamy do rozpuszczalnika. W przypadku związków ulegających całkowitej dyso-

lacji ( $\alpha = 100\%$ ) należy uwzględnić liczbę moli jonów. Temperaturę krzepnięcia można wyliczyć ze wzoru:  $T_k = T_{\text{kH}_2\text{O}} + K_k \cdot C_m$ , gdzie:  $T_k$  – temperatura krzepnięcia roztworu,  $T_{\text{kH}_2\text{O}}$  – temperatura krzepnięcia wody,  $K_k$  – stała krioskopowa (dla wody wynosi  $-1,86 \text{ (K}\cdot\text{kg)/mol}$ ),  $C_m$  – stężenie molalne wyrażone w molach na kilogram rozpuszczalnika.

Oblicz, w jakim stosunku masowym należy zmieszać wodę z azotanem(III) sodu, aby uzyskać mieszaninę krzepnącą w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$ .

### Zadanie 4.

Proces korozji dotyczy nie tylko metali, ale także innych materiałów budowlanych, takich jak beton (definicja w zad. 8). Beton koroduje wskutek wietrzenia, wymywania składników przez wodę (ługowanie) oraz reakcji chemicznych zachodzących wewnątrz materiału. Produkty reakcji są wymywane lub pozostają w strukturze betonu, co zmniejsza jego wytrzymałość. Rodzaj chemicznej korozji betonu zależy od składu wody, migrującej przez porowatą strukturę, w tym od zawartości dwutlenku węgla. Ze względu na rodzaj środowiska agresywnego wyróżniamy, między innymi, następujące rodzaje korozji:



Bloki betonowe wykorzystywane w budownictwie

- korozję siarczanową – polegającą na reakcji składników betonu ze środowiskiem zawierającym aniony kwasu siarkowego(VI),
- korozję kwasową – wywołaną wpływem kwaśnego środowiska na beton,
- korozję węglanową – związaną z reakcją składników betonu z dwutlenkiem węgla,
- korozję magnezową – wywołaną działaniem roztworów zawierających jony magnezowe,
- korozję amonową – wywołaną działaniem roztworów zawierających jony amonowe.

Zapisz równania reakcji ilustrujące opisane procesy korozji betonu wiedząc, że związane są one głównie z reakcjami, w których biorą udział węglan wapnia i wodorotlenek wapnia.

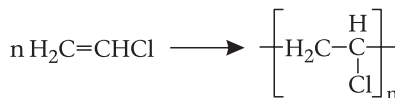
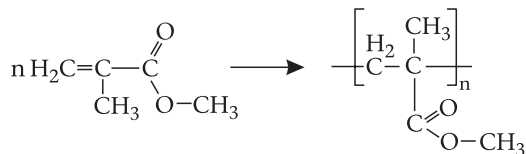
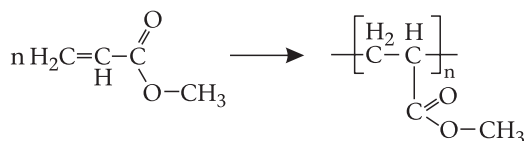
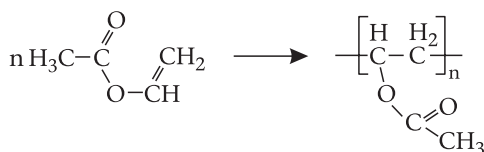
### Zadanie 5.

W 400 cm<sup>3</sup> wody rozpuszczono 0,5 g wapna palonego. Oblicz stężenie procentowe i pH otrzymanego roztworu przy założeniu, że jego gęstość wynosi 1 g·cm<sup>-3</sup>.

### Odpowiedzi do zadań:

**Zadanie 1.** 27% CaCO<sub>3</sub> i 73% CaO

### Zadanie 2.



### Zadanie 3. 27:10

### Zadanie 4.

- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{OH}^-$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

### Zadanie 5. C<sub>p</sub> = 0,17%; pH = 12,65

dr Jolanta Wnorowska

Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlach

### Literatura:

- Czarnecki L., Broniewski T., Henning O., *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 2010
- Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, Warszawa 2002
- Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Adamantan, Warszawa 1997

# Chemia w Szkole

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

w wersji cyfrowej!

Nasze czasopismo można kupić i zaprenumerować w wersji cyfrowej, w postaci pliku PDF, na następujących platformach:

- [www.raabe.com.pl](http://www.raabe.com.pl)
- [www.zixo.pl](http://www.zixo.pl)
- [www.kiosk24.pl](http://www.kiosk24.pl)
- [www.nexto.pl](http://www.nexto.pl)
- [www.publio.pl](http://www.publio.pl)

Wydania archiwalne można zamówić poprzez naszą stronę internetową

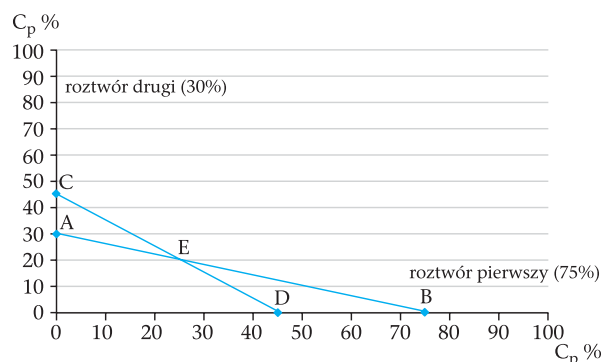
[www.edupress.pl](http://www.edupress.pl)

# Graficzna metoda sporządzenia roztworu o żądanym stężeniu

Marian MACIOCHA

## Zadanie 1.

W jakim stosunku masowym należy mieszać roztwór o stężeniu 75% i roztwór o stężeniu 30%, aby otrzymać roztwór o stężeniu 45%?



Rys. 1. Graficzny sposób na sporządzenie roztworu o stężeniu 45% z dwóch roztworów o stężeniach 75% i 30%

Niech punkt E będzie punktem wspólnym odcinków AB i CD. Stosunek masowy roztworu 75% do roztworu 30% jest równy stosunkowi długości odcinków AE i EB.

Na rys. 1 mierzymy długości odcinków AE i EB:  $|AE| = 2,7$  cm,  $|EB| = 5,4$  cm.

$$|AE| : |EB| = 2,7 \text{ cm} : 5,4 \text{ cm} = 1 : 2$$

**Odpowiedź:** Roztwór o stężeniu 75% i roztwór o stężeniu 30% należy mieszać w stosunku masowym 1 : 2, aby otrzymać roztwór o stężeniu 45%.

## Matematyczne uzasadnienie:

Niech:

- $p_1$  – stężenie pierwszego roztworu,
- $p_2$  – stężenie drugiego roztworu,
- $m_1$  – masa pierwszego roztworu,
- $m_2$  – masa drugiego roztworu,
- $p$  – stężenie mieszaniny pierwszego i drugiego roztworu, przy czym  $\min(p_1, p_2) < p < \max(p_1, p_2)$ .
- Jeśli  $p = p_1$ , to należy wziąć tylko pierwszy roztwór.
- Jeśli  $p = p_2$ , to należy wziąć tylko drugi roztwór.
- Jeśli  $p > \max(p_1, p_2)$  lub  $p < \min(p_1, p_2)$ , to niemożliwe jest sporządzenie roztworu o stężeniu  $p$  jako mieszaniny roztworów o stężeniach  $p_1$  i  $p_2$ .

Masę substancji rozpuszczonej w obu roztworach możemy obliczyć dwoma sposobami.

Pierwszy sposób:  $m_1 p_1 + m_2 p_2$ .

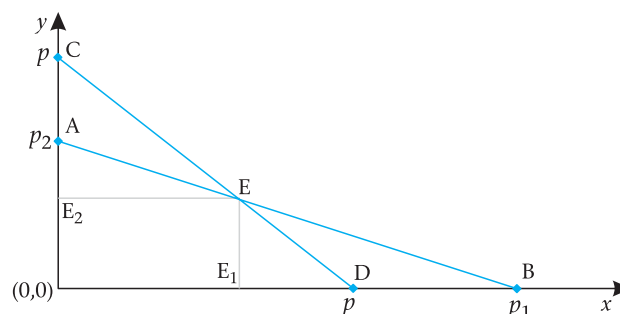
Drugi sposób:  $p(m_1 + m_2)$ .

Zatem  $m_1 p_1 + m_2 p_2 = p(m_1 + m_2)$ .

Stąd:

$$m_1 : m_2 = (p_2 - p) : (p - p_1) \quad (1)$$

Sporządźmy wykres (rys. 2) dla przypadku  $p_1 > p_2$  (przypadek  $p_1 < p_2$  możemy rozważyć w analogiczny sposób).



Rys. 2. Szkic do matematycznego uzasadnienia graficznego sposobu na sporządzenie roztworu o odpowiednim stężeniu z dwóch innych roztworów

Równanie prostej CD dane jest wzorem  $x + y = p$ .

Niech  $|OE_1| = t$  (zauważmy, że  $t < p$  i  $t < p_1$ ).

Wówczas  $|OE_2| = p - t$ ,  $|E_2E| = |OE_1| = t$ ,

$|EE_1| = |OE_2| = p - t$ ,

$|AE_2| = |AO| - |OE_2| = p_2 - (p - t)$ .

Przyjmijmy, że:

$$\frac{|AE|}{|EB|} = s \quad (2)$$

Trójkąty  $AEE_2$  i  $EBE_1$  są trójkątami podobnymi. Zatem:

$$s = \frac{|AE|}{|EB|} = \frac{|E_2E|}{|E_1B|} = \frac{t}{p_1 - t} \quad (3)$$

oraz

$$s = \frac{|AE|}{|EB|} = \frac{|AE_2|}{|EE_1|} = \frac{p_2 - (p - t)}{p - t} \quad (4)$$

Z równania (3) mamy:

$$t(s + 1) = s p_1 \quad (5)$$

Z równania (4) mamy:

$$t(s + 1) = p - p_2 + s p \quad (6)$$

Z równań (5) i (6) dostajemy:

$$s p_1 = p - p_2 + s p$$

$$\text{Stąd } s = \frac{p_2 - p}{p - p_1}$$

Pamiętając o (2) mamy:

$$|AE| : |EB| = (p_2 - p) : (p - p_1) \quad (7)$$

Z (1) i (7) wynika, że:  $m_1 : m_2 = |AE| : |EB|$

## Spostrzeżenie:

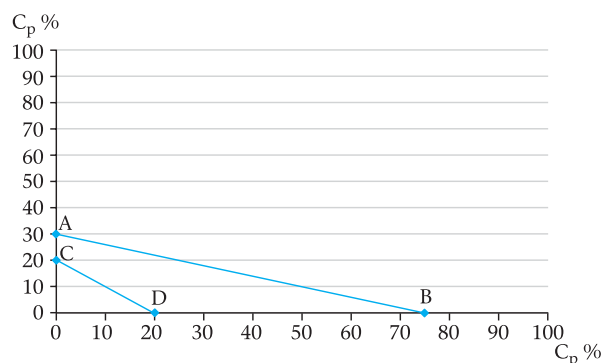
- Długość odcinka AE jest proporcjonalna do masy  $m_1$  roztworu o stężeniu  $p_1$ .
- Długość odcinka EB jest proporcjonalna do masy  $m_2$  roztworu o stężeniu  $p_2$ .

Aby przekonać się o skuteczności tego graficznego sposobu na sporządzenie roztworu o odpowiednim stężeniu z dwóch innych roztworów rozwiążmy za jego pomocą cztery szczególne przypadki.

### PRZYPADEK 1:

W jakim stosunku masowym należy mieszać roztwór o stężeniu 75% i roztwór o stężeniu 30%, aby otrzymać roztwór o stężeniu 20%?

Mieszając roztwory o stężeniu 75% i 30% nie otrzymamy roztworu o stężeniu 20%, ale zobaczymy, co pokaże nam nasz graficzny sposób (rys. 3) jako rozwiązanie tego przypadku.



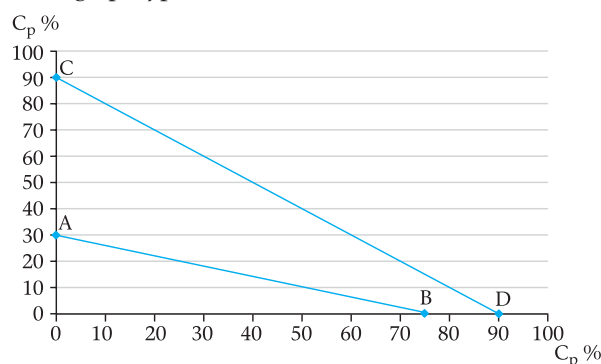
Rys. 3. Ilustracja przypadku 1

Punkt E, który byłby punktem wspólnym odcinków AB i CD, nie istnieje – mieszając roztwory o stężeniu 75% i 30% nie otrzymamy roztworu o stężeniu 20%.

### PRZYPADEK 2:

W jakim stosunku masowym należy mieszać roztwór o stężeniu 75% i roztwór o stężeniu 30%, aby otrzymać roztwór o stężeniu 90%?

Mieszając roztwory o stężeniu 75% i 30% nie otrzymamy roztworu o stężeniu 90%, ale zobaczymy, co pokaże nam nasz graficzny sposób (rys. 4) jako rozwiązanie tego przypadku.



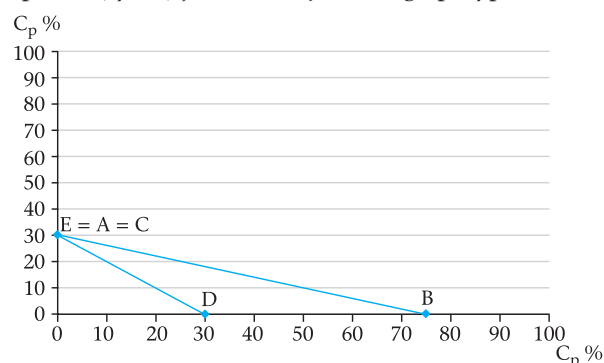
Rys. 4. Ilustracja przypadku 2

Punkt E, który byłby punktem wspólnym odcinków AB i CD, nie istnieje – mieszając roztwory o stężeniu 75% i 30% nie otrzymamy roztworu o stężeniu 90%.

### PRZYPADEK 3:

W jakim stosunku masowym należy mieszać roztwór o stężeniu 75% i roztwór o stężeniu 30%, aby otrzymać roztwór o stężeniu 30%?

W tym przypadku musimy wziąć tylko roztwór o stężeniu 30%. Roztwór o stężeniu 75% nie będzie użyty, ale zobaczymy co pokaże nam nasz graficzny sposób (rys. 5) jako rozwiązanie tego przypadku.

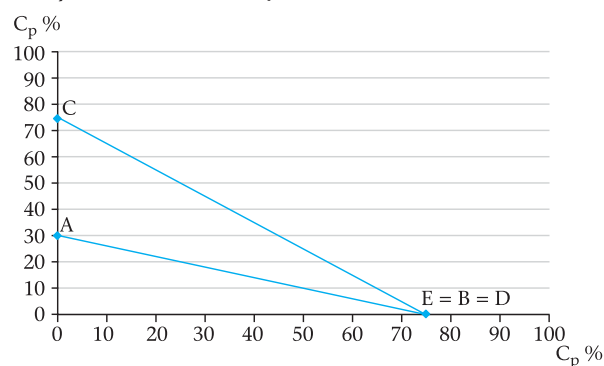


Rys. 5. Ilustracja przypadku 3

Punkt E, czyli punkt wspólny odcinków AB i CD, istnieje:  $E = A = C$ . Długość odcinka AE wynosi zero – oznacza to, że roztwór o stężeniu 75% nie będzie użyty. Musimy wziąć tylko roztwór o stężeniu 30%.

### PRZYPADEK 4:

W jakim stosunku masowym należy mieszać roztwór o stężeniu 75% i roztwór o stężeniu 30%, aby otrzymać roztwór o stężeniu 75%?



Rys. 6. Ilustracja przypadku 4

W tym przypadku musimy wziąć tylko roztwór o stężeniu 75%. Roztwór o stężeniu 30% nie będzie użyty, ale zobaczymy co pokaże nam nasz graficzny sposób (rys. 6) jako rozwiązanie tego przypadku.

Punkt E, czyli punkt wspólny odcinków AB i CD, istnieje:  $E = B = D$ . Długość odcinka EB wynosi zero – oznacza to, że roztwór o stężeniu 30% nie będzie użyty. Musimy wziąć tylko roztwór o stężeniu 75%.

# Statyny

## jako leki obniżające poziom cholesterolu

Jarosław LEWKOWSKI, Ewa STRONKA-LEWKOWSKA

**W**obiegowym pojęciu statyny są lekami stosowanymi w celu obniżenia poziomu cholesterolu, którego podwyższony poziom we krwi może prowadzić do zawału serca, choroby nadciśnieniowej, zatoru naczyń krwionośnych czy udaru mózgu. Przeciętny rozmówca, poproszony o wypowiedź podczas sondy ulicznej, odpowiedziałby właśnie w ten sposób i... miałby sporo racji, oczywiście w znacznym uproszczeniu. Jednak Czytelniczcy „Chemii w Szkole” uproszczeń nie oczekują, wręcz przeciwnie – żądają wiedzy rzetelnej i całościowej. Oczywiście podejmując próbę opisanie tematu, jakim są statyny na kilku stronach, nie sposób uniknąć uproszczeń, czy pominięcia niektórych aspektów problemu, ale Czytelnik sam może uzupełnić owe luki, sięgając do podanych w artykule materiałów źródłowych.

Aby dobrze zrozumieć problematykę statyn, należy przeanalizować kilka faktów i zweryfikować pewne mity dotyczące cholesterolu. Po pierwsze, czy jest on rzeczywiście takim „złem wcielonym”, jak zwykliśmy słyszeć od lekarzy, oglądając w telewizji, czy czytać w kolorowej prasie? Sprawa jest jak zwykle bardziej skomplikowana. Prof. Cichosz i dr Czeczot [1] pisały, że aczkolwiek: „dietetycy i lekarze już od dawna zwracają uwagę na rolę egzogenego cholesterolu w powstawaniu chorób sercowo-naczyniowych...” [1], to jednak dobitnie stwierdziły, że: „powstawanie blaszki miażdżycowej, której jednym z kilku składników jest utleniony LDL cholesterol, jest skutkiem, a nie przy-

czyną schorzenia. Dlatego też nie wolno miażdżycy utożsamiać tylko z podwyższonym poziomem cholesterolu” [1].

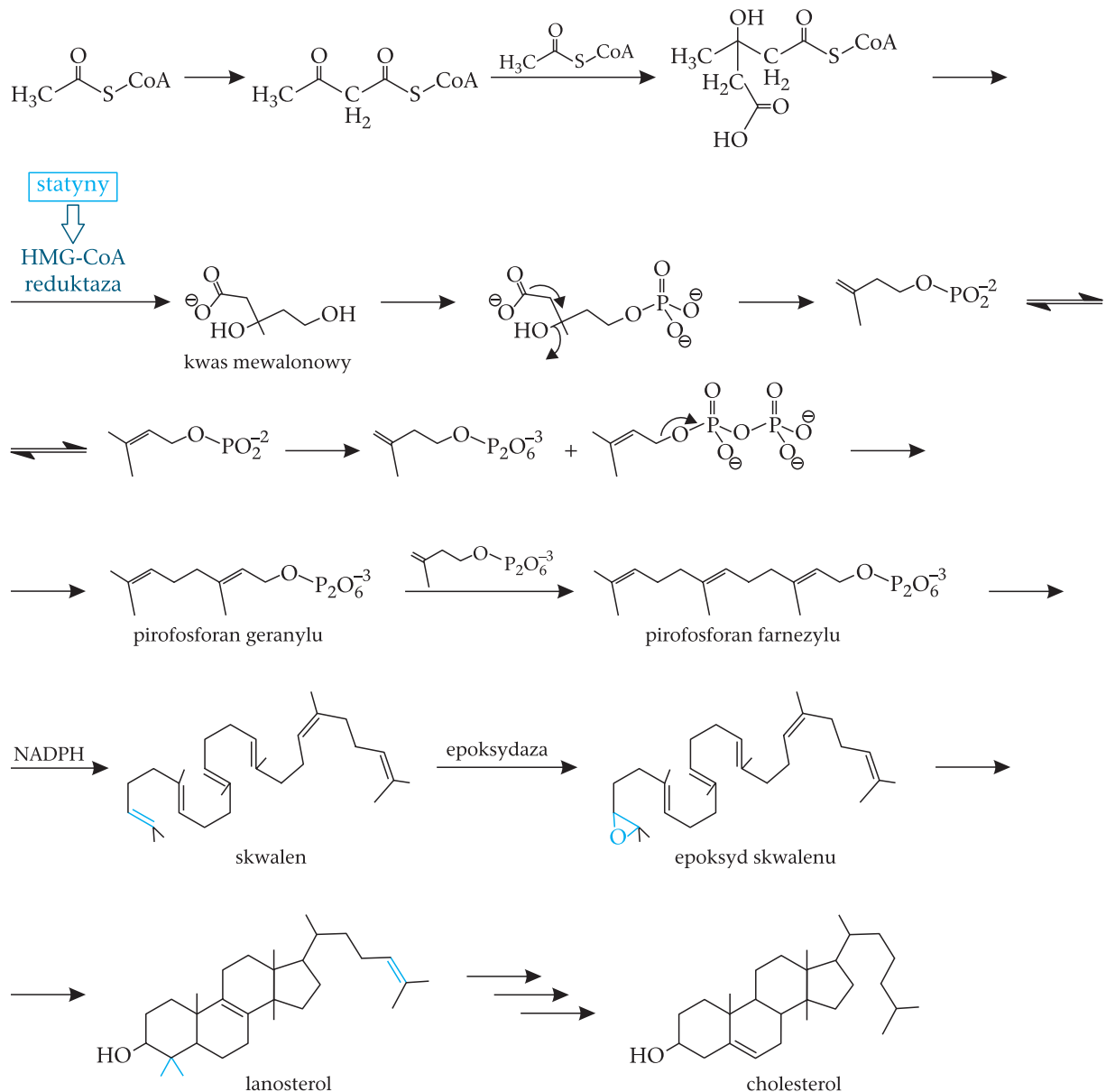
Obiegowe pojęcie „dobrego” (HDL) i „złego” (LDL) cholesterolu też wymaga wyjaśnienia. Wątroba uwalnia nadmiar niepotrzebnego już cholesterolu. Wiąże się on z lipoproteinami o bardzo niskiej gęstości (VLDL, *very low-density lipoproteins*), które podlegają przemianom biochemicznym do lipoprotein o niskiej gęstości (LDL, *low-density lipoproteins*) posiadającymi rdzeń zawierający zestryfikowane cząsteczki cholesterolu. Ich zadaniem jest transport cholesterolu do tkanek obwodowych [2]. Natomiast lipoproteiny o dużej gęstości (*high-density lipoproteins*, HDL) pobierają i wiążą na drodze enzymatycznej estryfikacji cholesterol, który jest uwalniany przez obumierające komórki [2]. Przy dużym nagromadzeniu się cholesterolu w organizmie, jego związki z lipoproteinami o niskiej gęstości (LDL) mają tendencję do tworzenia blaszki miażdżycowej i dlatego te związki nazywamy „złym” cholesterolem.

Owo duże nagromadzenie cholesterolu nie musi być związane z cholesterolem dostarczanym z pokarmem, czyli egzogennym. Jedynie 250–500 mg cholesterolu pochodzi z pokarmu, natomiast znacznie większa jego część, bo aż do 1500 mg jest syntezowana w naszych organizmach na drodze przemian biochemicznych [1]. A ponieważ bohaterki niniejszego artykułu – statyny oddziałują na ten proces, dla zrozumienia ich działania warto prześledzić prze-

miany składające się na biosyntezę cholesterolu (rys. 1).

Substratem do syntezy cholesterolu jest acetylo-CoA (acetylokoenzym A). Dwie cząsteczki acetylo-CoA reagują ze sobą, prowadząc do powstania acetoacetylo-CoA, a reakcja katalizowana jest przez enzym tiolazę cytozolową [3]. Acetoacetylo-CoA, pod wpływem działania syntazy HMG-CoA kondensuje z kolejną cząsteczką acetylo-CoA, co prowadzi do powstania 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA ( $\beta$ -hydroksy- $\beta$ -metyloglutarylo-CoA, w skrócie HMG-CoA) [2]. 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA ulega redukcji za pomocą NADPH, co powoduje odszczepienie się cząsteczki koenzymu A i powstanie mawalonianu. Ten proces katalizowany jest przez enzym reduktazę HMG-CoA [3].

Mawalonian jest następnie poddany trójrotnemu procesowi enzymatycznej (przy użyciu kinaz) fosforylacji do utworzenia 3-fosfo-5-difosforanu mawalonianu, który ulega dekarboksylacji oraz traci jedną z grup fosforanowych, prowadząc w efekcie do powstania difosforanu izopentenylu. Proces ten katalizowany jest poprzez enzym dekarboksylazę difosfomawalonianową [3]. W kolejnych przemianach część cząsteczek difosforanu izopentenylu ulega izomeryzacji do difosforanu 3,3-dimetyloallilu, który pod wpływem *cis*-prenylotransferazy kondensuje z difosforanem izopentenylu, prowadząc do powstania difosforanu geranylu. Difosforan geranylu łączy się z kolejną cząsteczką difosforanu



Rys. 1. Biosynteza cholesterolu

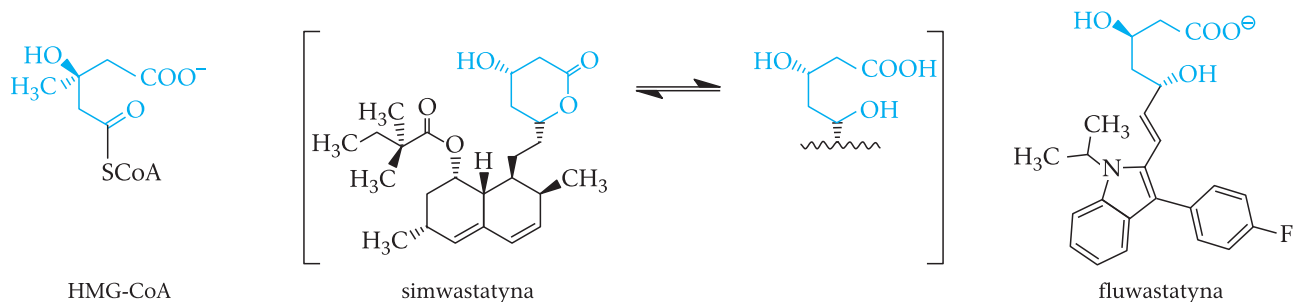
izopentenylu, prowadząc do powstania difosforanu farnezylu, którego dwie cząsteczki, pod wpływem NADPH i enzymu syntetazy skwalenowej, ulegają kondensacji z utworzeniem skwalenu.

Skwalen przyjmuje wówczas konformację szczególnie dogodną do cyklizacji łańcucha. Pod wpływem reakcji z tlenem, NADPH i FAD, czyli dinukleotydem flawinoadeninowym, katalizowanej epoksydazą skwalenową, utlenione zostaje wiązanie podwójne z utworzeniem pierścienia epoksydowego [3]. Układ ten, nazywany oksydoskwa-

lenem ulega reakcjom cyklizacji enzymatycznej pod wpływem lanosteroacyklazy oksydoskwalenowej, co powoduje utworzenie trzech pierścieni cykloheksanowych oraz jednego cyklopentanowego. Następuje również przegrupowanie grupy metylowej. W efekcie powstaje tetracykliczny związek zwany lanosterolem. Lanosterol ulega następnie szeregowi przemian, które ze względu na przejrzystość i brak miejsca pominiemy, a które prowadzą do powstania cholesterolu [3]. Zainteresowany Czytelnik sięgnąć może do wskazanych podręczników [2, 3],

aby te przemiany bardziej dogłębnie poznać i przeanalizować. Skupimy się tu na próbie odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób statyny obniżają poziom cholesterolu.

Uważny Czytelnik pamięta zapewne etap biosyntezy, w którym 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA ulega redukcji za pomocą NADPH, katalizowanej przez enzym reduktazę HMG-CoA [3], a prowadzącej do powstania mewalonianu. I właśnie statyny wykazują strukturalne podobieństwo do 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA i są kompetycyjnymi inhibitorami enzymu reduktazy



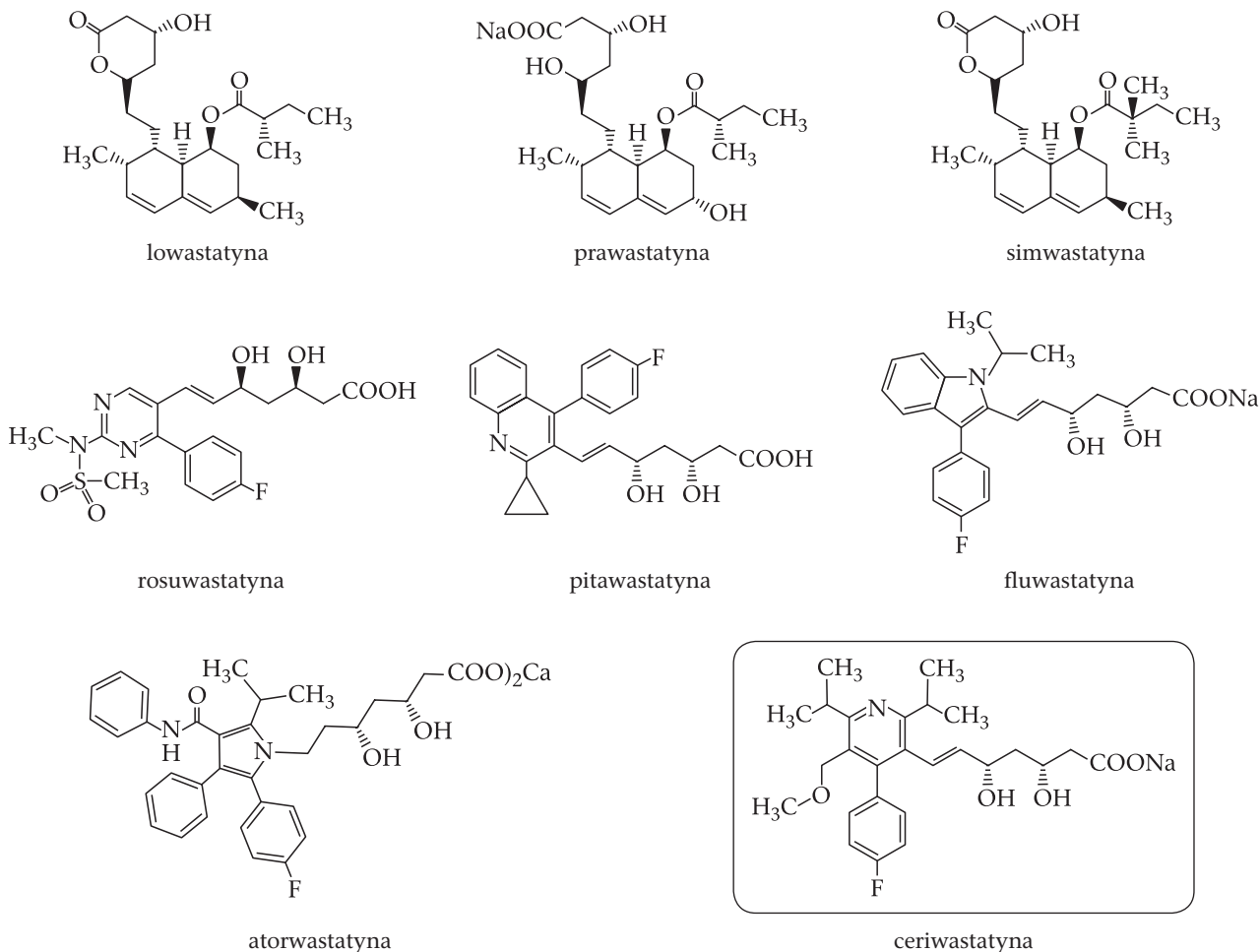
Rys. 2. Podobieństwo strukturalne HMG-CoA i statyn

HMG-CoA. Problem owego podobieństwa strukturalnego opisywał w roku 1992 sam odkrywca mewa-statyny, Akira Endo [4], ale to dopiero Istvan i Deisenhofer przedstawili na łamach *Science* [5] wyniki dokładnych badań strukturalnych sześciu modelowych statyn wraz z porównaniem ich budowy ze strukturą 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA (HMG-CoA). Przeprowadzili oni też

badania struktury samego enzymu reduktazy HMG-CoA oraz kompleksu molekularnego statyna-reduktaza HMG-CoA.

Z tych badań wynika, że badane statyny doskonale dopasowują się do miejsca aktywnego enzymu, zajmując miejsce naturalnemu substratowi, czyli HMG-CoA. Co istotne, układy pochodzenia naturalnego, takie jak simwastatyna, występują

w nieaktywnej postaci laktonowej, ale *in vivo* ulegają one enzymatycznej hydrolizie do aktywnej formy hydroksykwasy. Natomiast syntetyczna fluwastatyna występuje tylko w postaci aktywnej. Po szczegóły odsyłamy Czytelnika do owego artykułu, natomiast analiza wzorów strukturalnych statyn i 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA [5], przedstawiona na rysunku 2, pozwoli



Rys. 3. Statyny o znaczeniu terapeutycznym

wspomniane wyżej podobieństwo dostrzec.

Aktualnie na rynku dostępnych jest siedem statyn, z czego dwie są pochodzenia naturalnego (lowastatyna i prawastatyna), simwastatyna, która jest syntetyczną pochodną produktu fermentacji grzyba *Aspergillus terreus* i cztery statyny, które zostały zsyntezowane w laboratoriach (atorwastatyna, fluwastatyna, rosuwastatyna i pitawastatyna) [6] i są przedstawione na rysunku 3.

Te dwie ostatnie statyny są już „dziećmi” XXI wieku: rosuwastatyna wprowadzona została do leczenia przez firmę AstraZeneca w roku 2003, natomiast pitawastatyna zupełnie niedawno, bo w roku 2009. W latach 90-tych ubiegłego stulecia stosowana była jeszcze ceriwastatyna, ale ze względu na bardzo niebezpieczne efekty uboczne została wycofana w roku 2001.

No właśnie, owe efekty uboczne... Od początku wprowadzenia statyn na światowy rynek farmaceutyczny trwają dyskusje lekarzy i fizjologów, czy ich zażywanie jest bezpieczne, czy ratując pacjentów przed ryzykiem wystąpienia udaru mózgu czy zawału serca [7] nie wpędza się ich w inne, równie groźne choroby. Wśród możliwych schorzeń związanych z zażywaniem statyn wymienia się: miopatie, rabdomiolizę (czyli poważne uszkodzenie tkanki mięśniowej), uszkodzenia wątroby, a nawet nowotwory złośliwe. Zdania są podzielone i na przykład Silva et al. [8] twierdzą, że ryzyko efektów ubocznych jest niewielkie w świetle korzyści płynących z zażywania statyn. Podobnej natury wyniki uzyskano, badając wpływ statyn na rozwój nowotworów, nie znajdując powiązań pomiędzy ich zażywaniem a występowaniem nowotworów [9, 10]. Diametralnie inne zdanie wyrazili autorzy artykułu z roku 2007 [11]. Stwierdzili oni, że ryzyko wystąpienia podwyższonego poziomu enzymów wątrobowych oraz uszkodzeń mięśni jest związane za-

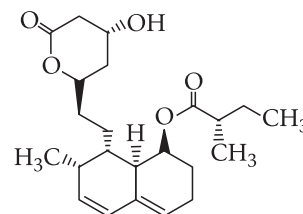
żywaniem statyn, natomiast znaczne obniżenie stężenia układu LDL-cholesterol, które jest skutkiem ich przyjmowania, zwiększa ryzyko wystąpienia nowotworów.

Wiadomym jest, że przyjmowanie inhibitorów aromatazy, czyli hormonalnych leków przeciwnowotworowych, np. anastrozolu, obarczone jest poważnym ryzykiem wystąpienia osteoporozy. Dlatego podczas terapii zaleca się pacjentom zażywanie bis-fosfonianów, które są znane z dobrej skuteczności leczenia osteoporozy, ale mogą powodować martwicę szczęki. W ostatnich latach pojawiły się artykuły przedstawiające wyniki badań [12–14], z których wynika, że statyny wpływają na zmniejszenie ryzyka złamań kości i mogą okazać się cennym „nabytkiem” w leczeniu osteoporozy. Owe artykuły przedstawiają jedynie pewien zestaw wyników i chociaż autorzy [13] podejmują temat mechanizmu działania statyn w tym zakresie, to konstatują, że nie znaleźli przekonującego wyjaśnienia.

Na zakończenie niniejszego artykułu chcielibyśmy opowiedzieć Czytelnikom o tym, jak statyny odkryto, bowiem ta historia jest nie mniej fascynująca niż samo ich działanie. Jest to ciąg wydarzeń o charakterze nie tylko naukowo-medycznym, ale i ekonomicznym, do tego stopnia, że dzieje statyn opowiedziane przez Simmonsa ukazały się na łamach prestiżowego magazynu *Fortune* [15] i to pod znamienym tytułem: „*The \$10 Billion Pill*”, co przetłumaczyć można jako „pastylka warta 10 miliardów dolarów”.

W roku 1971 japoński biochemik Akira Endo pracował w niewielkiej firmie farmaceutycznej Sankyo i dostał zadanie znalezienia leku obniżającego poziom cholesterolu. Wiedzano już wówczas, że cholesterol jest syntezowany w dużej ilości w wątrobie i że ważnym enzymem w procesie jego syntezy jest reduktaza HMG-CoA. Pomysł pojawił się dość szybko. Endo stwierdził, bardzo słusznie zresztą, że niektóre

mikroorganizmy mogą produkować inhibitory tego enzymu, aby bronić się przed innymi, ponieważ mewalonian jest prekursorem takich substancji jak ergosterol czy izoprenoidy. Pierwszą substancją, którą wyodrębnił Endo była mewastatyna (rys. 4), kryjąca się pod symbolem ML-236B, produkowana przez grzyby z gatunku *Penicillium citrinum*.



Rys. 4. Mewastatyna

Mniej więcej w tym samym czasie (w roku 1976) brytyjski zespół badawczy wyodrębnił ten sam związek z innego gatunku grzyba, a mianowicie z *Penicillium brevicompactum* i nazwał go „compactin” [16]. Jednak Brytyjczycy byli zainteresowani jedynie grzybobójczymi właściwościami nowego związku i zupełnie pominięli badania nad inhibicją reduktazy HMG-CoA.

Mewastatyna okazała się jednak bardzo toksyczna, powodowała bowiem nowotwory i poważne uszkodzenia mięśni, wobec czego nigdy nie trafiła na rynek. Natomiast sam pomysł zainteresował firmę Merck, której jeden z dyrektorów badawczych (P. Roy Vagelos) odwiedził kilkakrotnie Akirę Endo w Japonii. W roku 1978 w laboratoriach firmy Merck z grzybów *Aspergillus terreus* wyodrębniiono lowastatynę, która została wprowadzona na rynek w roku 1987 pod nazwą Mevacor®.

Lekarzom znany był już wówczas niekorzystny wpływ cholesterolu na układ naczyniowo-sercowy i wiedziano, że podwyższony poziom cholesterolu we krwi może być przyczyną schorzeń tego układu. Wiedziano też, że cholesterol jest głównym składnikiem złogów tworzących się w naczyniach. Stosowano wówczas nieskuteczne



leki, obciążone dodatkowo efektami ubocznymi, więc odkrycie statyn zostało dokonane we właściwym czasie i Merck mógł rozpocząć „finansowe” żniwa.

Jak pisał Simmons [15], aby sprzedawać statyny na szeroką skalę, należało przekonać opinię publiczną, że podwyższony poziom cholesterolu jest niebezpieczny, natomiast lekarzy – o tym, że statyny nie są szkodliwe. W wyniku tej kampanii społecznej ludzie zaczęli badać swój poziom cholesterolu i poznali różnicę pomiędzy „złym a „dobrym” cholesterolem. Wobec powyższego, inne firmy farmaceutyczne nie zasypiały gruszek w popiele i z tej przyczyny wprowadzona została na rynek prawastatyna (Pravachol®), produkowana w firmie Sankyo i Bristol-Myers Squibb. W kwietniu 1994 roku powstał program badawczy, sponsorowany przez firmę Merck, w ramach którego testowano simwastatynę, która okazała się bardzo skutecznym lekiem. Obniżała bowiem poziom cholesterolu u badanych pacjentów nawet o 35%.

No i stało się, każda ze stron osiągnęła swoją korzyść, Endo dostał dwie prestiżowe nagrody w 2006 roku (*Japan Prize*), a w 2008 roku – *Lasker-DeBakey Clinical Medical Research Award*. Merck zarobił na statynach ponad miliard dolarów w samym tylko roku 1995 [4]. Jeszcze bardziej spektakularny sukces

odniosła farmaceutyczna firma Pfizer, która, po wprowadzeniu atorwastatyny pod handlową nazwą Lipitor®, osiągnęła zysk ponad 12 miliardów dolarów w roku 2008 [15]. A czy cała historia przyniesie korzyść pacjentom? Czas pokaże...

dr hab. Jarosław Lewkowski, prof. nadzw. UŁ  
mgr Ewa Stronka-Lewkowska

#### Literatura:

- [1] Cichosz G., Czeczot H., *Cholesterol pokarmowy a zagrożenie miażdżycą*, Przegląd mleczarski, 2006, nr 12, 8–12
- [2] Stryer L., *Biochemia*, PWN, Warszawa 1997
- [3] Mayes P.A., Botham K.M., *Cholesterol Synthesis, Transport & Excretion*, Rozdział 26 w *Harper's Illustrated Biochemistry*, praca zbior. pod red. R.K. Murray, D.K. Grannery, P.A. Mayes, V.W. Rodwell, McGraw Hill Co, 2003, s. 219–224
- [4] Endo A., *The discovery and development of HMG-CoA reductase inhibitors*, J. Lipid Res., 1992, 33, 1569–1582
- [5] Istvan E.S., Deisenhofer J., *Structural Mechanism for Statin Inhibition of HMG-CoA Reductase*, Science, 2001, 292, 1160–1164
- [6] Gorczyca M., *Leki zmniejszające stężenie lipidów*, rozdział 5.6 w *Chemia Leków*, praca zbiorowa pod red. A. Zejca i M. Gorczycy, PZWL, Warszawa 2004
- [7] Furberg C.D., *Natural Statins and Stroke Risk*, Circulation, 1999, 99, 185–188
- [8] Silva M.A., Swanson A.C., Gandhi P.J., Tataronis G.R., *Statin-Related Adverse Events: A Meta-Analysis*, Clinical Therapeutics, 2006, 28, 26–35
- [9] Dale K.M., Coleman C.I., Henyan N.N., Kluger J., White C.M., *Statins and Cancer Risk. A Meta-analysis*, J. Am. Med. Assoc., 2006, 295, 74–80
- [10] Poynter J.N., Gruber S.B., Higgins P.D.R., Almog R., Bonner J.D., Rennert H.S., Low M., Greenon J.K., Rennert G., *Statins and the Risk of Colorectal Cancer*, N. Engl. J. Med., 2005, 352, 2184–2192
- [11] Alsheikh-Ali A.A., Maddukuri P.V., Han H., Karas R.H., *Effect of the Magnitude of Lipid Lowering on Risk of Elevated Liver Enzymes, Rhabdomyolysis, and Cancer*, J. Am. Coll. Cardiol., 2007, 50, 409–418
- [12] Rejnmark L., Vestergaard P., Mosekilde L., *Statin but not Non-Statins Lipid-Lowering Drugs Decrease Fracture Risk: A Nation-Wide Case-Control Study*, Calcif Tissue Int, 2006, 79, 27–36
- [13] Toh S., Hernandez-Diaz S., *Statins and fracture risk. A systematic review*, Pharmacoepidemiology and Drug Safety, 2007, 16, 627–640
- [14] Lehrs S., *Statin use to prevent aromatase inhibitor-induced fracture and cardiovascular complications*, Medical Hypotheses, 2007, 68, 1417
- [15] Simons J., *The \$10 Billion Pill*, Fortune, Jan. 20, 2003
- [16] Brown A.G., Smale T.C., King T.J., Hasenkamp R., Thompson R.H., *Crystal and Molecular Structure of Compactin, a New Antifungal Metabolite from Penicillium brevicompactum*, J. Chem. Soc. Perkin I, 1976, 1165–1170

# Struktura Salwarsanu 606

## – nowe odkrycie po 95 latach

Jarosław LEWKOWSKI, Ewa STRONKA-LEWKOWSKA

Kiedy sięgamy do większości dostępnych podręczników do chemii organicznej czy chemii leków, natrafiamy na historię odkrycia związku, który zrewolucjonizował medycynę i został uznany za pierwszy chemioterapeutyk przeciwbakteryjny. Chodzi oczywiście o salwarsan (1), którego inną nazwą jest arsefenamina (jej wzór chemiczny przedstawia rys. 1).

Ale czy ten wzór odzwierciedla rzeczywistą strukturę tego związku? Aby odpowiedzieć na to pyta-

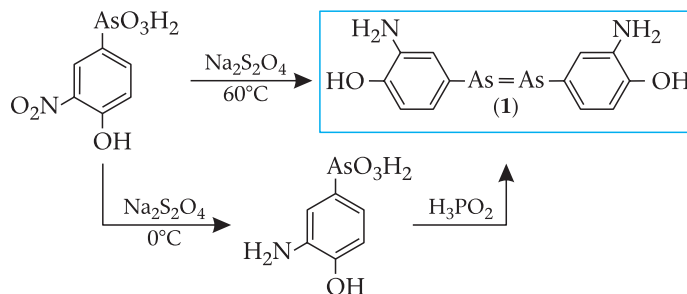
nie, cofniemy się do momentu jego odkrycia.

W początkach XX wieku współpracownik słynnego Roberta Kocha, nie mniej od niego znany Paul Ehrlich zainteresował się leczeniem nieuleczalnej i niemal społecznej podówczas choroby, jaką był syfilis, czyli kiła. Wiedziało już wtedy, że kiła wywoływana jest przez bakterie *Treponema pallidum*, czyli krętki blade, stąd Ehrlich znał swojego „przeciwnika”. Zorganizował interdyscyplinarny

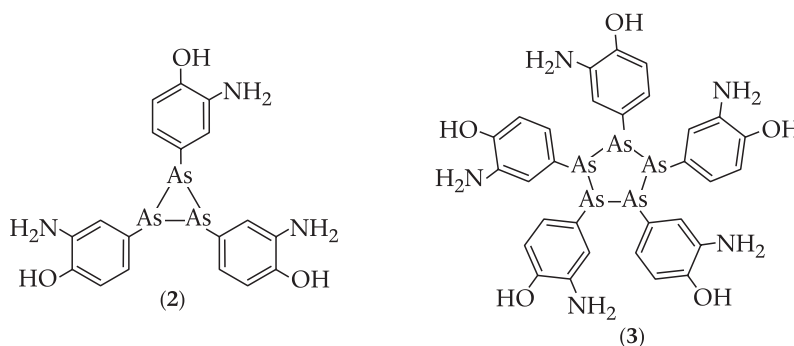
zespół, w którym znaleźli się, między innymi, chemik Alfred Bertheim oraz bakteriolog Sahachiro Hata i rozpoczął poszukiwania leku na tę niebezpieczną chorobę [1]. Sukces przyszedł u schyłku 1909 roku – związek opatrzony numerem 606, nazwany arsefenaminą, okazał się najbardziej skuteczny w testach przeprowadzonych na laboratoryjnych królikach. Arsefenaminę zastosowano w leczeniu już w 1910 roku, kiedy to niemiecka firma farmaceutyczna

Hoechst wprowadziła ją na rynek pod nazwą Salvarsan i królowała aż do późnych lat czterdziestych, kiedy to zastąpiła ją penicylina. Oczywiście nie był to lek doskonały, cechował się bowiem małą skutecznością u pacjentów w późnej fazie choroby, a podawanie go dożylnie było kłopotliwe. Uznany został jednak za pierwszy chemoterapeutyk w historii medycyny, a jego historia dała badaczom sygnał: testujcie znane związki chemiczne, syntezujcie nowe i sprawdzajcie je pod kątem zastosowań farmakologicznych!

Pomimo swego doniosłego miejsca w historii medycyny i farmacji, budowa chemiczna salwarsanu pozostawała przez lata niejasna. W laboratorium Ehrlicha syntezowano go poprzez redukcję kwasu 3-nitro-4-hydroksyarsonowego ditioninem (podsiarczynem) sodu w temperaturze około 60°C [2, 3]. Ta jednoczesna redukcja grupy nitrowej do aminowej i arsenu(V) do arsenu(III) prowadziła do produktu o empirycznym wzorze 3-H<sub>2</sub>N-4-HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>As · HCl · H<sub>2</sub>O. Ehrlich sądził, że skoro są znane układy zawierające grupę azową N=N, to odkryty przez niego związek może i powinien zawierać ugrupowanie As=As, a jego strukturę przedstawia wzór (1). W roku 1911 Ehrlich i Bertheim opatentowali metodę jego syntezy [3], ale ich metoda okazała się niezbyt skuteczna, ponieważ produkt końcowy zanieczyszczony był związkami siarki [2]. W tej sytuacji, w roku 1920 Christiansen przedstawił swoją propozycję [4]. Jego dwuetapowa metoda polegała na redukcji grupy nitrowej kwasu 3-nitro-4-hydroksyarsonowego podsiarczynem sodu w temperaturze 0°C, a otrzymany w ten sposób kwas 3-amino-4-hydroksyarsonowy poddany został redukcji arsenu(V) do arsenu(III) kwasem podfosforowym (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>), co prowadziło do otrzymania arsfenaminy [4]. (*Uwaga dla zainteresowanych: w artykule [2] na schemacie 7, za-*



Rys. 1. Synteza salwarsanu dwiema różnymi metodami



miast kwasu podfosforowego H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> widnieje kwas fosforowy H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.)

Struktura salwarsanu, taka jaką zaproponował Ehrlich ze swoim zespołem, została jednak później podważona. W 2005 r. Brian Nicholson i współpracownicy opublikowali na łamach prestiżowego czasopisma *Angewandte Chemie* [5] artykuł, w którym przedstawili wreszcie strukturę salwarsanu ustaloną za pomocą spektrometrii mas. Według tych badań, arsfenamina jest mieszaniną cyklicznych oligomerów, której głównymi składnikami są trimer 2 i pentamer 3. Autorzy nie stwierdzili natomiast obecności struktury, która była dotychczas uznawana za prawdziwą, czyli dimeru 1.

Czytelników zainteresowanych metodologią badań nad strukturą arsfenaminy odsyłam do oryginalnego artykułu Nicholsona i współpracowników [5], gdyż jest on nad wyraz ciekawy.

Przeglądając literaturę dotyczącą badań nad salwarsanem zauważyć można, iż dość mało wspomina się w niej o udziale Sahachiro Haty. Nie uszło to uwadze jego rodaków, wobec czego w japońskim czasopi-

śmie *Keio Journal of Medicine* ukazał się artykuł [6], w którym autorzy przedstawili subiektywną historię japońskiej medycyny, a rolę Haty w badaniach nad odkryciem salwarsanu uwypuklili bardzo wyraźnie. Powstała w ten sposób również całkiem ciekawa praca, którą polecam Czytelnikom zainteresowanym medycyną.

dr hab. Jarosław Lewkowski, prof. nadzw. Uł  
Katedra Chemii Organicznej  
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki  
mgr Ewa Stronka-Lewkowska  
Pracownia Dydaktyki Chemii,  
Zakład Fizykochemii Roztworów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

#### Literatura:

- [1] Yarnel A., *Top Pharmaceuticals: Salvarsan*, Chem. Eng. News, 2005, 83(25), 116
- [2] Gibaud S., Jaouen G., *Arsenic-Based Drugs: From Fowler's Solution to Modern Anticancer Chemotherapy*, Top Organomet. Chem., 2010, 32, 1–20
- [3] Ehrlich P., Bertheim A., *Derivatives of oxyarylarsonic acids and process of making same*, US Pat., 986148, 1911
- [4] Christiansen W.G., *Hypophosphorous acid preparation of arsfenamine. (3, 3-diamino-4,4-dihydroxy-arseno-benzene dihydrochloride)*, J. Am. Chem. Soc., 1920, 42, 2402–2405
- [5] Lloyd N.C., Morgan H.W., Nicholson B.K., Ronimus R.S., *The Composition of Ehrlich's Salvarsan: Resolution of a Century-Old Debate*, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 941–944 i literatura tam cytowana
- [6] Izumi Y., Isozumi K., *Modern Japanese medical history and the European influence*, Keio J. Med., 2001, 50(2), 91–99

# Chemia żywi, chroni i leczy – część II

Mariusz GALEK, Joanna ORTYL

**N**asze ciało pokryte jest niemal pozbawioną włosów skórą. Jest to tak oczywiste, że przechodzimy nad tym do porządku dziennego, nie zastanawiając się nad konsekwencjami tego faktu. Porównanie z dowolnym zwierzęciem lądowym z naszego otoczenia wykazuje w tej kwestii kolosalną różnicę. Dziwnym trafem jako jedyni jesteśmy praktycznie nadszy wśród futrzanych czy opierzonych „braci”. Bezpośrednią przyczyną takiego stanu rzeczy był proces ewolucji naszego mózgu.

Protoplastą gatunku *Homo* jest człowiek zręczny (łac. *Homo habilis*), który żył 2,5 – 1 mln lat temu na terenach Afryki Wschodniej. Mierzył około 130 cm, ważył do 50 kg, a pojemność jego mózgowca wynosiła 750 cm<sup>3</sup>. Kolejnym ogniwem ewolucyjnym był człowiek wyprostowany (łac. *Homo erectus*) o wzroście około 160 cm, wadze do 45 kg i pojemności mózgowca 1100 cm<sup>3</sup>. Na mniej więcej 190 tysięcy lat wstecz datuje się początek historii człowieka rozumnego (łac. *Homo sapiens*) o pojemności mózgowca dochodzącej do 1700 cm<sup>3</sup>. Wraz z rozwojem mózgu (zwiększaniem jego pojemności i wagi) człowiek przyswajał nowe umiejętności, efektywniej zdobywał pożywienie, używał rozmaitych narzędzi, w końcu okiełznał ogień i zaczął rozprzestrzeniać się poza obszar Afryki, gdzie klimat nie był już tak ciepły. Naturalną potrzebą była konieczność wytwarzania okryć wierzchnich, co w po-

łączeniu z ciepłem ogniska rozpoczęło powolny, lecz stały proces utraty włosów. Na większości powierzchni naszego ciała izolacyjna funkcja włosów po prostu przestała mieć uzasadnienie.

Można odnieść wrażenie, że niniejsza zmiana miała jedynie negatywne konsekwencje, utrudniające ekspansję człowieka na nowych terytoriach, a w wielu przypadkach ją uniemożliwiającą. Należy jednak zauważyć, że wraz z utratą owłosienia znacznie się podniósł poziom naszej higieny, człowiek wyzbył się wielu uciążliwych pasyży, a odsłonięta skóra (poprzez fotochemiczny proces) podnosiła poziom witaminy D<sub>3</sub>.

## Tkaniny

Ewolucja zdecydowała więc za nas i od pewnego momentu człowiek musiał mieć na względzie wymogi odzieżowe. Źródłem wszelkiego typu izolatorów termicznych była otaczająca ówczesnego człowieka przyroda. Nasi praprzodkowie nauczyli się wyrabiać ze skór upolowanych zwierząt okrycia chroniące przed chłodem i wilgocią, a wraz z dalszym rozwojem intelektualnym została przyswojona umiejętność wyplatania tkanin z naturalnie występujących włókien. Już 30 000 lat temu wykorzystywano w tym celu len, później bawełnę, konopie (o długości włókien do 2 m, fot. 1), jedwab (o długości do 1,6 km, fot. 2) oraz wełnę zwierząt (o długości do 40 cm). Taki stan rzeczy utrzymywał się od czasów kamienia łupanego aż do XIX wieku naszej ery. Stroje z tych dwóch epok odróżniał jedynie krój i ewentualne dodatki.

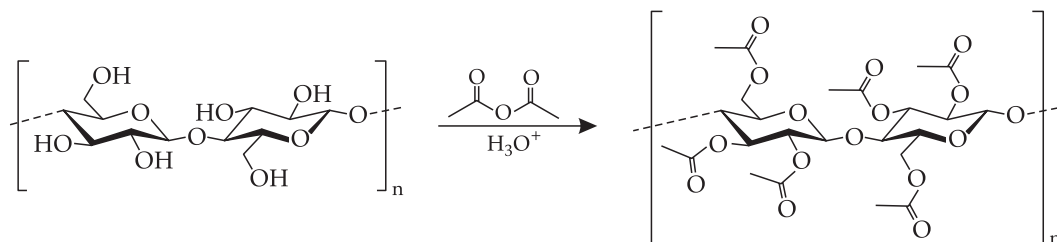


Fot. 1. Struktura włókien konopnych

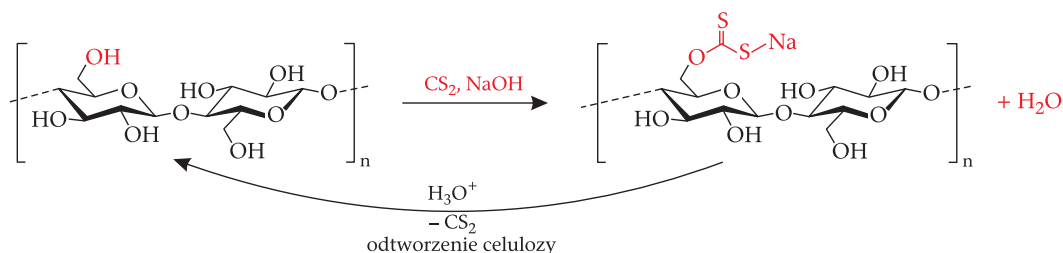


Fot. 2. Kokony jedwabników, z których pozyskiwany jest jedwab

Pierwszy odnotowany krok w kierunku „rewolucji tekstylnej” można przypisać Hilairemu Bernigaud de Chardonnetowi, francuskiemu chemikowi, który w 1884 roku otrzymał z nitrocelulozy, etanolu i eteru włókno sztucznego jedwabiu. Siedem lat później za jego sprawą powstała pierwsza fabryka produkująca to włókno na masową skalę. W międzyczasie opracowywano alternatywne włókna syntetyczne, gdyż nitroceluloza okazała się zbyt łatwopalna. Jedną



Rys. 1. Proces wyczerpującego acetylowania celulozy, prowadzący do otrzymania jednej z form sztucznego jedwabiu



Rys. 2. Proces koagulacji celulozy w metodzie wiskozowej (dla uproszczenia reakcję zaprezentowano tylko na jednej grupie hydroksylowej)

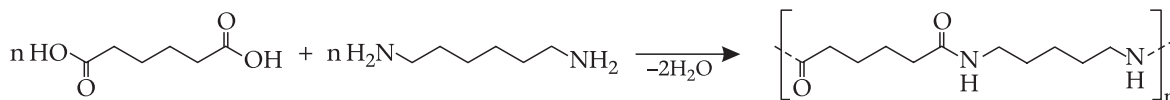
z odmian sztucznego jedwabiu była forma acetylowa (rys. 1) zamiast nitrowej (precyzyjnie ujmując – azotanowej, nitroceluloza tak naprawdę jest estrem kwasu azotowego(V), a nie nitrozwiązkiem). Produkcja tego włókna polegała na przeprowadzeniu grup hydroksylowych celulozy w grupy acetylowe, rozpuszczeniu tej formy w mieszaninie acetonu i etanolu, następnie wyciskaniu powstałego kremu przez niewielką dyszę do komory z gorącym powietrzem. Pod wpływem wysokiej temperatury rozpuszczalniki odparowują i powstaje cienka nitka, gotowa do zastosowania. Stosunek substratów użytych w procesie estryfikacji decyduje o ilości grup acetylowych, przypadających na jednostkę meru glukozy, tym samym możliwe jest wytwarzanie produktu o projektowanych właściwościach mechanicznych. I tak, dzięki niewielkim zmianom (rzędu kilku procent) w zawartości grup acetylowych możliwe jest wytwarzanie farb drukarskich (44–48%), twar-

dych tworzyw (52–54%), włókien (54,5%) oraz różnego typu przezroczystych folii (56–62%).

Inną istotną z aplikacyjnego punktu widzenia modyfikacją naturalnej celulozy jest proces wiskozowy. Polega on na działaniu na grupy hydroksylowe wodorotlenkiem sodu, a następnie dwusiarczkiem węgla (rys. 2). Tym sposobem powstaje półpłynna sól sodowa ksantogenianu celulozy, która kierowana jest do dysz przedniczych, gdzie u wyjścia reaguje z roztworem kwasu siarkowego(VI). Efektem tego działania jest rozpad ksantogenianu na wolne grupy hydroksylowe celulozy, dwusiarczki węgla i kation sodu, który tworzy w dalszym etapie siarczan(VI) sodu. Na pierwszy rzut oka z budową celulozy nic się nie stało, jednak odtworzenie grup hydroksylowych następuje w myśl procesu *koagulacji*, w którym pierwotna budowa biopolimeru zostaje przekształcona w większe agregaty, tworzące nieregularną, poskręcaną strukturę.

Powyżej przytoczone przykłady włókien należy określić jako półsyntetyczne, gdyż ich otrzymywanie opierało się na naturalnie występującej celulozie. Pierwszym w pełni sztucznie wytworzonym włóknom był *nylon*. W lutym 1935 roku w zakładach amerykańskiej firmy *DuPont Wallace Carothers* przeprowadził kondensację 1,6-diaminoheksanu z kwasem adypinowym, czego rezultatem było otrzymanie wysokotopliwego materiału, z którego sporządzano cienkie, a zarazem wytrzymałe nitki.

Pierwszym otrzymanym tego typu materiałem był *nylon 6-6* (rys. 3). W ciągu wielu lat powstała niezliczona liczba modyfikacji strukturalnych tego tworzywa w celu uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych, jednak już ich protoplasta, *nylon 6-6*, wywołał na świecie swego rodzaju euforię, szczególnie wśród kobiet. Kiedy w 1940 roku w USA rozpoczęto produkcję pończoch wykonanych z nylonu, kobiety ustawiły się w nieprawdopodob-



Rys. 3. Synteza *nylonu 6-6* (6 atomów węgla od kwasu adypinowego i 6 od diaminy)

nie długich kolejkach do sklepów. Był to jednak przełom nie tylko dla kobiet, lecz także dla firmy DuPont, która, uzyskując ogromny dochód ze sprzedaży pończoch, inwestowała w nowe technologie i materiały, czego rezultatem było wytworzenie takich polimerów, jak *teflon*, *spandex* (lycra, elastan) czy *kevlar* (fot. 4).

Ten ostatni w 1965 roku został otrzymany w zespole badawczym kierowanym przez Stephanie Kwolek, amerykańską chemiczkę polskiego pochodzenia. *Kevlar* (lub *kevlar*), z uwagi na swoją ciekłokrystaliczną budowę (uzyskaną w specjalnym procesie wyciągania włókien ze stopionego polimeru), odznacza się rewolucyjnymi właściwościami mechanicznymi. Stosowany jest w kamizelkach kuloodpornych, odzieży do sportów ekstremalnych, kaskach i całej rzeszy pozostałych produktów, których zastosowanie nie ma bezpośredniego związku z ochroną człowieka. Z chemicznego punktu widzenia należy do tej samej grupy co *nylon*, jest poliamidem, jednak jego synteza odznacza się dużo większą złożonością, pomimo prostego schematu reakcji (rys. 4). Od czasu wprowadzenia do produkcji *kevlaru* minęło niemal pół wieku, a w tym czasie powstało wiele konkurencyjnych produktów, odznaczających się niejednokrotnie lepszymi właściwościami (m. in. *Vectran*, *Zylon*).

Ponadto przemysł tekstylny raz po raz oferuje rewelacyjne materiały typu „sztucznej wełny”, produkty odporne na działanie czynników atmosferycznych, ułatwiające oddychanie skóry przy usuwaniu



Fot. 3. Reklama nylonu z 1948 roku (fot. DuPont)



Fot. 4. Włókna kevlaru – syntetycznego polimeru

nadmiaru potu. Przykładem takiego materiału jest *Gore-Tex* firmy W.L. Gore & Associates, służący do produkcji odzieży, w którą można ubrać się „od stóp do głów”. Należy tutaj nadmienić, że ten materiał zawdzięcza swoje właściwości specjalnej warstwie porowatego teflonu.

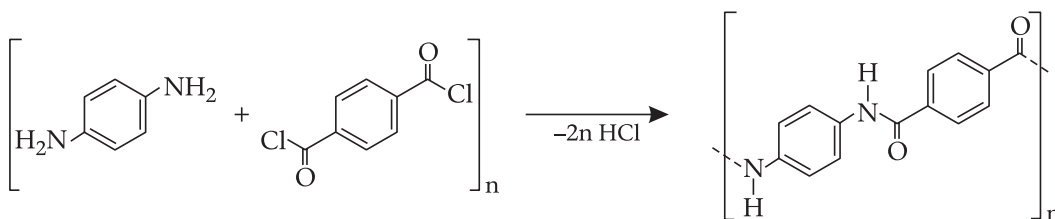
Pomimo wielu dekad prac nad nowymi tekstyliami ludzie mimo wszystko preferują materiały naturalne: bawełniane, wełniane czy

skórzane. Ukuło się nawet humorystyczne powiedzenie, że „jakby *Gore-Tex* był lepszy od wełny, to owce chodziłyby w *Gore-Texie*”. Nowe tkaniny to tak naprawdę wierzchołek góry lodowej wszystkich zastosowań wymienionych wyżej materiałów. Od lat 40. XX wieku z *nylonu* wytwarza się, np. spadochrony czy duże balony, z *kevlaru* buduje się membrany głosińników, jachty i całą gamę innych produktów, których część mamy w codziennym użyciu, tylko często nie zdajemy sobie z tego sprawy.

## Ochrona domu

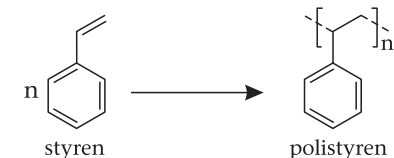
Podobnie jak miało to miejsce w przypadku odzieży, konstrukcje naszych schronień niewiele zmieniły się od czasów starożytnych. Wykorzystywano wtedy podobne materiały, jak cegłę, kamień, drzewo i szkło. Doskonale wiemy, że są one nadal szeroko stosowane, jednak chemia, jak zawsze, oferuje nam pewną alternatywę.

Nawiązując do poprzedniego podrozdziału warto wspomnieć o tworzywach sztucznych, które znalazły zastosowanie w konstrukcjach budynków. Podstawową funkcją naszych domów jest ochrona przed czynnikami atmosferycznymi. Jeszcze kilkanaście, może dwadzieścia lat temu ocieplanie budynków zdarzało się dość rzadko. Ceny węgla, gazu i energii elektrycznej były wtedy nieporównywalnie niższe od dzisiejszych, zatem niewielu z nas przejmowało się stratami ciepłymi domów i budynków użyteczności publicznej. Wraz ze wzrostem tych cen na elewacjach budynków zaczęły



Rys. 4. Synteza kevlaru

pojawiać się ocieplające warstwy styropianu – spienionej postaci polistyrenu, który po raz pierwszy otrzymany został na przełomie lat 30. i 40. XX wieku przez szwedzkiego wynalazcę Carla Georga Muntersa (rys. 5). Proces wytwarzania styropianu polega na połączeniu spolimeryzowanego styrenu z niskowrzącą cieczą (np. pentanem) w formie drobnego granulatu, a następnie potraktowaniu go parą wodną. Wysoka temperatura powoduje gwałtowne odparowanie pentanu, czego rezultatem jest porowata struktura pozlepianych ze sobą kuleczek.



Rys. 5. Polimeryzacja styrenu

Styropian jest stosowany jako materiał ocieplający oczywiście dlatego, że charakteryzuje się niewielką przewodnością cieplną. Wykorzystywany był też w izolowaniu maszyn chłodniczych, z których jednak wyparty został przez droższe w produkcji, ale o lepszych właściwościach termicznych *pianki poliuretanowe* (rys. 6).

Proces wytwarzania niniejszych pianek jest bardziej skomplikowany od procesu polimeryzacji sty-

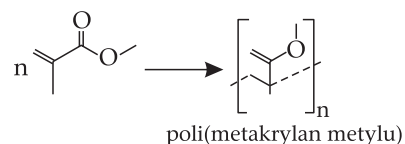
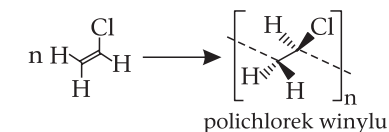


Fot. 5. Spodnie wykonane z polichlorku winylu (PCW)



Fot. 6. Rekwizyt szkolny – ampulka bromu zatopiona w bloku z pleksiglasu

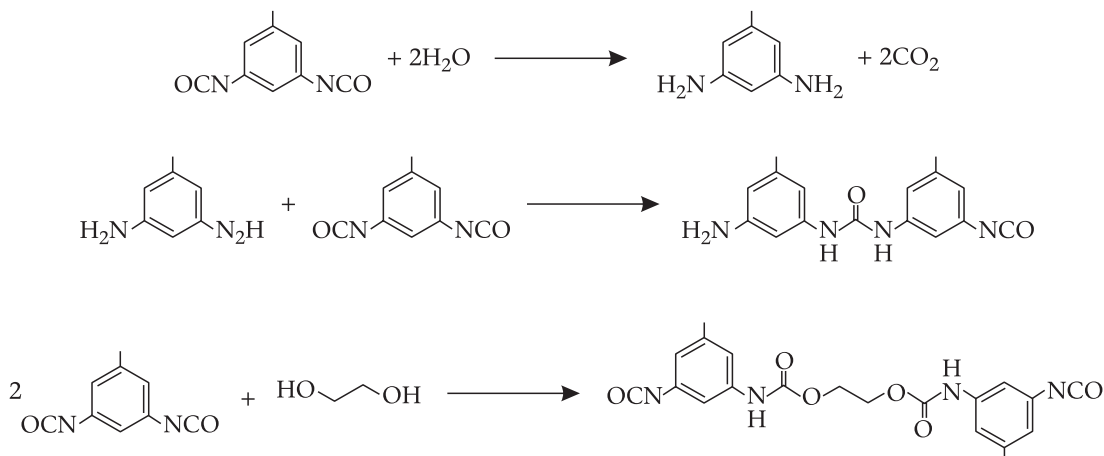
renu. Mianowicie w pierwszym kroku izocyjanian reaguje z wodą, wytwarzając aminę i dwutlenek węgla, a następnie amina reaguje z kolejną cząsteczką izocyjanianu, tworząc ugrupowania moczniko-



Rys. 7. Materiały składające się na „okna plastikowe”.

we. Kolejnym składnikiem kompozycji są poliole (na rys. 6 jest to glikol etylenowy), które reagując z grupami izocyjanianowymi tworzą połączenia uretanowe. Pierwsze dwa etapy mogą wydawać się zbędne, lecz to wydzielający się dwutlenek węgla powoduje spienienie się kompozycji i w efekcie otrzymuje się materiał o doskonałych właściwościach izolacyjnych. Poprzez ustalanie stosunków wagowych pomiędzy wszystkimi składnikami kompozycji uzyskuje się różnorodne materiały wykorzystywane nie tylko w izolowaniu termicznym, lecz także w produkcji pianek do amortyzowania zderzeń, gąbek tapicerskich i kąpielowych, rozmaitych kitów, klejów czy spoiw.

Innym elementem ochrony termicznej, jak i akustycznej naszych domów są okna. Obecnie dużą popularnością cieszą się tanie okna wykonane z tworzyw sztucznych. Z reguły ramy wykonane są z *polichlorku winylu* (skrót: PCW lub



Rys. 6. Otrzymywanie pianki poliuretanowej

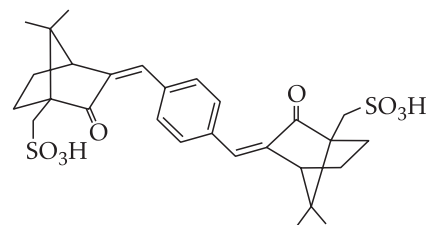
z j. ang. PVC), a szyby z pleksiglasu, czyli poli(metakrylanu metylu). Oba materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami izolacyjnymi, są tańsze od tradycyjnych materiałów (drewno i szkło) oraz zapewniają lepszą ochronę akustyczną, gdyż są stosunkowo elastyczne i trudno wpadają w drgania. Dodatkowo są łatwe do obróbki zarówno termicznej, jak i mechanicznej.

## Ochrona w pracy

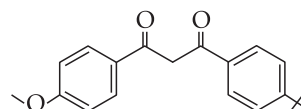
Idąc do pracy często opuszczamy bezpieczne otoczenie i wchodzimy w nieco bardziej wymagające środowisko. Nieodzownym elementem pracy w laboratorium są rękawice, okulary i fartuch. Rękawice najczęściej wykonane są z lateksu lub sztucznego kauczuku akrylonitrylo-butadienowego, okulary to wspomniany wcześniej poli(metakrylan metylu), a fartuch to czysta bawełna lub jej kompozycja z materiałami sztucznymi. Tak wyposażeni możemy bezpiecznie przeprowadzić syntezę niemal każdego związku, jednak nie wszyscy pracują w laboratorium. Ludzie innych profesji narażeni są na zupełnie odmienne czynniki zagrażające zdrowiu i życiu. Jednym z tych czynników jest hałas. Szczególnie w różnego typu halach produkcyjnych hałas wytwarzany przez pracujące maszyny przekracza dopuszczalne normy i pracownicy zobligowani są do noszenia tzw. stoperów – miękkich, elastycznych koreczków wytworzonych z pianki poliuretanowej. Odizolowanie akustyczne całej hali polega na wyłożeniu jej ekranami pochłaniającymi wytworzonymi z różnego typu pianek lub gąbek.

Z kolei hałaśliwe autostrady odgradza się od osiedli mieszkalnych przezroczystymi taflami poli(metakrylanu metylu). Innym wszechobecnym zagrożeniem jest prąd elektryczny. Elektrycy wykorzystują w pracy rękawice ochronne oraz różnego typu narzędzia pokryte odpowiednio grubą warstwą tworzywa sztucznego. Poza tym wszelkie urządzenia elektryczne w naszym otoczeniu izolowane są odpowiednimi materiałami, których opis znalazł się już w niniejszym artykule. Na tym przykładzie można zaobserwować, że zmieniając jedynie kształt danego polimeru uzyskujemy zupełnie inną jego funkcję. Dla przykładu można zaobserwować, że kalosze zrobione są z PCW, z tego samego materiału, co stosowane w medycynie dreny, cewniki i strzykawkę.

Ostatnim, nieco bardziej obszernym zagadnieniem jest ochrona przed promieniowaniem ultrafioletowym. Promieniowanie to, z uwagi na swoją wysoką energię, wykorzystywane jest w wielu procesach fotochemicznych (patrz: „Fotopolimeryzacja w jamie ustnej...” Chemia w Szkole, nr 3/2009; „Fotolitografia – rzeźbienie światłem” Chemia w Szkole, nr 1/2010). Światło ultrafioletowe szczególnie negatywnie działa na oczy, więc bezwzględnym wymogiem bezpieczeństwa jest korzystanie z odpowiednich okularów. Najczęściej warstwę odbijającą promieniowanie UV naparowuje się na soczewki w warunkach wysokiej próżni. Z kolei ochronę całego ciała przed UV zapewniają kremy zawierające głównie tlenek tytanu (IV) lub zaawansowane organiczne filtry, takie jak *Mexoryl SX* firmy L’Oreal.



mexoryl SX



parsol

Rys. 8. Organiczne filtry UV

## Podsumowanie

W tym artykule, jak i w poprzedniej części, pokazaliśmy zwięźle różnorodność nowoczesnych materiałów i ich zastosowań w codziennym życiu współczesnego człowieka, ukazując zarazem chemię jako niedocenianą, często niezauważaną przez społeczeństwo dziedzinę nauki.

W części trzeciej tego krótkiego cyklu artykułów zostanie omówiony proces projektowania nowych leków, badania *in vitro* oraz *in vivo* oraz cele współczesnej chemii medycznej. Już teraz zapraszamy do lektury, która z pewnością będzie odpowiednią przeciwwagą do poprzedniego, pesymistycznego akapitu.

dr Mariusz Galek

Selvita S.A w Krakowie

dr inż. Joanna Ortyl

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

## Literatura:

- [1] Boryniec A., *Włókna sztuczne*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1956
- [2] Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Boca Raton, CRC Press, 2005
- [3] Szezyngier W., *Tworzywa sztuczne*, Wydawnictwo Fosze, Rzeszów 1999

**ZNAJDŹ NAS NA FACEBOOKU!**  
<http://www.facebook.com.ChemiaWSzkole>

# Chrom i jego związki na różnych stopniach utlenienia

Poziom kształcenia: liceum ogólnokształcące, zakres rozszerzony

Kamil KAZNOWSKI

**S**pośród pierwiastków chemicznych bloku *d*, którym poświęca się wiele miejsca w podstawie programowej w zakresie rozszerzonym i w standardach maturalnych, należy wyróżnić chrom. Obok manganu jest to jeden z tych pierwiastków, które sprawiają uczniom najczęściej problemów z przyswojeniem informacji, dlatego bardzo ważne jest umiejętne zaplanowanie lekcji dotyczących chromu i ich właściwe przeprowadzenie, z wykorzystaniem licznych eksperymentów chemicznych. W przypadku pierwiastków z bloku *d* bardzo wygodne jest uporządkowanie materiału poprzez omawianie ich właściwości na kolejnych stopniach utlenienia pierwiastka.

Na zrealizowanie przedstawionych poniżej treści programowych przewiduje się trzy jednostki lekcyjne.

Chrom jest najczęściej pierwszym pierwiastkiem z bloku *d*, który zostaje omówiony na zajęciach chemii, dlatego lekcję wprowadzającą należy rozpocząć od przypomnienia struktury elektronowej pierwiastków współtworzących blok *d* i omówienia informacji charakteryzujących tę grupę pierwiastków (występowanie w stanie wolnym wielu spośród metali prze-

ściowych, liczne izotopy stabilne i promieniotwórcze, wykazywane przez większość tych pierwiastków, duże gęstości, wysokie temperatury wrzenia i topnienia oraz liczne barwy). Następnie, przechodząc do właściwej już części zajęć, należy pokazać uczniom metaliczny chrom - slajd lub odczynnik, jeżeli takim dysponujemy w pracowni chemicznej (fot. 1), minerały tworzone przez chrom – chromit (fot. 2) i krokoit (fot. 3) i przypomnieć podstawowe informacje dotyczące struktury elektronowej atomu z uwzględnieniem promocji elektronu z orbitalu  $4s$  na  $3d$ :



Uczniowie powinni samodzielnie przewidzieć na podstawie konfiguracji elektronowej najwyższy stopień utlenienia, jaki może przyjmować chrom w związkach chemicznych (VI). Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że chrom może przyjmować również pośrednie, dodatnie stopnie utlenienia ze szczególnym uwzględnieniem stopnia II i III. Stopień utlenienia pierwiastka ma ścisły wpływ na właściwości chemiczne prostych związków chemicznych tworzonych przez pierwiastki bloku *d*, w tym również chrom i należy zaznaczyć, że tlenek i wodorotlenek tworzony przez chrom(II) wykazuje wyraźne właściwości zasa-



Fot. 1. Metaliczny chrom



Fot. 2. Chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$



Fot. 3. Krokoit  $[\text{PbCrO}_4$  – chromian(VI) ołowiu(II)]



dowe (oba reagują z kwasami), tlenek i wodorotlenek chromu(III) charakteryzują się amfoterycznością (oba reagują z kwasami i zasadami, brak reakcji z wodą), natomiast tlenek chromu(VI) jest wyraźnie kwasowy i reaguje z zasadami tworząc sole, w których chrom(VI) wchodzi w skład anionów.

Metaliczny chrom nie należy do szczególnie reaktywnych metali. Nie reaguje z fluorowcami, a w roztworach kwasów utleniających ( $\text{HNO}_3$ , stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pasywnuje się – pokrywa się szczelną warstwą własnego tlenku.

Chrom spalany w tlenie tworzy zielony tlenek chromu(III):

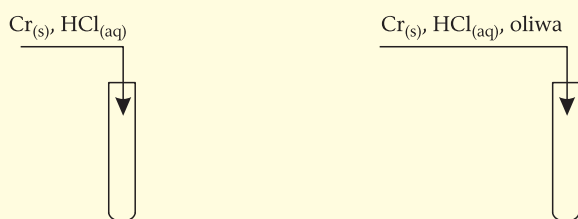


Przedstawione poniżej doświadczenia w całości mogą być wykonywane przez uczniów, pracujących w 2–3 osobowych grupach. Ilości odczynników w treści eksperymentów zostały dopasowane do jednej grupy uczniowskiej.

### Doświadczenie 1.

#### Roztworzenie metalicznego chromu w wodnym roztworze kwasu solnego bez i przy dostępie tlenu z powietrza

Do dwóch probówek wprowadzamy po około  $10\text{ cm}^3$  5% wodnego roztworu kwasu solnego. Do jednej z probówek wprowadzamy dodatkowo niewielką ilość oliwy, tak aby odciąć dostęp powietrza od roztworu. Do obu naczyń wprowadzamy niewielki kawałek metalicznego chromu i obserwujemy zmiany.



W obu probówkach wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz, który łatwo można zidentyfikować przy pomocy płonącego łuczywa (charakterystyczne szczeknięcie, które zapewne uczniowie już dobrze znają, potwierdzi obecność wodoru). Kolory obu roztworów są jednak nieco inne. W probówce, w której mieszanina reakcyjna odcięta została od dostępu powietrza roztwór zabarwia się na kolor błękitny. W drugim naczyniu roztwór przyjmuje barwę brudno-niebieską z widoczną fioletową poświatą. Powstały sole chromu na różnych stopniach utlenienia. Należy zwrócić uwagę, że tlen jest gazem, który rozpuszcza

się w niewielkim stopniu w wodzie, zatem w probówce z oliwą dochodzi częściowo do utlenienia chromu do III stopnia utlenienia, stąd też najlepiej zastosować nadmiarową ilość chromu w eksperymencie w stosunku do tlenu zawartego w roztworze wodnym. Zapisujemy przebieg reakcji i wykonujemy jonowy bilans elektronowy dla reakcji, w której powstaje sól chromu na wyższym stopniu utlenienia.

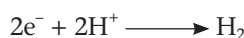
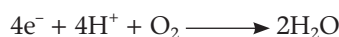
- Bez dostępu powietrza:



- Z dostępem powietrza:



Bilans elektronowy:



Uczniowie powinni samodzielnie wyciągnąć wniosek, który stopień utlenienia chromu jest trwalszy w roztworze wodnym, zawierającym rozpuszczony tlen.

Jony chromu(II) są nietrwałe w roztworze wodnym i powoli redukują wodę z wydzieleniem wodoru, samemu utleniając się do Cr(III). Warto zwrócić uwagę uczniów na ten fakt.

Do reakcji prowadzącej do otrzymania soli chromu(III) należy wielokrotnie powracać w dalszym toku nauki, ponieważ jej zapis jest trudniejszy od reakcji, do których uczeń był dotychczas przyzwyczajony.

Z uwagi na brak możliwości wykonania odpowiednich eksperymentów w warunkach szkolnych, właściwości zasadowe tlenku chromu(II) i wodorotlenku chromu(II) potwierdzamy, zapisując odpowiednie równania reakcji z mocnymi kwasami:



Tę część zajęć podsumowujemy potwierdzeniem informacji o większej trwałości III stopnia utlenienia chromu oraz barwach związków chromu(II) [błękitny] i chromu(III) [szaro-fioletowy] w roztworach wodnych.

Warto też zwrócić uwagę na różne zabarwienia roztworów zawierających sole chromu(III), co też często budzi frustracje u uczniów korzystających z różnych publikacji dostępnych na polskim rynku wydawniczym. Chlorek chromu(III) może przyjmować trzy różne barwy w zależności od składu kompleksowego kationu chromu(III), który tworzy się w roztworze:



Fot. 4. Przykładowa sól chromu(III): węgiel chromu(III)

ciemnozieloną, jasnozieloną i szaro-fioletową. Bezwodny, stały chlorek chromu(III) jest natomiast czerwono-fioletowy. Zagadnienie dokładnie omówione zostało w podręczniku chemii nieorganicznej Adama Bielańskiego [3].

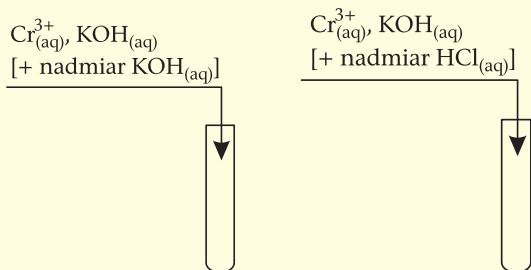
Przechodząc do kolejnej części zajęć, w której uczniowie będą badać właściwości związków chromu(III), należy pozwolić im samodzielnie przygotować wodne roztwory soli chromu(III), na których opierać się będą kolejne eksperymenty. Szkolne pracownie chemiczne z reguły dysponują azotanem(V) chromu(III), którego niebiesko-fioletowe kryształy łatwo rozpuszczają się w wodzie destylowanej. Wykonując kolejne eksperymenty można przedstawić uczniom zdjęcia pokazujące barwy innych związków chromu (fot. 4).

### Doświadczenie 2.

#### Badanie właściwości chemicznych wodorotlenku chromu(III)

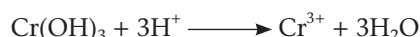
W zlewce o pojemności 50 cm<sup>3</sup> umieścić 20 cm<sup>3</sup> wody i 0,20 g odważonego azotanu(V) chromu(III) lub innej soli chromu(III), którą dysponujemy. Tak otrzymany wodny roztwór należy wprowadzić do dwóch probówek (po około 5 cm<sup>3</sup> do każdej z nich). Następnie do każdego z naczyń wprowadzamy powoli, kroplami 20% wodny roztwór wodorotlenku potasu i obserwujemy zmiany. Wytrąca się delikatny, koloidalny osad wodorotlenku chromu(III). Uczniowie zapisują obserwacje, a następnie do pierwszej probówki wprowadzają nadmiar roztworu zasady, a do drugiej nadmiar 10% wodnego roztworu kwasu solnego. Zawartości probówek mieszają i obserwują zmiany.

Osad roztworzył się w obu naczyniach w temperaturze pokojowej.

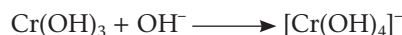
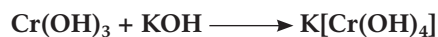


Uczniowie mieli już zapewne wcześniej do czynienia z pojęciem amfoteryczności w ramach kursu chemii nieorganicznej i omawiania właściwości chemicznych pierwiastków z bloku *p*, w którym znajduje się glin, dlatego wnioski z eksperymentu (doświadczenie 2) powinny być łatwe do wyciągnięcia przez nich samych. Wodorotlenek chromu(III) ma właściwości amfoteryczne. Należy zapisać reakcje chemiczne prowadzące do powstania odpowiednich soli i związków kompleksowych, w których chrom przyjmuje liczbę koordynacyjną wynoszącą 4 lub 6.

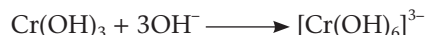
- Reakcja z kwasem prowadząca do otrzymania chloru chromu(III):



- Reakcja z zasadą prowadząca do otrzymania tetrahydroksochromianu(III) potasu:



- Reakcja z zasadą prowadząca do otrzymania heksahydroksochromianu(III) potasu:



Możemy w tym miejscu również przypomnieć, że amfoteryczny wodorotlenek, który w reakcji z zasadą zachowuje się jak kwas, można przedstawić umownie jako:



Zatem reakcje termicznego odwodnienia związków kompleksowych chromu(III) prowadzą do otrzymania odpowiednich bezwodnych soli:



W tym miejscu należy koniecznie zaznaczyć, że zielono zabarwiony tlenek chromu(III) również wykazuje właściwości amfoteryczne (fot. 5) i należy poprosić uczniów o zapisanie odpowiednich reakcji chemicznych w ramach pracy domowej (w notacji cząsteczkowej i jonowej skróconej):

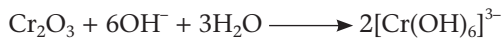
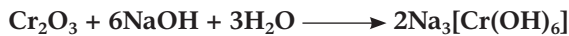
- Reakcja z kwasem prowadząca do otrzymania siarczynu(VI) chromu(III):



- Reakcja z zasadą prowadząca do otrzymania tetrahydroksochromianu(III) sodu:



- Reakcja z zasadą prowadząca do otrzymania heksahydroksochromianu(III) sodu:



Kolejnym etapem zajęć jest zapoznanie uczniów ze związkami chromu na VI stopniu utlenienia: tlenkiem chromu(VI), który wykazuje właściwości kwasowe oraz związkami o charakterze soli, zawierającymi w anionach chrom(VI), które wykazują silne właściwości utleniające w roztworach wodnych o odczynie kwasowym.

Zajęcia rozpoczynamy od pokazania uczniom stałego dichromianu(VI) potasu, który charakteryzuje się wyraźnym pomarańczowym kolorem (fot. 6). Przystępujemy do części eksperymentalnej zajęć.



Fot. 5. Tlenek chromu(III)



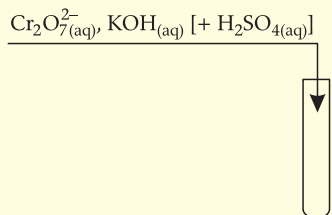
Fot. 6. Dichromian(VI) potasu



Fot. 7. Chromian(VI) potasu

### Doświadczenie 3. Zależna od pH równowaga w wodnym roztworze chromianów(VI)

Do probówki należy wprowadzić 0,1 g stałego dichromianu(VI) potasu oraz 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zawartość naczynia dokładnie wymieszać, a następnie wprowadzać po kropli 10% wodny roztwór zasady potasowej. Obserwujemy zachodzące zmiany. Kolejno przystępujemy do zakwaszenia zawartości probówki 10% wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI). Ponownie obserwujemy zachodzące zmiany.



Uczniowie dostrzegają zmiany kolorystyczne. Po zalkalizowaniu pomarańczowego wodnego roztworu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> roztwór przyjął żółte zabarwienie, pochodzące od chromianu(VI) potasu (fot. 7):



Po zakwaszeniu roztworu kolor mieszaniny reakcyjnej ponownie stał się pomarańczowy, ponieważ K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ponownie przekształcił się w dichromian(VI) potasu:

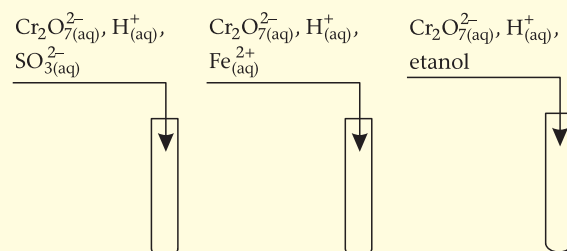


Pomiędzy obiema formami chromianowymi(VI) ustala się stan równowagi chemicznej. Położenie tej równowagi może być przesuwane poprzez zmianę odczynu wodnego roztworu.

### Doświadczenie 4.

#### Właściwości utleniające dichromianu(VI) potasu

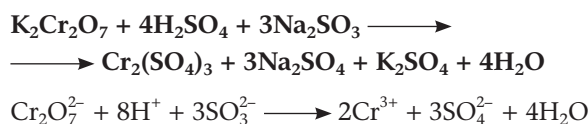
W zlewce o pojemności 50 cm<sup>3</sup> przygotowujemy roztwór dichromianu(VI) potasu przez rozpuszczenie 1 g tej soli w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór przenosimy do trzech probówek (po około 5 cm<sup>3</sup> w każdym naczyniu). Kolejno każdy z roztworów zakwaszamy, wprowadzając po 2 cm<sup>3</sup> 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) do każdej z probówek. Do tak przygotowanych roztworów wprowadzamy: (A) świeżo przygotowany wodny roztwór siarczanu(IV) sodu, (B) świeżo przygotowany wodny roztwór siarczanu(VI) żelaza(II), (C) etanol.



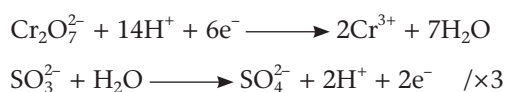
Obserwujemy zachodzące zmiany. W każdej z trzech probówek obserwujemy zmianę zabarwienia roztworu z pomarańczowej na szarozieloną.

Pomagamy uczniom wyciągnąć wnioski, informując, że jony dichromianowe(VI) w środowisku kwaśnym wykazują silne właściwości utleniające i redukują się do jonów chromu(III). Każda z trzech dodanych do roztworu substancji uległa natomiast reakcji utlenienia.

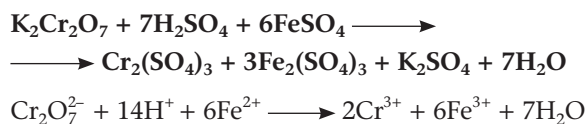
• Probówka 1:



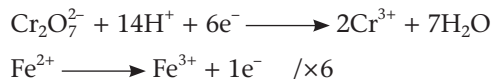
Bilans elektronowy:



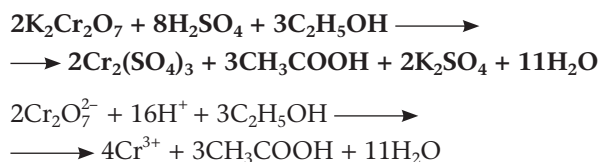
• Probówka 2:



Bilans elektronowy:



• Probówka 3:



Bilans elektronowy:

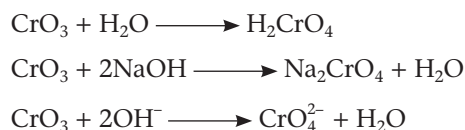


Reakcja przeprowadzona w probówce trzeciej nie powinna być zbyt trudna do zapisania przez uczniów. Wykonanie bilansu elektronowego nie wymaga wprowadzenia umiejętności wyznaczania stopni utlenienia atomów węgla w związkach organicznych, jeżeli wykonujemy bilans elektronowy, opierając się na bilansie mas i bilansie ładunku reagentów reakcji.

Tlenek chromu(VI), podobnie jak wcześniej wspomniany tlenek chromu(II), nie jest standardowym odczynnikiem, który można spotkać w przeciętnej pracowni chemicznej (fot. 8), dlatego potwierdzenie jego kwasowych właściwości należy oprzeć na teoretycznym zapisie równań reakcji chemicznych:



Fot. 8. Tlenek chromu(VI)



### Doświadczenie 5.

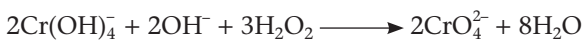
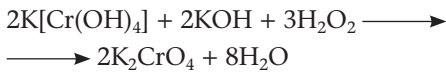
#### Odwracalna reakcja utleniania związków chromu(III) do związków chromu(VI)

Do eksperymentu należy wykorzystać pozostałą część wodnego roztworu soli chromu(III) [np. azotanu(V) chromu(III)], którą uczniowie przygotowali do wykonania doświadczenia nr 2. Należy przelać wodny roztwór soli do probówki, dodać około 5 cm<sup>3</sup> 10% wodnego roztworu zasady potasowej i do tak przygotowanego roztworu dodawać kroplami nadmiarową ilość perhydrolu (30% wodny roztwór nadtlenku wodoru). Obserwujemy zmiany zachodzące w roztworze. Następnie zakwaszamy otrzymany roztwór niewielką ilością 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) i ponownie obserwujemy zmiany.

W dotychczasowym kursie chemii uczniowie mieli już zapewne niejednokrotnie możliwość samodzielnie wykonywania eksperymentów z użyciem roztworów kwasów i zasad, zatem przepisy BHP, o których nie wspominam w tym artykule, są im dobrze znane. Trzeba jednak pamiętać, że przed wykonaniem tego eksperymentu należy zwrócić uwagę uczniów na szczególną ostrożność, jaką należy zachować przy pracy ze stężonym roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Niedopuszczalne jest wykonywanie eksperymentu bez rękawiczek (nie należy w ogóle pozwalać uczniom pracować bez lateksowych rękawiczek ochronnych z jakimkolwiek z odczynników)!

W trakcie wykonywania eksperymentu zauważalna jest zmiana zabarwienia roztworu na wyraźnie żółtą. Związki chromu(VI), które powstają w środowisku zasadowym mają kolor żółty, pochodzący od jonu chromianowego(VI).

Zapisujemy przebieg reakcji w notacji cząsteczkowej i jonowej skróconej oraz wykonujemy jonowy bilans elektronowy, który może okazać się stosunkowo trudny do wykonania dla słabszych uczniów:



Bilans elektronowy:

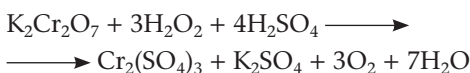


Po zakwaszeniu żółtego roztworu soli chromianowej(VI) za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) roztwór zmienił kolor na błękitno-fioletowy. Dodatkowo można było zaobserwować wydzielanie pęcherzyków bezbarwnego gazu.

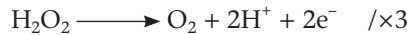
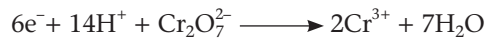
Zakwaszenie roztworu chromianu(VI) potasu spowodowało przesunięcie równowagi w roztworze w stronę tworzenia dichromianu(VI) potasu:



Z kolei dichromian(VI) potasu jako silny utleniacz w środowisku kwaśnym spowodował utlenienie pozostałej w próbce ilości nieprzereagowanego  $\text{H}_2\text{O}_2$  [obecny w próbce po utlenieniu związku chromu(III) do związku chromu(VI)] do gazowego tlenu, sam natomiast zredukował się do soli chromu(III):

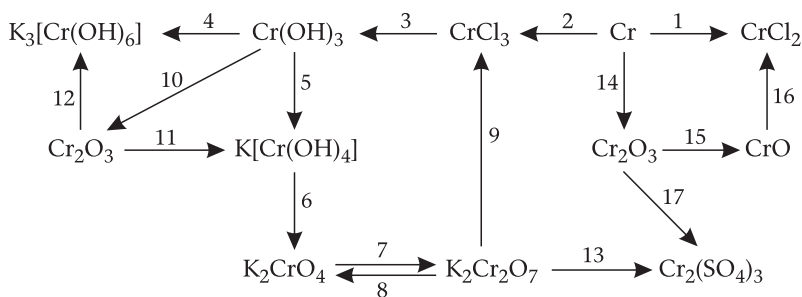


Bilans elektronowy:



W ramach utrwalania wiadomości uczniowie powinni sporządzić sprawozdanie z wykonywanych eksperymentów, uwzględniające dokładny opis wykonywanych doświadczeń i zapis zachodzących reakcji chemicznych. Można również wykorzystać schemat reakcji, do którego należy ułożyć niejonowe równania reakcji chemicznych. W reakcjach redoks należy dobrać brakujące współczynniki stechiometryczne metodą bilansu elektronowego lub bilansu masy i ładunku.

- $\text{Cr} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$
- $2\text{Cr} + 6\text{HCl} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$
- $2\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CrO} + \text{CO}$
- $\text{CrO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$



Schemat reakcji

Kamil Kaznowski

XI Liceum Ogólnokształcące im. M. Reja w Warszawie  
e-mail: k.kaznowski@raabe.com.pl

Literatura:

- Pazdro K.M., *Chemia Nieorganiczna*, Oficyna Wydawnicza \*Krzysztof Pazdro, Warszawa 1997
- Burewicz A., Jagodziński P., *Doświadczenia chemiczne – część 2*, WSiP, Warszawa 1998
- Bieliański A., *Podstawy chemii nieorganicznej – część 3*, PWN, Warszawa 1997

# Konserwanty w kosmetologii

## – zielone światło, czy zakaz wstępu?

Aneta KOŁACZEK

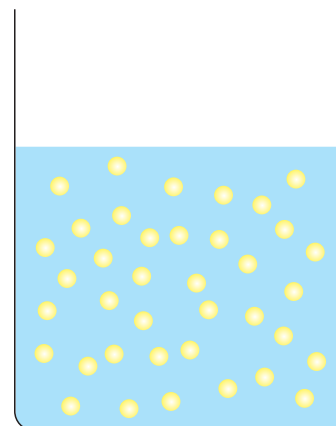
**W** ciągu kilkunastu minionych lat w społeczeństwie nastąpiła widoczna zmiana stylu życia. Jednym z jej przejawów jest wzrastające zainteresowanie stanem zdrowia, w tym również zdrowia skóry oraz wyglądem zewnętrznym. Przemysł kosmetyczny jest dziś jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi gospodarki. Wraz ze wzrostem liczby oferowanych wyrobów kosmetycznych rosną wymagania konsumentów. Klienci chcą, aby produkty nie tylko pozytywnie wpływały na stan skóry czy włosów, ale także, aby były trwałe, miały odpowiednią lepkość, czy konsystencję, aby nie stanowiły zagrożenia dla zdrowia. Jednak, aby wyroby kosmetyczne mogły być trwałe i wolne od zanieczyszczeń, konieczne jest zastosowanie w ich składzie konserwantów.

### Czym są konserwanty i jak działają?

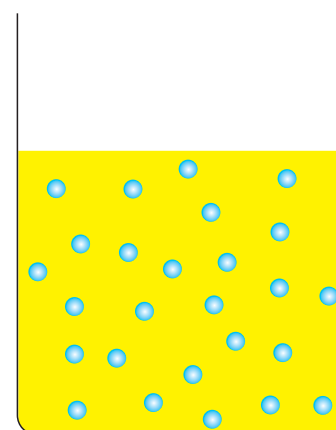
Ustawa o kosmetykach z dnia 30 marca 2001 r. [10] definiuje konserwant jako substancję, która ma za zadanie hamować rozwój drobnoustrojów w kosmetykach. Zastosowanie konserwantów pozwala opóźnić spadek wartości kosmetyku spowodowany jego ewentualną fermentacją, zmianą zapachu, wyglądu, czy konsystencji [10]. Konserwant powinien chronić preparat przed rozwojem

mikroorganizmów w czasie jego użytkowania.

Mikroorganizmy rozwijają się najlepiej w środowisku wodnym. Kosmetyki, w składzie których woda jest dominującym komponentem, są zatem narażone na namnażanie się bakterii, pleśni i grzybów. Istotne znaczenie ma jednak typ emulsji: O/W lub W/O (rys. 1). Faza wodna w emulsjach W/O jest zdyspergowana w fazie olejowej i przy przestrzeganiu podstawowych zasad higieny podczas procesu produkcji nie stanowi problemu w konserwacji. W emulsjach typu O/W to woda stanowi fazę zewnętrzną, w której rozproszony jest olej. Większa powierzchnia wody niż w przypadku W/O daje



O/W



W/O

Rys. 1. Emulsje typu O/W (olej w wodzie) i W/O (woda w oleju) – przykłady dwóch nietrwałych układów niemieszających się cieczy, stabilizowanych przez odpowiednie emulgatory



Fot. 1. Kosmetyki są nieodłącznym elementem życia codziennego

mikroorganizmom większe możliwości wzrostu i rozwoju, co niekorzystnie odbija się na jakości produktu i zdrowiu konsumenta [5]. W zainfekowanych kosmetykach obserwuje się rozdzielanie faz, zmianę konsystencji, zapachu, barwy, a w przypadku past do zębów – smaku, wytrącanie się osadów [8].

## Wymagania stawiane konserwantom

Istotny dla konserwowania emulsji jest współczynnik podziału konserwantu między fazy, który określa stosunek rozpuszczalności substancji konserwującej w fazie olejowej i wodnej.

Mechanizm działania konserwantów związany jest m.in. z inaktywacją enzymów bakteryjnych, plazmolizą ścian komórkowych i błon cytoplazmatycznych, wytworzeniem takiego pH środowiska, które będzie uniemożliwiało rozwój mikroorganizmów.

Konserwanty stosowane w kosmetykach muszą spełniać szereg norm, m.in. [6]:

- powinny być nietoksyczne oraz dobrze tolerowane i nie wchłaniane przez skórę,
- nie powinny uczulać i podrażniać skóry,
- powinny wykazywać szerokie spektrum aktywności przeciwdrobnoustrojowej i jednocześnie nie zakłócać naturalnej równowagi w składzie mikroflory bakteryjnej egzystującej saprofitycznie na powierzchni skóry,
- powinny być związkami stabilnymi chemicznie, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie,
- skuteczność ich działania powinna przejawiać się już w niskich stężeniach, zwykle poniżej 1%,
- nie powinny wykazywać antagonistycznego współdziałania z innymi składnikami preparatu, a także ze składnikami opakowania,
- powinny być stosunkowo tanie i powszechnie dostępne. [6]

Jednym z parametrów opisujących aktywność konserwantów jest MIC (*Minimum Inhibitory Concentration*), czyli minimalne stężenie hamujące rozwój mikroorganizmów [8]. Konserwant powinien być stosowany w stężeniu niewiele wyższym niż MIC.

## Charakterystyka wybranych konserwantów kosmetycznych

Do najczęściej stosowanych konserwantów należą (tab. 1):

- pochodne kwasów organicznych, tj.: kwas propionowy, 10-undecylenowy, 2,4-heksadienowy (zwany kwasem sorbinowym), mrówkowy, fenoksyoctowy, benzoowy, salicylowy, kwas 4-hydroksybenzoowy i jego estry,
- aldehydy, przede wszystkim aldehyd mrówkowy, czyli formaldehyd stosowany w postaci związanej, z której jest stopniowo uwalniany (urotropina),
- fenole, zwłaszcza halogenoalkilofenole oraz pochodne fenolu z podstawnikiem aromatycznym w położeniu *ortho*, chlorokrezole (PCMC, czyli 4-chloro-*m*-krezol oraz 4-chloro-6-izopropyl-*m*-krezol. Do tej grupy związków chemicznych należą także preparaty *Dowicide-1* i *Triclosan*,
- alkohole, m. in.: chlorobutanol, czyli 1,1,1-trichloro-2-metylo-2-

-propanol, bronopol, czyli 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, fenylometanol (alkohol benzyłowy), fenoksyetanol,

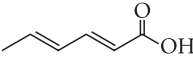
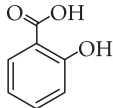

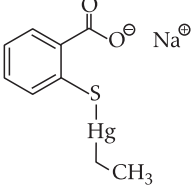
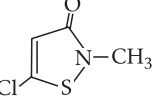
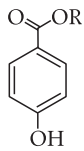
- związki rtęci: tiomersal, czyli sól sodowa kwasu 2-etylotęciotio-salicylowego oraz wolpar, czyli octan fenylortęciowy,
- związki heterocykliczne, m.in. *Germall 115*, *Kathon CG*.

Właściwości wybranych konserwantów, często spotykanych na liście składników widniejącej na opakowaniach produktów kosmetycznych, zostaną przedstawione poniżej [7], [8].

**Estry kwasu p-hydroksybenzoowego** – zwane potocznie parabenami, występują w kilku postaciach: estru metylowego (paraben M), estru etylowego (paraben A), estru propylowego (paraben P), butyloparabenu, izopropylparabenu, izobutyloparabenu, benzyloparabenu. Parabeny słabo rozpuszczają się w wodzie, zwłaszcza w temperaturze pokojowej, są natomiast dobrze rozpuszczalne w glikolu propylenowym, często jako rozpuszczalnik stosuje się fenoksyetanol. Wykazują one zgodność ze związkami kationowymi i anionowymi w zakresie pH od 3 do 8, a wartością optymalną jest pH 6.

Pochodne (metylowa i etylowa) są umiarkowanie aktywne, nato-

Tabela 1. Wzory chemiczne wybranych konserwantów stosowanych w kosmetyce

		
kwas sorbinowy	kwas salicylowy	aldehyd mrówkowy
		
tiomersal	kathon-CG	parabeny (wzór ogólny grupy)

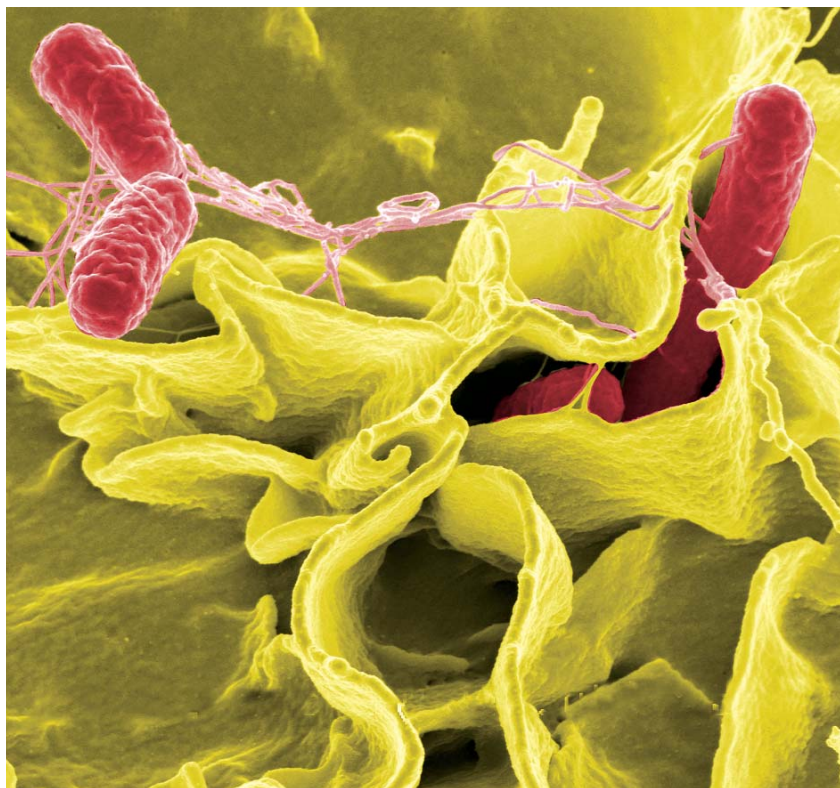
miast propylowa jest skuteczna w stosunku do bakterii Gram(+) i pleśni, średnio aktywna w stosunku do Gram(-) i drożdży. Ze względu na dobre właściwości przeciwgrzybicze, ale słabe względem pleśni, parabeny często łączy się z innymi konserwantami w celu wzmocnienia efektu.

W przypadku, gdy w formułacji obecne są związki etoksylogowane typu polisorbitatów, pochodne celulozy, protein, lecytyn, może nastąpić częściowa lub całkowita inaktywacja parabenów.

Aby parabeny działały skutecznie, należy dodawać je do formułacji w odpowiedniej kolejności. Ogrzewane w fazie wodnej mogą ulegać hydrolizie do wolnego kwasu, który przy  $\text{pH} > 6$  traci aktywność. Jeżeli wprowadzane są do fazy olejowej w zimnej wodzie, może nastąpić zbrzylenie. Właściwe wprowadzenie parabenów do formułacji polega na wstępnym rozpuszczeniu konserwantu w rozpuszczalniku, np. glikolu propylenowym w temperaturze pokojowej lub dodaniu go bezpośrednio do ogrzanej do odpowiedniej temperatury fazy wodnej.

Parabeny są zarazem najbardziej kontrowersyjną grupą konserwantów, ponieważ posądza się je m.in. o wywoływanie zmian nowotworowych i zaburzeń hormonalnych. Obawy te są niesłuszne, bowiem Polski Związek Przemysłu Kosmetycznego (PZPK) podaje, iż stosowanie parabenów jest zgodne z przepisami, a ich bezpieczeństwo zostało uznane przez instytucje Unii Europejskiej, takie jak Komitet Naukowy ds. Produktów Konsumenckich i Komisję Europejską. Przeprowadzone badania obaliły sugestię wskazującą na proestrogenne działanie propylo- i butyloparabenu. Parabeny nie zaburzają więc gospodarki hormonalnej organizmu [11].

**Formaldehyd** stosowany jest jako 37% roztwór wodny, zwany formaliną. W Unii Europejskiej dopuszcza się stosowanie go w pre-



Fot. 2. Jedną z podstawowych funkcji środków konserwujących jest unicestwienie i hamowanie rozwoju mikroorganizmów, w tym bakterii

paratach kosmetycznych w ilości 0,2%, w przeliczeniu na wolny związek. Konserwant ten nie jest jednak dopuszczony do używania w preparatach w aerozolu. Formaldehyd wykazuje aktywność przeciwko bakteriom i grzybom. Jest stabilny w zakresie  $\text{pH}$  od 3 do 9. Jego aktywność ogranicza też obecność bisiarczynów i temperatura przekraczająca  $80^{\circ}\text{C}$ . Ponadto jeżeli w recepturze obecne są proteiny i żelatyna, może dojść do dezaktywacji formaldehydu. Ze względu na to, że jest związkiem lotnym, może ulatniać się z produktu końcowego, np. przez nieszczelne opakowanie, dlatego też powinien być wprowadzany na zimno.

Formaldehyd jest przy tym związkiem uczulającym i drażniącym skórę, dlatego gdy jego zawartość w preparacie wynosi ponad 500 ppm, na etykiecie powinna znaleźć się informacja, że produkt zawiera formaldehyd. Nie powinien być on stosowany w preparatach dla niemowląt i małych dzieci.

**Kwas benzoesowy** jest stosowany w zakresie  $\text{pH}$  2–5,5, w stężeniach 0,2–0,4%. Jest odporny na podwyższoną temperaturę, działanie promieni UV, a przy tym jest mało toksyczny, nie drażni skóry i błon śluzowych. Jego stosowanie ograniczone jest jednak przez słabą rozpuszczalność w wodzie, którą podwyższa się przez użycie glikolu propylenowego.

**Kwas sorbowy** może być używany w stężeniu nie przekraczającym 0,6%. Przy  $\text{pH}$  4,5 hamuje rozwój pleśni i drożdży. Jego wadą jest tendencja do utleniania, podatność na działanie promieniowania UV, powodowanie żółknięcia białych emulsji.

Dopuszczalne stężenie **kwasu salicylowego** jako środka konserwującego wynosi 0,5%. Nie może być on wprowadzany do kosmetyków przeznaczonych dla dzieci poniżej 3-go roku życia, z wyjątkiem preparatów spłukiwanych. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, dobrze w etanolu, tłuszczach i ole-



jach, wykazuje jednak wrażliwość na działanie promieni UV, nietrwałość w obecności połączeń żelaza i ogólnie słabą efektywność.

**Kathon CG** stanowi pochodną izotiazoliny, jest stabilny, dobrze rozpuszczalny w wodzie, zgodny z anionowymi i kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Wykazuje dużą aktywność antybakteryjną już w niskich stężeniach. Wyższych stężeń wymagają jedynie preparaty zawierające białka. Polecany jest do szampoonów i emulsji O/W.

Aktywność konserwantów rośnie w mieszaniu kilku tych substancji. Sporządzanie mieszanin ze związków widniejących na listach substancji dopuszczonych do użycia w kosmetykach jest najprostszym i często stosowanym rozwiązaniem. Mieszanka poszerza zakres aktywności konserwantu i zmniejsza ryzyko rozwoju odpornych na konserwację szczepów.

### Alternatywa dla konserwantów

Konserwanty są składnikami, bez których zapewnienie trwałości i czystości mikrobiologicznej jest niemożliwe, jednakże są one także alergenami, powodującymi m.in. pokrzywkę i alergiczne kontaktowe zapalenie skóry. Zawartość konserwantów można ograniczyć przez zastosowanie **olejków eterycznych** (fot. 3). Olejki eteryczne są to wtórne metabolity roślin, a pozyskiwać je można z surowców metodą *enfleurage*, czy też poprzez destylację z parą wodną. Olejki eteryczne działają zabójczo na bakterie Gram(+), Gram(-), drożdże i pleśnie. Najsilniejsze działanie wykazują: olejek tymiankowy i goździkowy, które zawierają w swym składzie fenol. Szeroką aktywność wykazują też olejki niezawierające fenolu – olejek drzewa herbacianego (fot. 4), lawendowy, cynamonowy, gałki muszkatołowej. Pozytywną stroną zastosowania olejków jest także



Fot. 3. Olejki eteryczne stosowane w kosmologii pozwalają ograniczyć zawartość środków konserwujących w preparatach kosmetycznych



Fot. 4. Drzewo herbaciane, z którego olejek wykazuje silne właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze

pozostawianie przez nie przyjemnego zapachu i specyficzne, charakterystyczne dla konkretnego surowca działanie uspokajające, relaksujące, wspomagające drogi oddechowe, pobudzające itp.

Właściwości konserwujące posiada także **srebro**, o czym wiadomo od wieków. Najchętniej wykorzystywane przez producentów jest srebro koloidalne.

Alternatywą dla konserwantów mogą być też **glikole**: propylenowy i butylowy, stosowane w stężeniach powyżej 30% [7].

Rozwój mikroorganizmów można także zahamować poprzez zastosowanie środków przeciwutleniających takich jak: BHA, BHT, tokoferol, jak również związków kompleksujących (chelatujących) typu EDTA, HEDTA i ich soli. Działanie substancji chelatujących polega na kompleksowaniu jonów wapnia, przez co stają się one niedostępne dla bakterii. Jony wapnia służą bowiem mikroorganizmom do budowy ściany komórkowej odpornej na działanie konserwantów [2].

## Kontrola czystości mikrobiologicznej

Efektywność dobranego środka konserwującego sprawdza się przez przeprowadzenie testów konserwacji. Testy te służą także do sprawdzenia stabilności konserwantu, czy wyznaczenia okresu przydatności po otwarciu – PAO (*Period After Open*).

Metoda badania, według Farmakopei Europejskiej 6.0 [4], polega na kontrolowanym jednorazowym wprowadzeniu szczepów testowych do próbek zakonserwowanego produktu, co ma symulować wtórne zakażenie, jakie może powstać podczas użytkowania produktu przez konsumenta. Mikroorganizmy stosowane przy przeprowadzaniu testów to typowe patogeny występujące na skórze człowieka: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*. Każdy szczep badany jest osobno. Do zakonserwowanej próbki wprowadza się mieszaninę szczepu testowego, tak zakażoną próbkę przechowuje się w temperaturze 20–25°C w zaciemnionym miejscu. Próbkę pobiera się w ściśle określonych odstępach czasu i określa w nich liczbę żywych komórek, na podstawie której wylicza się logarytm stopnia redukcji będący kryterium oceny testu.

Popularną metodą jest też Koko-test firmy *Schulke&Mayr*, który polega na wprowadzeniu próbek zakonserwowanego produktu oraz jednej próbki niezakonserwowanej do określonej mieszaniny mikroorganizmów i wykonaniu po siedmiu dniach posiewu. Procedura ta jest powtarzana sześć razy. Im dłuższy czas, w którym próbki pozostają niezainfekowane, tym lepsza jest konserwacja produktu [4].

Mikroorganizmy mogą uodparniać się na daną substancję. Istnieją dwa typy odporności:

- **właściwa** – indywidualna odporność i czułość na poszczególne biocydy, typowa dla poszczególnych rodzajów mikroorganizmów, uwarunkowana składem i strukturą komórki,
- **nabyta** – będąca następstwem selekcji mikroorganizmów wywołanej przez stosowanie zbyt małych dawek biocydu, co prowadzi do wytworzenia się odpornych mutantów.

Jedną ze strategii kontroli zanieczyszczeń mikroorganizmami jest regulacja aktywności termodynamicznej wody, która zmienia się w zakresie od 0 dla układów o jej niewielkiej zawartości do 1 dla czystej wody. Gdy  $a_w < 0,6$  rozwój drobnoustrojów nie jest możliwy. Regulacją poziomu aktywności wodnej można ograniczyć wzrost poszczególnych grup bakterii, np. obniżając aktywność wodną do 0,95 można zabezpieczyć recepturę przed bakteriami z grupy *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Salmonella*. Aktywność wody można obniżyć za pomocą soli, polioli lub krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych [1].

## Podsumowanie

Wprowadzenie konserwantu do receptury kosmetyku jest procedurą opartą na szeregu badań i testów. Aby konserwant prawidłowo spełniał swoją rolę, należy rozpatrzyć jego potencjalne oddziaływania z innymi składnikami preparatu,

stabilność i efektywność działania w danym układzie, określić optymalne stężenie, które będzie bezpieczne dla zdrowia użytkownika, a zarazem pozwoli na zabezpieczenie preparatu przed rozwojem mikroorganizmów. Naukowcy poszukują rozwiązań, które pozwolą uzyskać przysłowiowy „złoty środek”, zapewniający wysoką jakość wyrobu i bezpieczeństwo dla skóry konsumenta. Zapewnienie ochrony preparatu przed skażeniem mikrobiologicznym nie byłoby możliwe, gdyby nie rygorystyczne przepisy prawne odnoszące się do higieny procesu produkcji. Obawy konsumentów dotyczące wystąpienia niekorzystnych reakcji skórnych na obecne w kosmetykach konserwanty nie są do końca słuszne.

Podsumowując powyższe informacje można by powtórzyć za Paracelsusem, że każda substancja może być szkodliwa w zależności od użytej dawki. Nad recepturą kosmetyku pracuje sztab specjalistów, potencjalny konserwant przechodzi szereg testów bezpieczeństwa, a higiena procesu produkcji jest odgórnym wymogiem narzuconym na producenta. Zastosowanie konserwantu pozwala zatem uzyskać lepszą jakość i dłuższą przydatność produktu, co stanowi wymierną korzyść zarówno dla producenta, jak i konsumenta.

Aneta Kołaczek  
studentka V roku

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach

## Literatura:

- [1] Abrutyn E. S., *Optimizing Formula Preservation*, *Cosmetics&toilettries*, Vol. 125, No 3/March 2010
- [2] Bielak L., *Trendy w konserwowaniu produktów kosmetycznych*, *Wiadomości Polskiego Towarzystwa Kosmetologów*, 1/1998
- [3] Krajewska-Kubicka E., Marciniak M.K. *Nowe wyzwania w kontroli jakości produkcji kosmetyków* – Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr. 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009r.; [www.biotechnologia.pl](http://www.biotechnologia.pl)
- [4] Kurpiel M., *Testy konserwacji*, [www.biotechnologia.pl](http://www.biotechnologia.pl)
- [5] Lautenschlaeger H., *Konserwanty w kosmetykach*, *Kosmetyka i kosmetologia*, 64–2005
- [6] Malinka W., *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumes, Wrocław 1999, s. 31–54
- [7] Sikora M., *Konserwanty w kosmetyce*, [www.chemical.pl/artykuly/chemical-review/5578/konserwanty-w-kosmetyce.html](http://www.chemical.pl/artykuly/chemical-review/5578/konserwanty-w-kosmetyce.html)
- [8] Sikora M., *Konserwanty w kosmetyce*, [www.biotechnologia.pl](http://www.biotechnologia.pl)
- [9] Sikorski Z.E., praca zbiorowa, *Chemia Żywności. Składniki żywności. Tom 1*, WNT Warszawa 1994, 2007, s. 70–75
- [10] Wojciechowska M., Kołodziejczyk J., Bartuzi Z., *Alergie na kosmetyki cz.2 – konserwanty*, *Polish Journal of Cosmology* 12(4) s. 224–227
- [11] *Parabeny są bezpieczne. Składniki kosmetyków nie zaburzają gospodarki hormonalnej – opinia PZPK*, [www.kosmetyczny.pl](http://www.kosmetyczny.pl)

# Związki zapachowe

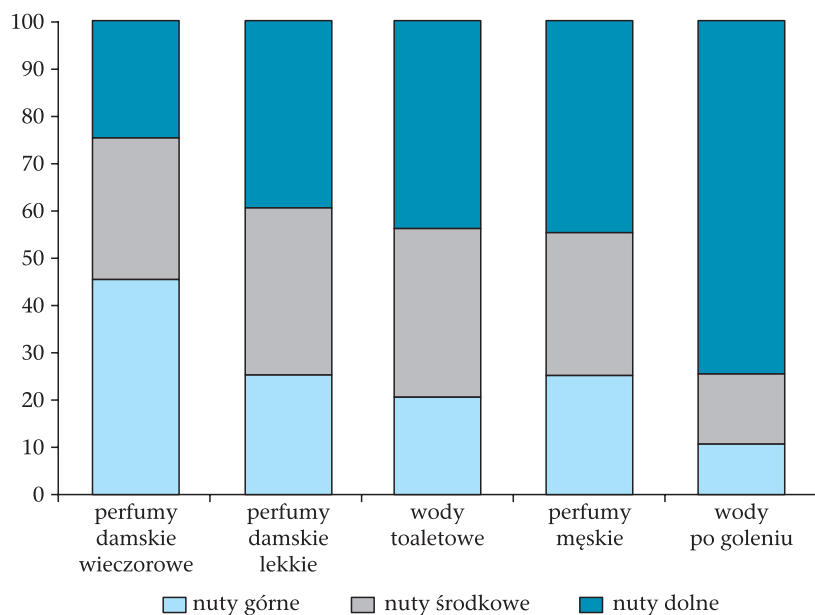
– budowa, pochodzenie oraz powiązania z teoriami zapachowymi

Klaudia STEFAŃSKA

**K**ompozycja zapachowa jest mieszaniną naturalnych i syntetycznych substancji zapachowych dobranych w taki sposób, aby, wywołując zamierzone bodźce węchowe, spełniały wymagania w zakresie lotności, trwałości i bezpieczeństwa stosowania na skórze człowieka.

Człowiek posiada pięć zmysłów: dotyk, wzrok, słuch, smak i węch. Mechanizm działania większości z nich został dokładnie przebadany i poznany. Zmysłem, który w dalszym ciągu pozostaje tajemnicą jest węch. Zapachy mogą wpływać na nasze samopoczucie, świadomość i zachowania społeczne. Z tego powodu supermarkety i centra handlowe w okresie świątecznym rozpylają zapach cynamonu, dzięki czemu kupujący skłonni są robić większe zakupy. Pomimo tak dużego wpływu na nasze życie nie poznaliśmy molekularnych podstaw odczuwania za pomocą węchu. Wiadomym jest, że zmysł ten odbiera bodźce poprzez substancje chemiczne obecne w powietrzu.

Odczuwamy substancje o masie cząsteczkowej nie większej niż 300 u, które są niejonowe oraz lotne w temperaturze pokojowej. Przeważnie substancje zapachowe zawierają w cząsteczkach grupy funkcyjne, które można powiązać z ich wonią, jednak nie zawsze ich obecność jest wymagana do wystąpienia zapachu. Rozróżnia się siedem podstawowych rodzajów zapachów: eteryczny, kamforowy, zbutwiały, kwiatowy, miętowy, ostry i zgniły. Podział zapachów na kategorie jest rzeczą względną,



Rys. 1. Udział nut dolnych, środkowych i górnych w kompozycjach perfumeryjnych

ponieważ inaczej niż w przypadku wzroku czy słuchu, każdy z nas może je różnie odczuwać. Podobnie rzecz ma się z perfumami, wodami toaletowymi – każdy z nas odbiera je inaczej, za co odpowiedzialne są wspomniane na wstępie związki zapachowe.

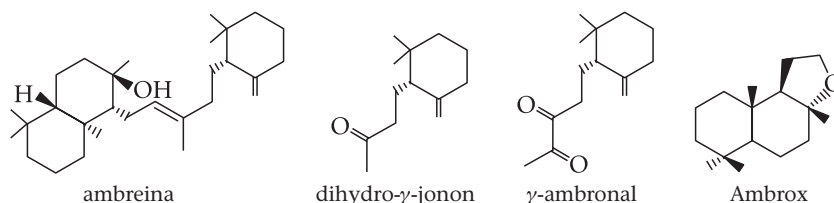
W skład obecnie stosowanych kompozycji zapachowych wchodzi następujące grupy substancji:

- naturalne substancje zapachowe pochodzenia roślinnego i zwierzęcego,
- syntetyczne substancje zapachowe,
- substancje zapachowe identyczne z naturalnymi.

Każda kompozycja zapachowa składa się z trzech podstawowych grup nut, których składniki uwalniane są stopniowo, tworząc charakterystyczny zapach, nie zawsze stały w czasie. Najbardziej lotna to nuta górna, która ma wpływ na pierwsze wrażenie zapachu.

Utrzymuje się ona do około 30 minut, a w jej skład wchodzi olejki cytrusowe, aldehydy alifatyczne i inne lotne składniki perfum. W następnej kolejności wyczuwalna jest nuta serca (nuta środkowa). W tym czasie uwalniają się olejki kwiatowe oraz zapachy owocowe – rozwijają się one pod wpływem temperatury ciała od pierwszego kontaktu ze skórą do maksymalnie 6 godzin. Na końcu wyczuwalny jest zapach nuty bazowej (dolnej, głębi), w skład której wchodzi olejki ciężkie o najmniejszej lotności (ziemne, balsamiczne, drewniane, korzenne, żywiczne). Jej składniki utrzymują się na skórze najdłużej, nawet do 8 godzin. Zapach tej nuty w dużej mierze zależy od składu warstwy hydrolipidowej skóry danej osoby, dlatego perfumy na każdym z nas pachną inaczej. Dopelnieniem składu perfum jest nośnik – w praktyce głównie alkohol etylowy oraz fiksatory, czyli utrwa-

lacze, które również mogą mieć właściwości zapachowe, jednak główną ich funkcją jest utrwalenie na możliwie długi czas substancji zapachowej środkowej fazy (nuty serca). Przykładami fiksatorów są piżmo, ambra, ftalan dietylowy, heksanol.



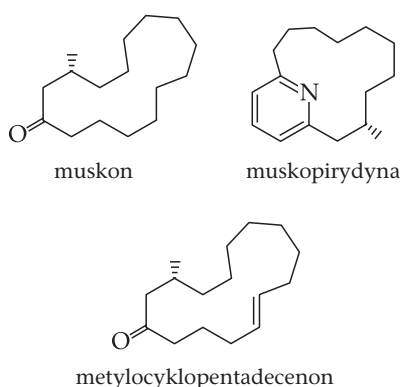
Rys. 2. Ambreina i produkty jej utlenienia

## Substancje zapachowe pochodzenia zwierzęcego

Stanowią one nieliczną grupę, w skład której wchodzi m.in. ambra, kastoreum, piżmo, cywet, skatol. Są to bardzo cenne surowce, stosowane tylko do produkcji m.in. ekskluzywnych perfum.

Ambra jest to patologiczna wydzielina z przewodu pokarmowego kaszalota (potwala, *Physeter catodon* lub *Physeter macrocephalus*), pozyskiwana z zabitych zwierząt lub znajdująca na wybrzeżach Oceanu Atlantyckiego w okolicach Irlandii, Madagaskaru i Japonii. Składa się z terpenów i steroidów podobnych do wosków węglowodorowych. Głównym składnikiem ambry jest ambreina – bezwonny, triterpenowy alkohol. Czysta i nieutleniona ambra jest substancją prawie bezzapachową. Charakterystyczny zapach ambry pochodzi od produktów utlenienia ambreiny, m.in. dihydro- $\gamma$ -jononu, aldehydu- $\gamma$ -ambronalu, bicyklicznego alkoholu  $\alpha$ -ambrinolu oraz tricyklicznego eteru – Ambroxu (rys. 2). Zapach ambry określany jest jako balsamiczny, orientalny o nucie tytoniowej i drzewa sandałowego. Naturalna ambra jest niesamowicie droga i rzadka, dwa kilogramy oczyszczonej przez piasek i ocean ambry kosztują tyle, ile luksusowy mercedes.

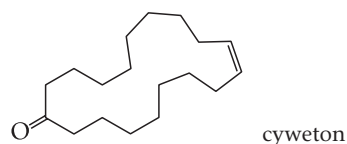
Piżmo pozyskiwane jest z przyodbytniczego gruczołu jelenia piżmowego (*Moschus moschiferus*), który żyje na wysokości około 1500 m n.p.m w Himalajach, Chinach i Mongolii. Główne składniki wonne to makrocykliczny keton – muskon, muskopirydyna oraz



Rys. 3. Główne składniki wonne piżma

odkryty w 1996 roku metylcyklopentadecenon (rys. 3). Ton ekstraktu piżma określa się jako zwierzęcy, ziemisty i drzewny. Co roku uzyskuje się około 300 kg tego surowca. Substancje o zapachu piżma – cykloheptadekanon i cyclopentadekanon (egzaltol) wydziela również szczerz piżmowy, a z gruczołów nasiennych samca świni domowej wyodrębniono steroid o zapachu piżma – androstenol.

Kolejną substancją zapachową zwierzęcą jest cywet. Jest to biała wydzielina gruczołowa kota z rodziny łasz – *Viverra zibetha* lub *Civettius civetta*. Głównym jego składnikiem jest niskotopliwy makrocykliczny keton – cyweton, czyli (Z)-cycloheptadec-9-enon (rys. 4). Ze względu na zapach piżma oraz zdolność utrwalania zapachu, ekstrakty etanolowe cywetu stosowane są jako cenny fiksator.



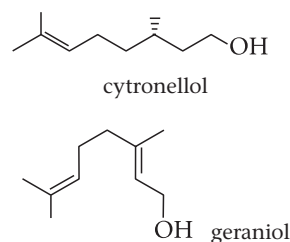
Rys. 4. Związek zapachowy występujący w cywecie

## Substancje zapachowe pochodzenia roślinnego

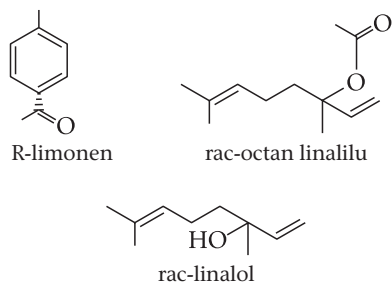
Do substancji zapachowych pochodzenia roślinnego, stosowanych jako składniki kompozycji zaliczamy: olejki eteryczne, olejki otrzymane z żywic, absoluty i inne.

Olejki eteryczne to mieszaniny zapachowych substancji chemicznych, występujących w różnych częściach roślin. Olejki jaśminowe, lawendowe i różane otrzymuje się z kwiatów i pąków. Olejek kminkowy, koldrowy i kurkumowy pozyskiwane są z nasion, natomiast olejek cytrynowy, bergamowy oraz jodłowy – z owoców. Metody otrzymywania olejków eterycznych są zróżnicowane i zależą od właściwości samych olejków, jak również od materiału, z jakiego mają zostać wydobyte. Do najczęściej stosowanych technik należą: destylacja z parą wodną, ekstrakcja, maceracja, wytlaczanie.

Najbardziej znanym przykładem olejku eterycznego jest olejek różany („*Otto of rose*” lub „*Attar of rose*”). Najlepszy jakościowo olejek otrzymuje się z odmiany róży *damascena* uprawianej w Bułgarii. Otrzymuje się go wyłącznie na drodze destylacji z parą wodną kwiatów róży. Głównymi składnikami w nim zawartymi są cytronellol (do 40%) oraz geraniol (do 15%, rys. 5).



Rys. 5. Związki zapachowe występujące w olejku „*Otto of rose*”



Rys 6. Substancje zapachowe występujące w olejku lawendowym

Olejek lawendowy, bardzo popularny składnik nuty środkowej perfum, otrzymuje się z uprawianej głównie w Prowansji odmiany *Lavandula officinalis*. Główne związki zawarte w jego składzie to: octan linalilu (około 40%) oraz linalol (do 15%). Światowa produkcja tego olejku wynosi około 300 ton rocznie.

Innym rodzajem źródła substancji zapachowych występującej w roślinach są żywice. Ciekawym przykładem olejku otrzymywanego z żywicy jest olejek mirry. W pierwszym etapie otrzymuje się go poprzez ekstrakcję oleogumy żywicy wydzielanej przez nacinaną korę z kolczastego balsamowca mirry (*Commiphora abyssinica*), rosnącego w północno-wschodniej Afryce oraz na Półwyspie Arabskim. Alkoholowy ekstrakt zostaje następnie poddany destylacji z parą wodną. Główne składniki odpowiedzialne za ciepły, korzenny zapach olejku to heerabolen, dipenten, pinen i *m*-krezol. Olejek ten stanowi składnik nuty bazowej i stosowany jest głównie w perfumach męskich.

## Syntetyczne substancje zapachowe

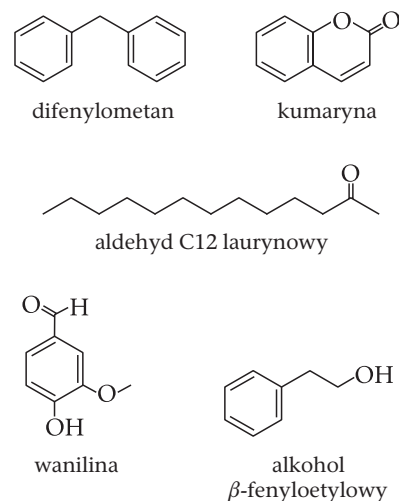
Pierwsze syntetyki zapachowe pojawiły się pod koniec XIX wieku. Jednym z pionierów w tej dziedzinie był polski uczonek, prof. Bronisław Radziszewski – wykładowca Uniwersytetu Lwowskiego i Krakowskiego oraz Uniwersytetu

w Gandawie, gdzie współpracował z odkrywcą pierścienia benzenowego, prof. Friedrichem Augustem Kekulé. Jako pierwszy dokonał syntezy alkoholu  $\beta$ -fenylooctowego, octanu  $\beta$ -fenyloetylu i kwasu fenylooctowego. W trakcie swoich badań zwrócił uwagę na zapach otrzymanych związków. Przeprowadził także pierwsze syntetyki stosowanych do dziś związków zapachowych: acetofenonu, metylofenylokarbinolu oraz jego estru. Mimo że otrzymane i opisane przez prof. Radziszewskiego związki zapachowe, a szczególnie alkohol  $\beta$ -fenylooctowy, znalazły zastosowanie dopiero kilkadziesiąt lat później, jego prace w tej dziedzinie miały ogromne znaczenie dla rozwoju przemysłu perfumeryjnego.

Wydaje się, że pierwsze syntetyki zastosował Coty w perfumach „L’Origan” (1900 r.) i były to kumaryna i heliotropina. Przełomem jednak w stosowaniu syntetyków w kompozycjach zapachowych były aldehydy alifatyczne, które Ernest Beaux wprowadził do „Chanel No. 5”, obecnie ikony perfum kobiecych.

Budowa chemiczna syntetyków zapachowych jest bardzo różnorodna. Mogą to być węglowodory, np.: cyklododekan oraz difenylometan. Pierwszy z nich odpowiedzialny jest za bogaty zapach drzewno-irysowo-paczulowy z nutami cedrowymi, natomiast drugi charakteryzuje się ostrym zapachem ziemno-kwiatowym z nutą geranium. Z rodziny alkoholi alifatycznych, jako wzorzec zapachu zielonego szeroko stosowany jest *cis*-heksen-3-ol. Znalazł on zastosowanie w kompozycjach kwiatowych typu konwalii, bzu oraz goździka.

Ogromne zastosowanie ma przedstawiciel alkoholi aromatycznych, wspomniany wcześniej alkohol  $\beta$ -fenyloetylowy. Otrzymuje się go różnymi metodami, najczęściej ze styrenu.

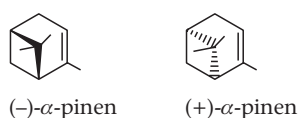


Rys. 7. Przykłady syntetycznych związków zapachowych

Kolejną grupą związków organicznych, która znalazła zastosowanie w perfumerii są aldehydy i kwasy. Interesującym przedstawicielem tych klas związków jest aldehyd C-12 laurynowy. Otrzymuje się go najczęściej z kwasu laurynowego lub przez utlenianie odpowiedniego alkoholu. Stosowany jest jako wzorzec zapachu tłusto-aldehydowego (chemiczny, lekko tłusty zapach) o bogatym zapachu kwiatowo-owocowym z nutami woskowymi i słodko-balsamicznymi. Zastosowana po raz pierwszy w 1900 roku kumaryna to związek należący do laktonów, o nazwie: lakton kwasu 2-hydroksycynamonowego. Otrzymuje się go w reakcji Perkinsa z aldehydu benzoowego. Występuje również naturalnie w ekstraktach siana, bobu tonka, lawendy i narcyza. Związkiem, który także występuje naturalnie jest wanilina, czyli aldehyd 4-hydroksy-3-metoksybenzoowy. Otrzymuje się ją głównie syntetycznie poprzez utlenianie ligniny, odpadu z przerobu celulozy. Wanilina stanowi wzorzec słodczy w kompozycjach zapachowych, stosowana jest najczęściej jako dodatek do kompozycji kwiatowych lub orientalnych (rys. 7).

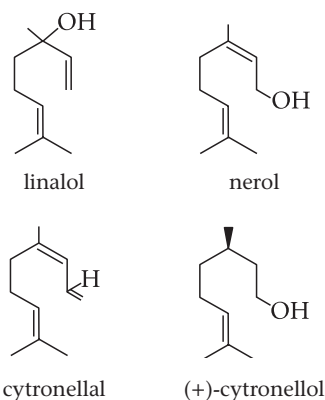
Bardzo ważna, ze względu na swoje znaczenie jako substratów dla wielu związków zapa-

chowych, jest liczna grupa naturalnych terpenów. Wiele z nich znajduje się w terpentynie, która powstaje w ogromnej ilości jako produkt uboczny przy produkcji papieru z celulozy. Biosynteza terpenów, oparta na strukturze izoprenu, została dość dobrze poznana i scharakteryzowana. Najbardziej użytecznymi naturalnymi terpenami, wykorzystywanymi w syntezie, są  $\alpha$ -pinen oraz  $\beta$ -pinen. Związki te występują jako enancjomery, np. (+)-(1R,5R)- $\alpha$ -pinen oraz (-)-(1S,5S)- $\alpha$ -pinen i wszystkie cztery mają duże znaczenie syntetyczne.

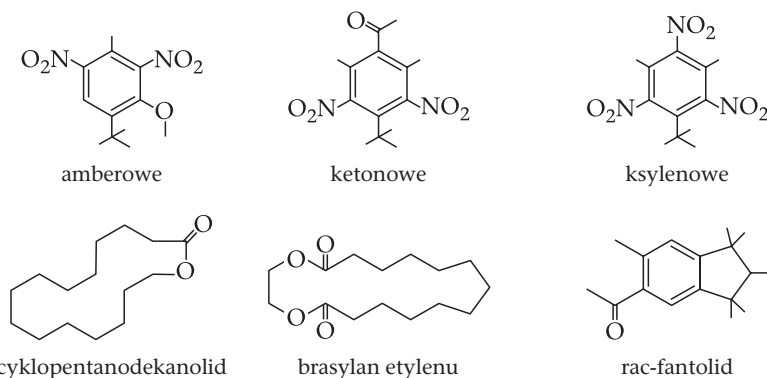


Rys. 8. Struktura chemiczna  $\alpha$ -pinenów

Przykładem terpenu otrzymywanego na skalę przemysłową poprzez  $\alpha$ -pinen jest linalol, który występuje również naturalnie, jako główny składnik olejku lawendowego lub olejku drzewa różanego. Jest to uniwersalny, powszechnie stosowany składnik wszystkich kompozycji kwiatowych, ziołowych, męskich i innych. Kolejne substancje zapachowe otrzymywane z pinenu to cytronellal (3,7-dimetylookt-6-en-1-al), geraniol, nerol, octan izobornylu. Znajdują one szerokie zastosowanie jako nuty środkowe o różnej intensywności (rys. 9).



Rys. 9. Przykładowe substancje zapachowe otrzymywane z pinenów



Rys. 10. Piżma syntetyczne

## Substancje zapachowe jako przykłady dla rozważań teorii zapachowych

Warto wspomnieć o dużej ilości syntetycznych odpowiedników piżma naturalnego, takich jak piżmo ambretowe, ketonowe, ksylenowe, moskenowe, cybetowe, ale również etylowy szczawian citronellylu, czy cyklopentadekanolid (rys. 10).

Jedną z teorii próbujących powiązać strukturę chemiczną z zapachem zakłada, że związki te przyjmują w warunkach pokojowych podobną konformację i dlatego mają podobny aromat. Teoria ta to teoria tzw. odotypów, która wiąże występowanie określonych grup funkcyjnych i kształtu cząsteczki z jej zapachem. Twórcy tej teorii opierają ją na podobnej zasadzie, jak sposób oddziaływania pomiędzy receptorem a ligandem. Receptor ten powinien wykrywać nie określone cząsteczki, ale tylko grupy funkcyjne, takie jak grupa hydroksylowa, aldehydowa, ketonowa.

Teoria odotypów ukazuje, że jesteśmy w stanie z całkiem dobrym prawdopodobieństwem określić obecność niektórych grup funkcyjnych w związkach chemicznych: grupa  $-SH$  zawsze będzie pachnieć siarkowo, obecność grupy  $-OH$  odczujemy jako charakterystyczny, ostry zapach alkoholu etylowego, grupa  $-CN$  wniesie metaliczny charakter do zapachu migdałów. Z równie dużym prawdopodobie-

ństwem będziemy w stanie określić obecność grup  $-NC$ ,  $-NOH$ ,  $-NO_2$  oraz  $-CHO$ . Na podstawie tej teorii wnioskujemy także, iż małe cząsteczki gazowe, takie jak ozon, dwutlenek siarki czy heksafluorek siarki powinny pachnieć podobnie w dużych stężeniach, gdyż mogą one tworzyć wiele wiązań, np. wodorowych z teoretycznymi receptorami. Jak wiadomo substancje te pachną jednak zupełnie inaczej w całym zakresie stężeń. Powyższa teoria nie tłumaczy również różnych zapachów niektórych enancjomerów. Niekiedy pary te wykazują bardzo podobne, jeśli nie identyczne zapachy, a inne mają zupełnie różne aromaty. Twórcy tej teorii tłumaczą to tym, że receptory węchowe są chiralne, więc będą różnie odbierać zapachy związków optycznie czynnych. Oznacza to, że w aparacie nosowym istnieją dwie klasy receptorów. Jeśli para enancjomerów ma ten sam zapach, to powinny one w ten sam sposób pobudzać obydwie receptory. W tym wypadku teoria ta kłóci się z przypadkami, kiedy mają one różne zapachy.

Drugą, równolegle rozwijaną koncepcją jest teoria wibracyjna, starająca się powiązać strukturę wibracyjną cząsteczki (ujawniającą się w jej widmie w podczerwieni) z jej aromatem. Zakłada ona, że receptory węchowe selektywnie wchodzi w rezonans z substancjami zapachowymi i dzięki temu, znając widmo w podczerwieni da-

negu związku, można przewidzieć jego zapach. Wyniki doświadczalne udowadniają, że przedstawiona metoda doskonale sprawdza się do określania aromatu nowych związków przed syntezą, poprzez porównywanie obliczonego widma nowej substancji z widmem wzorcowego zapachu.

Molekuły o zapachu piżma, należą – jak wspomniano – do bardzo różnych strukturalnie grup chemicznych, takich jak związki policykliczne, nitrowe pochodne benzenu oraz makrocyclo. Zaobserwowano jednak, że związki o tym aromacie mają w cząsteczce atom tlenu w postaci grupy karbonylowej lub hydroksylowej oraz duży człon hydrofobowy, co według teorii odotypów może powodować ich podobny zapach. Jednak zapach tych substancji został w większości odkryty przez przypadek, a nie w wyniku planowanej syntezy.

W przypadku związków o zapachu piżma można zauważyć także niesamowite podobieństwo widm absorpcyjnych tych bardzo różnych strukturalnie cząsteczek, co z kolei spełnia założenia teorii wibracyjnej.

Również zapach ambry jest interesujący ze względu na różnorodność budowy chemicznej związków wykazujących ten aromat. W 1983 roku zaproponowano, że zapach ambry może wynikać nie tylko z czynników stereochemicznych, jak kąty między wiązaniami, długości wiązań czy określone grupy funkcyjne, ale także z właściwości elektronowych różnych cząsteczek o tym zapachu, takich jak np. kształt orbitali HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* – najwyższy obsadzony orbital molekularny). Wywnioskowano, że orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – najniższy nieobsadzony orbital molekularny) pomiędzy dwoma atomami wodoru a atomem tlenu we wszystkich cząsteczkach o tym zapachu tworzy trójkąt. W 1987 firma *Quest*

*International* odkryła związki o zapachu ambry oparte na strukturze 2-cykloheksenylo-1,3-dioksanu. Spośród ośmiu możliwych stereoisomerów tylko cztery wykazują zapach ambry, trzy spośród nich bardzo silny, jeden słaby. Podobnie jak w przypadku aromatu piżma, tak i dla związków o zapachu ambry zaobserwowano bardzo duże podobieństwo widm wibracyjnych, szczególnie w okolicach  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Przeprowadzono szereg eksperymentów w celu określenia, która z teorii jest bliższa prawdzie. Większość wykazała, że zdecydowanie bardziej poprawna jest teoria wibracyjna. Ma ona jednak jedną istotną wadę w porównaniu z teorią odotypów, ponieważ nie potrafi w żaden sposób przewidzieć mocy zapachu oraz wytłumaczyć istnienia substancji bezzapachowych. Niektórzy naukowcy przyjęli tymczasową teorię zakładającą, że rodzaj zapachu jest opisany na podstawie teorii wibracyjnej, natomiast jego moc na podstawach teorii odotypów.

### Reakcje chemiczne zachodzące pomiędzy składnikami kompozycji

Po rozcieńczeniu etanolem kompozycja zapachowa jest wciąż „żywa” – zachodzą w niej reakcje chemiczne o charakterze równowagowym. Odgrywają one kluczową rolę w okresie dojrzewania produktów perfumeryjnych, kiedy kształtuje się stabilny bukiet zapachowy.

Reakcje chemiczne zachodzące w mieszaninie zapachowej to m.in.:

- transestryfikacja estrów etanolem,
- hydroliza estrów,
- hydroliza acetalu,
- wolnorodnikowe utlenienie aldehydów do kwasów karboksylowych,
- kondensacja aldehydów z grupą aminową.

Okres dojrzewania produktu trwa od kilku tygodni do kilku lat i zależy od szybkości ustalenia się równowagi pomiędzy jej składnikami.

### Podsumowanie

W naszych czasach nie ma już znaczenia, czy dana substancja jest pochodzenia naturalnego czy syntetycznego, więc mnogość substancji zapachowych nie powinna dziwić. Obecnie najbardziej poszukiwaną cechą zapachu jest jego oryginalność. Współczesna nauka wyróżnia co najmniej około 220 podstawowych zapachów, a w zasadzie jedyną obiektywną trudnością w opisywaniu nowych jest brak odpowiednich określeń w mowie potocznej. Również dalsze poznawanie podstaw molekularnych mechanizmu węchu obecnie uznawane jest za bardzo użyteczne i co raz szerzej badane. Powyższe fakty upewniają tylko, że dalszy intensywny rozwój substancji zapachowych jest przesądzony.

mgr inż. Klaudia Stefańska  
Selvita S.A.

### Literatura:

- [1] Brud W.S., *Podstawy perfumerii*, Oficyna Wydawnicza Ma, Łódź 2009
- [2] Jabłońska-Trypuć A., *Sensoryka i podstawy perfumerii*, MedPharm, Wrocław 2008
- [3] Mołski M., *Chemia piękna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [4] Malinka W., *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed, Wrocław 1999
- [5] Rossiter K.J., *Structure-Odor Relationships*, Chemical Reviews, 96 (8) 1996
- [6] Gorbachov M.Yu., Rossiter K.J., *A New Electronic-Topological Investigation of the Relationship between Chemical Structure and Ambergis Odour*, Chemical Senses, 24 (1999)
- [7] Sugawara Y., Hara C., Aoki T., Sugimoto N., Masujima T., *Odor Distinctiveness between Enantiomers of Linalool: Difference in Perception and Responses Elicited by Sensory Test and Forehead Surface Potential Wave Measurement*, Chemical Senses, 25 (2000)

# 59. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap III

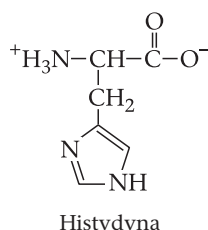


## KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ

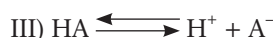
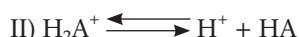
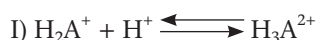
### ZADANIA TEORETYCZNE

#### Zadanie 1. Kwasowo-zasadowe właściwości histydyny

Histydyna (kwas 2-amino-3-(1H-imidazol-4-yl)-propionowy) to jeden z dwudziestu biogennych aminokwasów, zawierający aromatyczny pierścień imidazolowy w łańcuchu bocznym.



Histydyna może zostać zaliczona do grupy elektrolitów amfiprotycznych, czyli wieloprotonowych kwasów i zasad. Układ taki charakteryzują reakcje:



opisane stałymi dysocjacji  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  oraz  $K_{a3}$ :

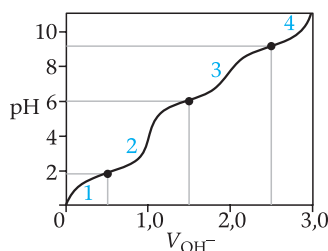
$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = K_{a1} \quad \frac{[\text{HA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = K_{a2} \quad \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = K_{a3}$$

Wartości ujemnych logarytmów poszczególnych stałych dysocjacji dla histydyny wynoszą:

$$\text{p}K_{a1} = 1,80 \quad \text{p}K_{a2} = 6,04 \quad \text{p}K_{a3} = 9,33.$$

#### Polecenia:

a) Narysuj wzory wszystkich czterech form histydyny:  $\text{A}^-$ ,  $\text{HA}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^+$  oraz  $\text{H}_3\text{A}^{2+}$ . Wykres obok przedstawia krzywą miareczkowania roztworu histydyny roztworem NaOH.



Określ, które formy będą dominujące w obszarach 1, 2, 3, 4.

b) Przyjmuje się, że pH wnętrza komórek wynosi 7,20. Roztwór histydyny działa w tych warunkach jak roztwór buforowy. Narysuj dwie główne formy, w których występuje histydyna dla tej wartości pH i które wchodzi w skład roztworu buforowego.

Oblicz stosunek stężeń tych form dla  $\text{pH} = 7,20$ .

c) Jaki musiałby być stosunek stężeń tych samych dwóch form histydyny z punktu **b**, aby  $\text{pH}$  równało się 7,00?

d) Do 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforowego histydyny o  $\text{pH} = 7,20$  (jak w punkcie **b**) i stężeniu analitycznym wynoszącym 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> oraz do 1 dm<sup>3</sup> 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> roztworu histydyny o  $\text{pH} = 7,00$  (jak w punkcie **c**) dodano 100 cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol·dm<sup>-3</sup>. Oblicz, jakie będzie  $\text{pH}$  obu roztworów po dodaniu kwasu i porównaj ich pojemność buforową  $\beta$ .

Pojemność buforowa określa odporność buforu na dodanie mocnego kwasu lub mocnej zasady. Miarą pojemności buforowej jest liczba moli jonów  $\text{H}^+$  (pochodzących od dodanego mocnego kwasu), które po wprowadzeniu do 1 dm<sup>3</sup> buforu spowodują zmianę jego  $\text{pH}$  o jednostkę. Przybliżoną wartość pojemności buforowej roztworu można więc obliczyć, korzystając z równania:  $\beta = n_{\text{H}}/\Delta\text{pH}$ , gdzie  $n_{\text{H}}$  = liczba moli jonów  $\text{H}^+$  dodanych do 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforowego, a  $\Delta\text{pH}$  = zmiana  $\text{pH}$  wywołana dodaniem tej ilości kwasu.

e) Punkt izoelektryczny ( $\text{pI}$ ) to wartość  $\text{pH}$ , dla której populacja cząsteczek danego związku zawiera średnio tyle samo ładunków dodatnich, co ujemnych, przez co całkowity ładunek całej populacji wynosi zero. Oblicz wartość punktu izoelektrycznego histydyny. Dla tej wartości  $\text{pH}$  oblicz ułamek molowy tych form histydyny, które mają sumaryczny ładunek  $+1$  i  $-1$ .

f) W laboratorium chemicznym przygotowano roztwór histydyny (w formie  $\text{H}_2\text{A}^+$ ) o stężeniu 0,1 mol·dm<sup>-3</sup>. Wyprowadź dla tego roztworu równanie opisujące zależność stężenia jonów  $\text{H}^+$  od stężenia histydyny,  $c$  (równego w przybliżeniu  $[\text{H}_2\text{A}^+]$ ) i oblicz  $\text{pH}$  tego roztworu. Dla stężenia histydyny podanego w zadaniu zastosuj odpowiednie i uprawnione uproszczenia i uzasadnij ich użycie, aby uzyskane równanie zawierające jako zmienną stężenie jonów  $\text{H}^+$  było wielomianem co najwyżej drugiego stopnia.

#### Zadanie 2. Bor i polimery nieorganiczne

Bor tworzy z wodorem szereg związków zwanych boranami, które charakteryzują się znaczną reaktywnością chemiczną. Najprostszym spośród nich jest diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), który reaguje łatwo z różnymi zasadami Lewisa (np. aminami lub eterami), tworząc odpowiednie addukty donorowo-akceptorowe.



Gazowy diboran rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF) i w temperaturze  $-78^{\circ}\text{C}$  poddano reakcji z amoniakiem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika stałe produkty reakcji ekstrahowano za pomocą eteru etylowego. Z roztworu eterowego wykrystalizowano związek **A1**, który ze względu na swoje właściwości chemiczne oraz znaczną zawartość wodoru (19,6%) może służyć jako materiał do magazynowania tego pierwiastka.

W wyniku wprowadzania gazowego diboranu do ciekłego amoniaku zachodzi reakcja, w której powstaje ilościowo związek **A2**. Ma on taki sam skład pierwiastkowy jak związek **A1**, ale tworzy kryształy jonowe nierozpuszczalne w eterze dietylowym. Badania strukturalne wskazują, że zarówno kationy (o ładunku +1), jak i aniony zawierają atom boru o liczbie koordynacyjnej 4. Związek ten jest również końcowym produktem rozkładu tetrahydroboranu amonu, który zachodzi szybko już w temperaturze pokojowej.

Związki **A1** i **A2** łatwo ulegają reakcjom hydrolizy, a w temperaturach powyżej  $130^{\circ}\text{C}$  rozkładają się z wydzielaniem wodoru. Prowadzona w odpowiednich warunkach reakcja rozkładu pozwala na otrzymanie związku **B**, który jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia  $55^{\circ}\text{C}$ . Związek zbudowany jest z płaskich cząsteczek o budowie cyklicznej, zawierających około 7,5% wodoru. Bardzo łatwo reaguje z wodą, chlorowodem i bromowodem, tworząc addukty o stechiometrii 1:3, które podczas ogrzewania rozkładają się z wydzielaniem wodoru w ilości 3 moli na 1 mol adduktu.

Czysty związek **B** ogrzewany w autoklawie do ok.  $70^{\circ}\text{C}$  (w atmosferze argonu) ulega powolnej reakcji polimeryzacji zachodzącej także z wydzielaniem wodoru. W mieszaninie powstających stałych produktów reakcji stwierdzono głównie obecność łańcuchowych polimerów. Próbkę polimeru **C** o masie 2,389 g poddano reakcji z nadmiarem chlorowodoru. Otrzymany addukt następnie ogrzano, mierząc objętość wydzielanego gazu, która wyniosła  $1,39\text{ dm}^3$  w przeliczeniu na warunki normalne. Ogrzewanie polimeru w atmosferze ochronnej do wysokich temperatur rzędu  $1800^{\circ}\text{C}$  prowadzi ostatecznie do powstania krystalicznego produktu, związku **D**, w postaci heksagonalnej odmiany polimorficznej o budowie warstwowej, która ze względu na budowę izoelektronową do grafitu nazywana jest „białym grafitem”.

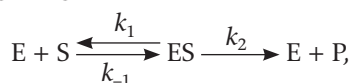
**Polecenia:**

- a) Narysuj molekularną budowę elektronową i przestrzenną diboranu oraz opisz wiązania występujące w cząsteczce tego związku.
- b) Określ wzór związku **A1** i naszkicuj jego budowę przestrzenną, uwzględniając uprzywilejowaną konformację. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.

- c) Określ wzór i budowę elektronową anionu oraz kationu w związku **A2**. Napisz równania reakcji jego otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij.
- d) Określ wzór i molekularną budowę elektronową związku **B** (potwierdź obliczeniami). Wyjaśnij, dlaczego zaliczany jest do związków aromatycznych. Odpowiedź uzasadnij.
- e) Zaproponuj budowę cząsteczkową adduktu związku **B** z wodą oraz produktu jego rozkładu. Odpowiedź uzasadnij.
- f) Naszkicuj budowę fragmentu łańcuchowego polimeru **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- g) Oszacuj średni sumaryczny wzór polimeru **C** na podstawie wyników reakcji z chlorowodem.
- h) Podaj wzór związku **D** i naszkicuj budowę warstwy występującej w białym grafitcie. Odpowiedź uzasadnij. W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych  $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$ : B – 10,81; H – 1,01; N – 14,01 oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych  $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3}\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Zadanie 3. Wpływ inhibitora na szybkość reakcji enzymatycznej**

Reakcje enzymatyczne są bardzo ważną klasą reakcji katalitycznych ze względu na ich kluczową rolę w procesach życiowych. Są one też powszechnie stosowane w biotechnologii, i także dlatego ich przebieg jest przedmiotem intensywnych badań. Zaproponowano szereg mechanizmów tych reakcji, a jeden z najbardziej typowych to tzw. mechanizm Michaelisa-Menten, który można przedstawić za pomocą poniższego ogólnego schematu:



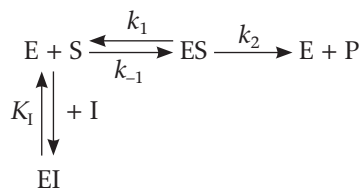
gdzie E – enzym w postaci wolnej, S – substrat, ES – kompleks enzymu z substratem, P – produkt.

Szybkość początkowa (dla małych stopni przereagowania substratu S) jest wtedy dana wzorem:

$$v_0 = v_{\text{max}} [\text{S}] / (K_M + [\text{S}]),$$

gdzie stała Michaelisa  $K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$

Szybkość reakcji enzymatycznej zmniejsza się po dodaniu inhibitora, czyli substancji, która blokuje miejsce aktywne enzymu, utrudniając tym samym dostęp substratu i zajście reakcji. Rozróżnia się szereg typów inhibitorów. Działanie tzw. inhibitora kompetycyjnego dla reakcji biegnącej zgodnie z mechanizmem Michaelisa-Menten przedstawia poniższy schemat:



Wolny enzym jest w tym układzie w równowadze z formą związaną z inhibitorem, co opisuje stała dysocjacji  $K_I = [E][I]/[EI]$ .

Szybkość reakcji jest wówczas dana wzorem:

$$v_0 = v_{\max} [S]/(K_M + [S]),$$

gdzie  $K_M$  = to tzw. pozorna stała Michaelisa.

Badano reakcję hydrolizy mocznika  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  katalizowanej enzymem ureazą w temp.  $T = 323 \text{ K}$ . Objętość wodnego roztworu mocznika, do którego dodano 10 mg enzymu (o masie cząsteczkowej około 480 kDa), wynosiła  $100 \text{ cm}^3$ .

Szybkości początkowe reakcji wyznaczono na podstawie pomiarów konduktometrycznych, stosując różne stężenia początkowe mocznika  $[S]$ . Wyniki pomiarów zestawiono w **tabeli 1**.

Następnie przeprowadzono analogiczne badania kinetyki reakcji w obecności tiomocznika  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ , który pełni w tej reakcji rolę inhibitora kompetycyjnego. Stężenie tiomocznika wynosiło  $[I] = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Wyniki pomiarów przedstawiono w **tabeli 2**.

**Tabela 1.**

$[S] / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \longrightarrow$	0,0100	0,0070	0,0040
$t / \text{min}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$		
0	0,090	0,080	0,080
1	0,320	0,250	0,190
2	0,550	0,420	0,300

**Tabela 2.**

$[S] / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \longrightarrow$	0,0100	0,0070	0,0040
$t / \text{min}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$		
0	0,070	0,070	0,070
1	0,222	0,180	0,138
2	0,374	0,290	0,206

Przewodność elektrolityczna (właściwa)  $\kappa$  jest wielkością fizykochemiczną określającą zdolność elektrolitu do przewodzenia ładunku elektrycznego. Jednostką podstawową  $\kappa$  jest  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $\text{S} = \Omega^{-1}$ ). Dla rozcieńczonych roztworów mocnych (całkowicie zdysocjowanych) elektrolitów można zaniedbać oddziaływania pomiędzy jonami i wtedy wartość  $\kappa$  jest wprost proporcjonalna do stężenia. Przy tym założeniu szybkość reakcji  $v$  można wyrazić alternatywnie jako zmianę  $\kappa$  w funkcji czasu. Jest ona równoważna zmianie stężenia w funkcji czasu, czyli klasycznie zdefiniowanej szybkości reakcji.

Należy przyjąć, że reakcja hydrolizy mocznika wobec ureazy zachodzi zgodnie z mechanizmem Micha-

elisa-Menten. Reakcja będzie w rozcieńczonym roztworze wodnym, więc woda występuje w tak dużym nadmiarze, że jej stężenie praktycznie nie ulega zmianie i można je wyłączyć z rozważań kinetycznych.

#### Polecenia:

- Napisz równanie reakcji hydrolizy mocznika i wyjaśnij, dlaczego jej kinetykę można badać za pomocą pomiarów konduktometrycznych.
- Wyznacz szybkości początkowe reakcji bez inhibitora.
- Oblicz wartości parametrów  $v_{\max}$  i  $K_M$ .
- Wyprowadź relację wiążącą parametry  $K_M$  i  $K'_M$ .
- Wyznacz szybkości początkowe reakcji  $v'_0$ .
- Oblicz wartość stałej dysocjacji  $K_I$  kompleksu enzymu z inhibitorem EI.

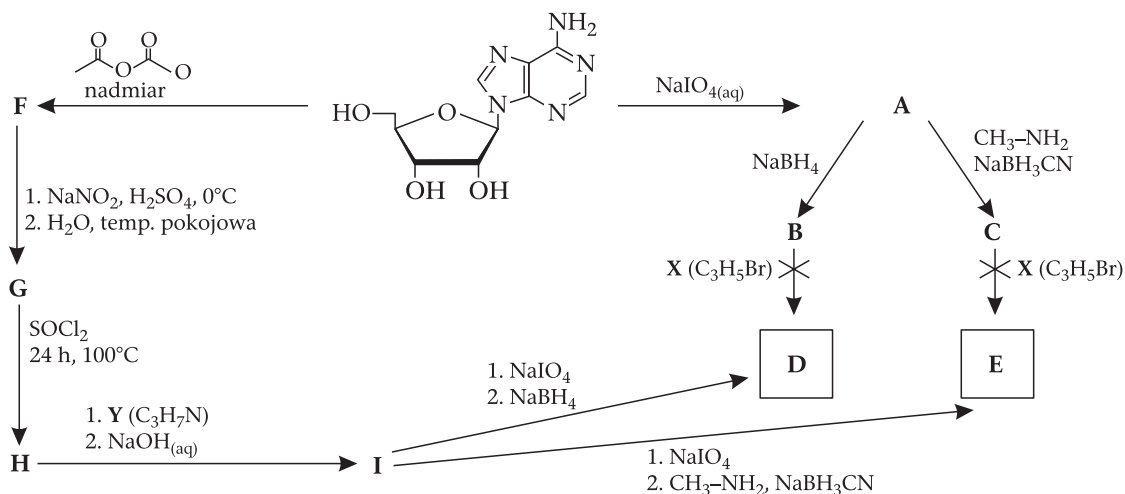
#### Zadanie 4. Synteza leków nukleozydowych

*Pochodne nukleozydów to ważna klasa związków, które często wykazują działanie przeciwwirusowe i przeciwnowotworowe. Do grupy tej zaliczają się leki takie, jak zidowudyna (działanie anty-HIV), acyklowir (przeciwko wirusowi opryszczki), czy gemcytabina (przeciwnowotworowy).*

Na schemacie reakcji do zadania 4 przedstawiono syntezę dwóch pochodnych nukleozydowych D i E, o potencjalnym działaniu przeciwwirusowym. Materiałem wyjściowym do syntezy była adenozyne, czyli naturalny nukleozyd zbudowany z aromatycznej zasady azotowej (adeniny) oraz reszty cukrowej (rybozy).

W pierwszej kolejności adenozyne poddano działaniu  $\text{NaIO}_4$ , otrzymując związek A. Związek A potraktowany  $\text{NaBH}_4$  ulegał przekształceniu w związek B, natomiast potraktowany metyloaminą w obecności  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , ulegał przekształceniu w związek C. Związki B oraz C poddano następnie działaniu związku X ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ), jednak w wyniku tego nie otrzymano pożądanego produktu, odpowiednio D i E. W związku z tym syntezy dokonano inną, nieco dłuższą, ścieżką.

Adenozyne poddano najpierw działaniu nadmiaru bezwodnika octowego, przekształcając ją w związek F. Związek F potraktowano wodnym roztworem  $\text{NaNO}_2$  w obecności kwasu siarkowego(VI) i w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , otrzymując nietrwały produkt pośredni, który w obecności wody, w temperaturze pokojowej przekształcił się w związek G. Związek G przekształcono w związek H działając na niego  $\text{SOCl}_2$ . Związek H potraktowano związkiem Y ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ ), a uzyskany produkt poddano hydrolizie za pomocą wodnego roztworu  $\text{NaOH}$ , uzyskując związek I. Związek I poddano najpierw działaniu  $\text{NaIO}_4$ , a następnie potraktowany  $\text{NaBH}_4$  ulegał przekształceniu w pożądanego związek D, natomiast potraktowany  $\text{NaIO}_4$ , a następnie metyloaminą w obecności  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , ulegał przekształceniu w pożądanego związek E.

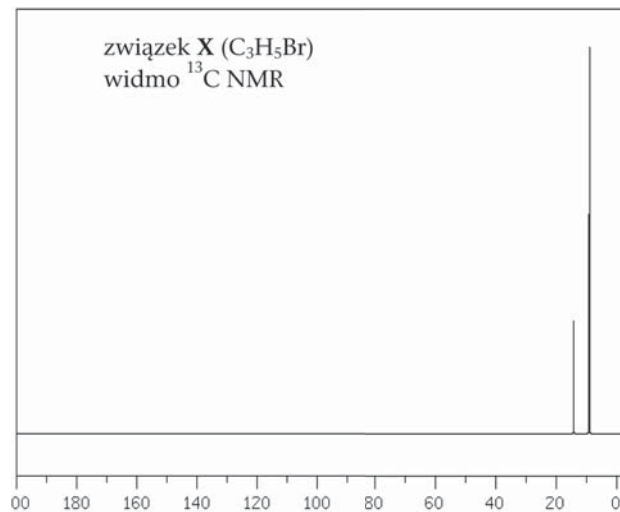
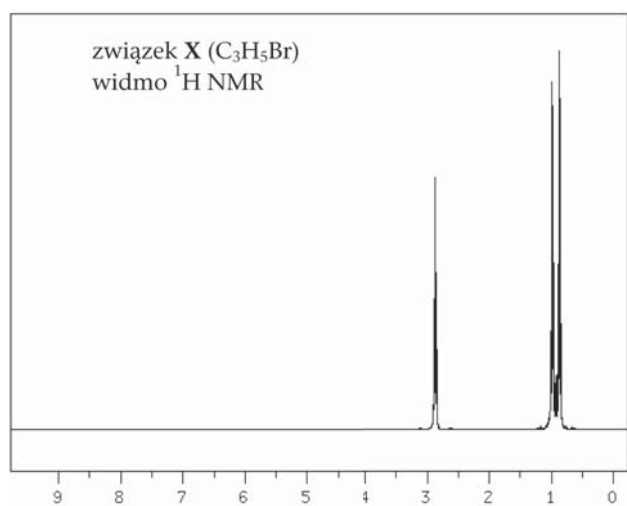
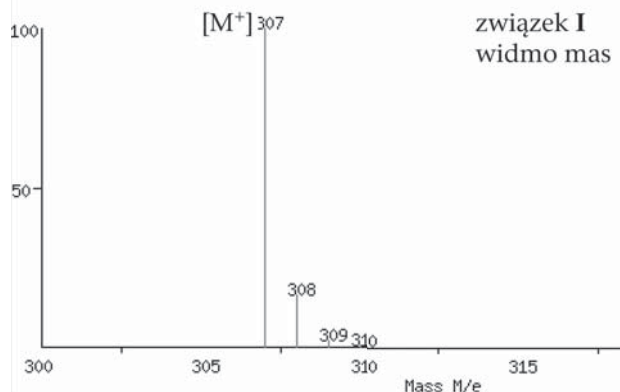
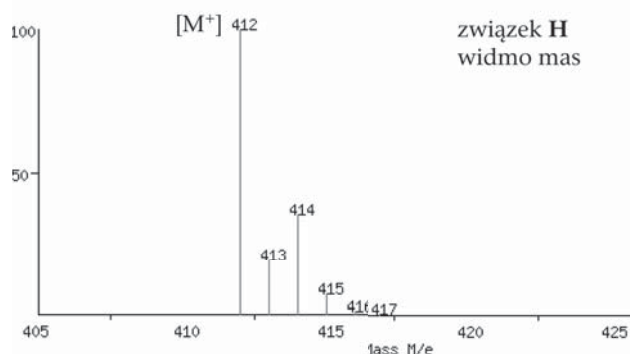


Schemat reakcji do zadania 4.

Informacje dodatkowe:

- związek C zawiera w swej strukturze taką samą liczbę pierścieni, co adenozynga;
- proponowany mechanizm przekształcenia związku A w związek C to proces złożony z trzech etapów: pierwszy z nich to kondensacja związku A z metyloaminą, drugi to wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja, a trzeci to redukcja;

- widmo IR związku F w obszarze  $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$  zawiera tylko dwa pasma o średniej intensywności, występujące przy  $3315 \text{ cm}^{-1}$  i  $3290 \text{ cm}^{-1}$ . W widmie tym obecne jest również intensywne pasmo przy  $1750 \text{ cm}^{-1}$ ;
- potraktowanie związku G wodnym roztworem NaOH prowadzi do produktu o masie molowej o  $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  większej od adenozynga;



- związek **Y** można otrzymać ze związku **X** w wyniku działania nadmiarem amoniaku;
- załączone widma przedstawiają fragmenty widm masowych związków **H** oraz **I**, obejmujące obszar jonu molekularnego oraz widma  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR związku **X**.

**Polecenia:**

- Narysuj wzory półstrukturalne związków **A**, **B** i **C**.
- Narysuj wzory półstrukturalne związków **H**, **I**, **D**, **E**, **F**.
- W nukleozydach pochodzenia naturalnego występuje wiązanie  $\beta$ -glikozydowe. Narysuj izomer adenozyny, różniący się od niej tylko tym, że posiada wiązanie  $\alpha$ -glikozydowe zamiast  $\beta$ -glikozydowego.
- Zasada azotowa w związku **G** ulega tautomerii amidowo-imidowej. Wiedząc to, narysuj wzory związku **G** w obu formach.
- Wskaż poprawne dokończenie zdania: Reakcja związku **H** ze związkiem **Y** jest:
  - reakcją rodnikową,
  - reakcją substytucji elektrofilowej w pierścieniu aromatycznym,
  - reakcją substytucji nukleofilowej w pierścieniu aromatycznym,
  - reakcją elektrocykliczną,
  - reakcją utlenienia/redukcji.
- Wyjaśnij krótko, dlaczego związek **H** jest reaktywny w reakcjach tego typu.
- Wyjaśnij krótko, dlaczego w przypadku reakcji związków **C** i **B** z związkiem **X** nie otrzymano pożądaných produktów **D** i **E**.

**Zadanie 5. Dendrymer**

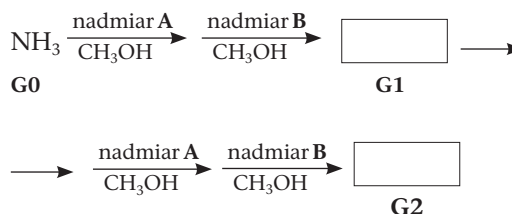
Dendrymery są to syntetyczne związki wielkocząsteczkowe, zbudowane z rdzenia i promieniście rozmieszczonych rozgałęzień zakończonych reaktywnymi grupami funkcyjnymi (np.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ). Rdzeń dendrymeru stanowi cząsteczka związku chemicznego o budowie umożliwiającej jednoczesne przyłączenie kilku jednostek rozgałęziających (cząsteczek związku wielofunkcyjnego). Rozgałęzienie

dendrymeru, czyli zwielokrotnienie ilości grup funkcyjnych uzyskuje się przez powtarzanie procesu przyłączania jednostek rozgałęziających. Stopień rozgałęzienia określa się jako generację (**G**) dendrymeru.

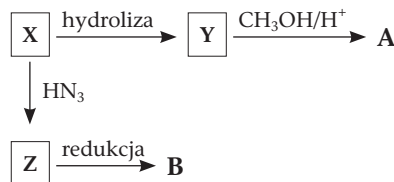
Dendrymery znajdują zastosowanie m. in. w medycynie i farmacji jako nośniki leków, genów, przeciwciał oraz jako cząsteczki o właściwościach przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych.

Na rysunku do zadania 5 za pomocą symboli graficznych przedstawiono schemat syntezy przykładowego dendrymeru drugiej generacji **G2**, którego rdzeń zawiera trzy miejsca reaktywne. Rozgałęzienie dendrymeru uzyskano przez dwukrotne powtórzenie kolejnego przyłączenia cząsteczek dwóch różnych związków wielofunkcyjnych.

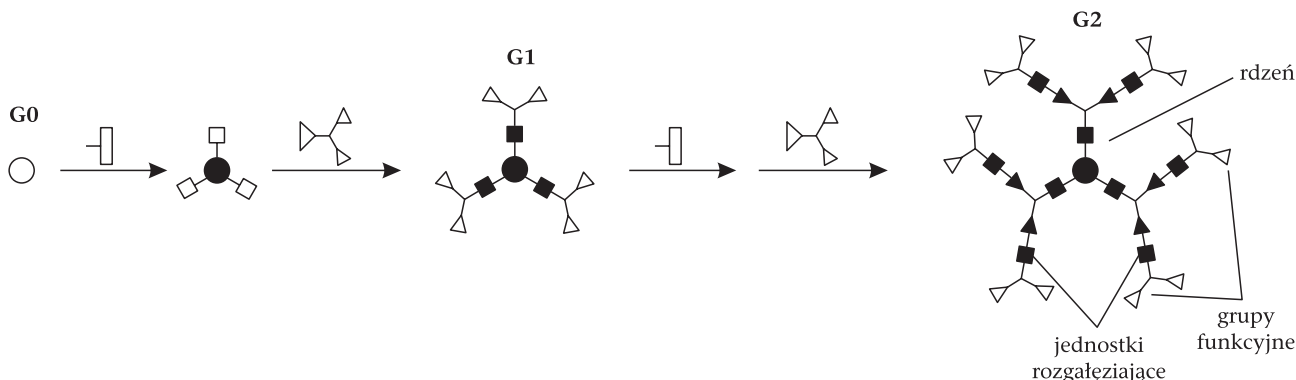
- I)** W ramach badań nad zastosowaniem terapeutycznym peptydu **P** zsyntezowano dendrymer drugiej generacji **G2**, aby wykorzystać go jako nośnik peptydu **P**. Poniżej zamieszczono schemat tej syntezy.



Jako rdzeń dendrymeru **G2** zastosowano amoniak, a jednostki rozgałęziające uzyskano ze związków **A** i **B**. Związki **A** ( $M_{cz} = 86$  u) i **B** ( $M_{cz} = 74$  u) otrzymano ze związku **X** według poniższego schematu.



Związek **X** składa się tylko z węgla, wodoru i azotu, których zawartość pierwiastków wynosi: C – 67,9%, H – 5,7%, N – 26,4%. W widmie  $^{13}\text{C}$  NMR tego związku



Rysunek do zadania 5.

występują trzy sygnały, a w widmie  $^1\text{H}$  NMR widoczne są jedynie sygnały w zakresie: 5,7–6,2 ppm.

II) Dendrymer **G2** połączono z peptydem **P** ( $M_{cz} = 346$  u) zbudowanym z trzech reszt aminokwasów kodowanych przez DNA (**H**, **I**, **J**). Skład aminokwasowy peptydu **P** można określić wiedząc, że grupy funkcyjne w łańcuchach bocznych aminokwasów **I**, **J**, w trakcie syntezy peptydów zawierających te reszty, mogą ulegać reakcjom ubocznym prowadzącym do powstania niepożądanych produktów:

- reszta aminokwasu **I** z wolną grupą funkcyjną w łańcuchu bocznym może w czasie syntezy ulegać katalizowanej przez kwasy lub zasady cyklizacji z utworzeniem pięciocłonowego pierścienia imidowego;
- reszta aminokwasu **J** z zabezpieczoną grupą funkcyjną w łańcuchu bocznym może ulegać przekształceniu w resztę niekodowanego przez DNA  $\alpha$ -aminokwasu **K**, co prowadzi do powstania peptydu o mniejszej niż oczekiwana masie cząsteczkowej. Aminokwas **K** ( $M_{cz} = 132$  u) ma skład pierwiastkowy: C, H, O, N, a zawartość C, H i N wynosi, odpowiednio, 45,4%, 9,1%, 21,2%.

#### Polecenia:

- Narysuj wzór półstrukturalny związku **X** i uzasadnij jego strukturę.
- Narysuj wzór półstrukturalny związku **Y**.
- Narysuj wzór półstrukturalny związku **A**.
- Narysuj wzór półstrukturalny związku **Z**.
- Narysuj wzór półstrukturalny związku **B**.
- Narysuj wzór półstrukturalny lub szkieletowy dendrymeru **G1**.
- Narysuj wzór półstrukturalny lub szkieletowy dendrymeru **G2**.
- Przedstaw budowę aminokwasów **H**, **I**, **J** w formie wzorów szkieletowych oraz uzasadnij ich obecność w strukturze peptydu **P**.
- Przedstaw przestrzenne rozmieszczenie podstawników wokół centrów stereogenicznych występujących w tych aminokwasach w formie wzorów przestrzennych, wykorzystując kliny i linie przerywane lub w formie projekcji Newmana.
- Podaj wzór sumaryczny aminokwasu **K** oraz wzór półstrukturalny.
- Narysuj wzór półstrukturalny peptydu **P** wiedząc, że sekwencja peptydu **P** jest zgodna ze zmniejszającą się wartością punktu izoelektrycznego  $pI$  aminokwasów **H**, **I**, **J**. Uzasadnij tę sekwencję.

## ZADANIA LABORATORYJNE

### Zadanie 1. Kontrola barwników spożywczych

*Barwienie żywności podwyższa jej walory estetyczne i jest bezpieczne, gdy stosowane barwniki spełniają ściśle*

*określone normy. Niestety zdarza się, że nieuczciwi producenci barwią artykuły spożywcze substancjami, których użycie w takim celu jest zabronione. Dlatego kontrolując jakość żywności sprawdza się m.in. rodzaj stosowanych barwników, które często stanowią mieszaniny dwuskładnikowe lub trójskładnikowe.*

Jedną z metod analitycznych służących do sprawdzenia jakości barwników spożywczych jest cienkowarstwowa chromatografia cieczowa TLC. W większości przypadków technika ta nadaje się do identyfikacji barwników w mieszaninie przez porównanie współczynników  $R_f$  składników mieszaniny ze współczynnikami  $R_f$  pojedynczych barwników. Stężenia barwników w mieszaninie można wyznaczyć przez pomiar absorbancji dla odpowiednio dobranych długości fali, wykorzystując prawo addytywności absorbancji.

Nazwy zwyczajowe barwników nie są jednoznaczne, dlatego określając barwnik stosuje się tzw. *Colour Indeks (CI)*. Na wykresie obok CI podano najczęściej występujące nazwy barwników.

Na stanowisku masz ampułkę opisaną numerem startowym z mieszaniną nie więcej niż trzech barwników. Objętość próbki wynosi  $1\text{ cm}^3$ . Dysponujesz płytką chromatograficzną z zaznaczoną linią startową, kapilarą (zatopioną z jednego końca) do naniesienia mieszaniny na płytkę, słoikiem pełniącym rolę komory chromatograficznej, na którego dnie znajduje się roztwór rozwijający. W arkuszu odpowiedzi znajdziesz wykres z widmami barwników, które mogą wchodzić w skład twojej mieszaniny. Widma zostały zarejestrowane w kuwecie o długości drogi optycznej  $1,00\text{ cm}$ .

Na stanowisku zbiorczym znajdują się barwniki oraz dedykowane do nich kapilary. Barwników może być więcej niż barwników na twoim wykresie – na płytkę chromatograficzną nanieś tylko te, które mogą być w twojej mieszaninie.

#### Polecenia:

- Oblicz współczynniki  $R_f$  wzorców i składników mieszaniny. Na podstawie wykonanego chromatogramu zidentyfikuj barwniki znajdujące się w twojej mieszaninie.
- Na podstawie załączonego wykresu zaproponuj długości fali, przy których należy zmierzyć absorbancje. Odczytaj absorbancje przy wybranych długościach fali dla zidentyfikowanych barwników i wyznacz współczynniki absorpcji właściwej (analogicznie jak molowy współczynnik absorpcji, ale dla stężenia analitu w roztworze w  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Stężenia barwników podane są na wykresie.
- Wyprowadź wzory na wyznaczanie stężenia barwników w twojej mieszaninie.
- Na podstawie odczytanych absorbancji podaj stężenia barwników w mieszaninie.

**Przepis wykonawczy.** Na płytkę chromatograficzną pokrytą cienką warstewką krzemionki nanieś jednokrotnie plamki barwników za pomocą odpowiednich kapilar. W tym celu zanurz kapilarę otwartym końcem do badanego roztworu tak, aby ciecz wpełnęła do kapilary. Pobraną porcję cieczy nanieś delikatnie na linię startu, starając się nie naruszyć warstwy krzemionki. Plamka powinna znajdować się w takiej odległości od krawędzi płytki, jak pokazują kółka na szablonie. Po wysuszeniu płytki przez ok. 20 minut wstaw płytkę do słoika, na dnie którego znajduje się roztwór rozwijający. Słoik zakręć pokrywką starając się go nie przechylić. Ciecz wędrując do góry (dzięki siłom kapilarnym) przemieszcza ze sobą barwniki, które wędrują tym szybciej, im mniejsze jest ich powinowactwo do podłoża. Gdy roztwór rozwijający osiągnie odpowiednią wysokość ( $1,5 \div 1$  cm od górnej krawędzi), płytkę należy wyjąć, zaznaczyć poziom rozpuszczalnika i wysuszyć ją, układając na zlewce pod wyciągiem.

Zmierz odległość czoła roztworu rozwijającego od linii startu, a następnie odległości środków plamek poszczególnych wzorców oraz plamek składników mieszaniny. Zidentyfikuj te składniki.

Analogiczny roztwór jak w twojej ampułce, w ilości  $1,00 \text{ cm}^3$  został przeniesiony do kolbki miarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ , która została uzupełniona wodą do kreski. Zarejestrowano widmo tak przygotowanego roztworu. Na stanowisku komputerowym po wpisaniu numeru startowego i zaproponowaniu trzech długości fali uzyskasz wartości absorbancji dla twojej mieszaniny.

## Zadanie 2. Oznaczanie żelaza na różnych stopniach utlenienia

Mimo że potencjały standardowe układów redoks  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$  i  $E_{2\text{CO}_2+2\text{H}^+/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0$  wynoszą, odpowiednio  $0,77 \text{ V}$  i  $-0,36 \text{ V}$ , po zmieszeniu roztworów zawierających jony żelaza(III) i jony szczawianowe nie obserwuje się powstawania żelaza(II). Prawdopodobnie w tym układzie reakcja redoks przebiega bardzo wolno i dopiero naświetlanie roztworu szczawianu żelaza(III) promieniowaniem UV powoduje, że jej przebieg jest zauważalny. Ilość powstającego w tym procesie żelaza(II) jest proporcjonalna do dawki promieniowania, tj. czasu naświetlania i natężenia promieniowania.

Zbadano możliwość oznaczania analitów występujących w mieszaninie po naświetlaniu.

Przygotowano roztwory siarczanu(VI) żelaza(III), siarczanu(VI) żelaza(II) oraz kwasu szczawowego o identycznych stężeniach molowych, a następnie zmieszano je w różnych proporcjach. Pobrano pewną ilość jednej z mieszanin do kolby opisanej literą **P** i numerem startowym, i dopełniono wodą do kreski.

## Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:

- mianowany roztwór  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- mianowany roztwór EDTA o stężeniu  $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- pipetę o pojemności  $25 \text{ cm}^3$
- kolbę miarową o pojemności  $100 \text{ cm}^3$
- tryskawkę z wodą destylowaną
- trzy kolby stożkowe
- papierki wskaźnikowe
- biuretę
- mały lejek
- lejek ilościowy
- dwa sączki
- trzy zlewki
- cylinder miarowy
- bagietkę

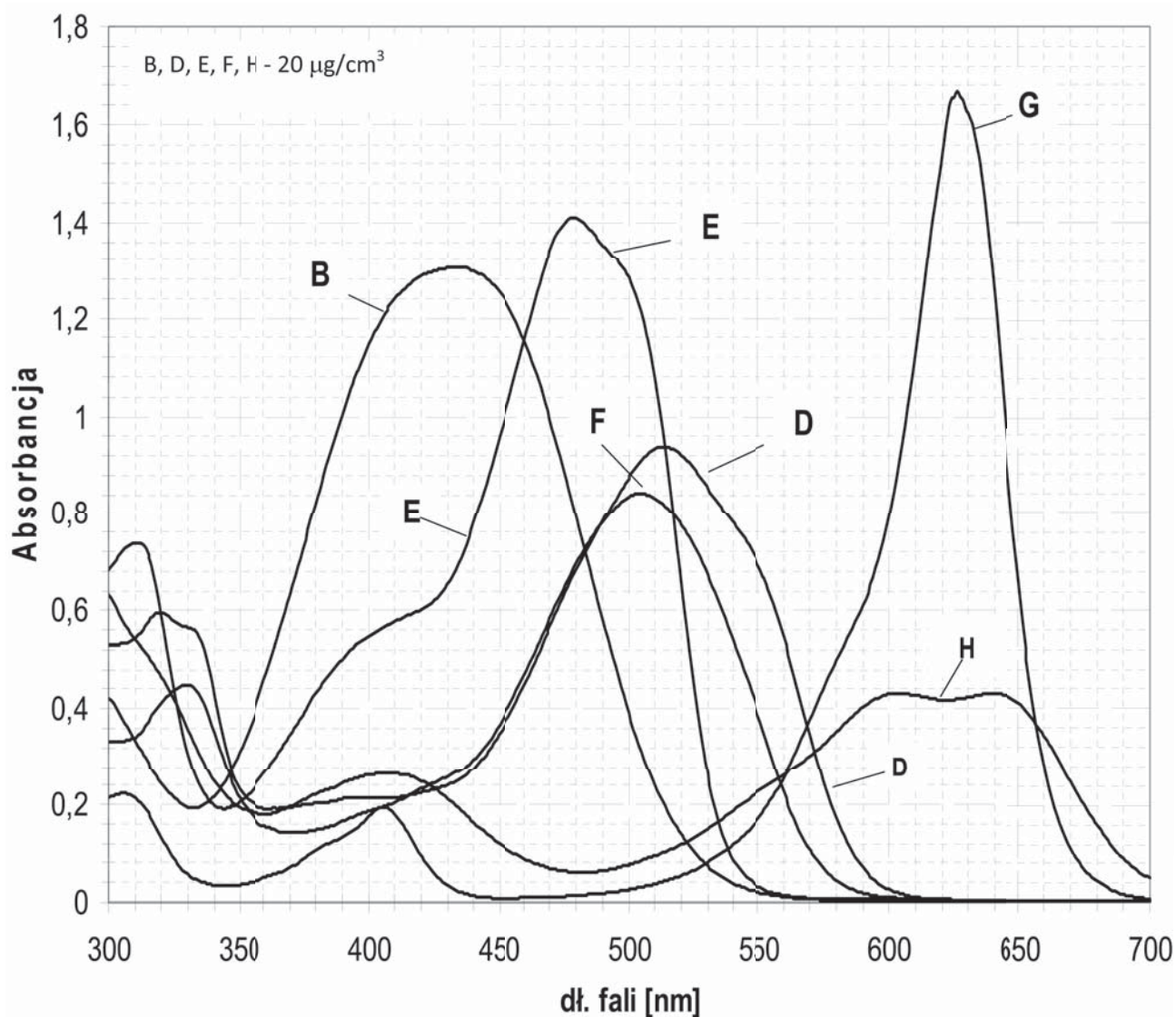
## Na dwóch zawodników przypada:

- roztwór  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- roztwór  $\text{NaOH}$  o stężeniu  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 5% roztwór kwasu salicylowego w etanolu
- palnik z trójnogiem i płytką ceramiczną

**Wskazówka.** W środowisku dość kwaśnym jony manganu(II) i żelaza(II), w odróżnieniu od jonów żelaza(III), nie reagują z EDTA. Zauważono, że dodanie nadmiaru  $\text{NaOH}$  do roztworu zawierającego jony żelaza(II), żelaza(III) oraz jony szczawianowe powoduje wytrącanie się czarnego osadu, który ma właściwości ferromagnetyczne.

## Polecenia:

- a)** Korzystając z informacji podanych w treści zadania zaproponuj tok analizy pozwalający na oznaczenie ilości żelaza(II), żelaza(III) oraz jonów szczawianowych w kolbie **P**, zachowując kolejność przedstawionych przepisów wykonawczych.
- b)** Wyprowadź wzory na obliczenie liczby moli analitów wymienionych w punkcie **a**, uwzględniając stechiometrię zachodzących reakcji oraz stężenia i objętości odpowiednich roztworów.
- c)** Oznacz masę jonów żelaza(II), żelaza(III) oraz jonów szczawianowych w kolbie **P**.
- d)** Wykaż doświadczalnie, że jony szczawianowe przeszkadzają w kompleksometrycznym oznaczaniu żelaza(III) według podanego przepisu.
- e)** Napisz równanie reakcji redukcji żelaza(III) jonami szczawianowymi (jonowo i cząsteczkowo), wychodząc ze szczawianu żelaza(III).
- f)** Zaproponuj możliwie najprostszy sposób postępowania przy oznaczaniu składników mieszaniny, gdyby w kolbie **P** znajdował się tylko roztwór szczawianu żelaza(III) i produktów jego naświetlania, zakwaszony kwasem siarkowym(VI).



Widma absorpcji barwników mieszaniny trójskładnikowej

B – 13065 (Acid Yellow 36), F – 16255 (Czerwień koszenilowa), D – 14720 (Acid Red 23), G – 42090 (Błękit brylantowy FCF)

### Przepisy wykonawcze

#### 1. Manganometryczne oznaczanie jonów żelaza(II) i (lub) szczawianowych

Odpipetuj do kolby stożkowej roztwór zawierający jony szczawianowe i jony żelaza(II). Dodaj  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI) i ogrzej na płytce niemal do wrzenia. Miareczkuj gorącą zawartość kolby roztworem  $\text{KMnO}_4$  o znanym stężeniu do pojawienia się różowego zabarwienia. Miareczkowanie powtórz.

Po usunięciu z roztworu jonów żelaza(II) oznacza się tylko jony szczawianowe.

#### 2. Kompleksometryczne oznaczanie żelaza(III)

Roztwór zawierający jony żelaza(III) doprowadź do pH ok. 2 wobec papierka wskaźnikowego. W miarę po-

trzeby przenieś do kolby miarowej i uzupełnij wodą do kreski. Odpipetuj do kolby stożkowej porcję roztworu, lekko ogrzej, dodaj ok.  $2 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu salicylowego i miareczkuj mianowanym roztworem EDTA. Po zaniku fioletowego zabarwienia dodaj kilka kropli roztworu  $\text{NaOH}$ , ponownie  $1 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu salicylowego i miareczkuj do uzyskania cytrynowożółtego zabarwienia. Miareczkowanie powtórz.

#### Autorzy zadań:

zadanie 1: Bartosz Trzaskowski,

zadanie 2: Janusz Zachara,

zadanie 3: Sergiusz Luliński,

zadanie 4: Joanna Kowalska,

zadanie 5: Ewa Witkowska,

zadania laboratoryjne: Stanisław Kuś.

# Terminologia chemiczna

## – czy warto dyskutować?

W 6. numerze „Chemii w Szkole” z roku 2012 ukazał się artykuł dr. Krzysztofa Pazdry pt.: „Nazwy substancji w podręcznikach: anarchia czy ignorancja”, w którym Autor kwestionuje nazwy chemiczne stosowane zarówno w podręcznikach szkolnych, jak i w arkuszach egzaminacyjnych, upatrując przyczyn istniejącego stanu rzeczy między innymi w opracowanym przez nas poradniku dla nauczycieli „Nomenklatura związków chemicznych”, wydanym przez Uniwersytet Wrocławski (Biblioteka Wiadomości Chemicznych).

Wyrażamy zdziwienie, że na „niedoskonałości” tego Poradnika Pan dr Krzysztof Pazdro zareagował dopiero po 13 latach od jego wydania.

Wracając do pytania postawionego w tytule naszego listu uważamy, że każda dyskusja na temat nomenklatury chemicznej jest pożyteczna, a jej efekty powinny zaowocować opracowaniem nowej zalecanej polskiej nomenklatury chemicznej.

„Chemia w Szkole” oraz inne czasopisma dydaktyczne mają służyć i pomagać nauczycielom i uczniom. Co więc zrobić, aby ta pomoc była skuteczna?

Należy zachęcić nauczycieli i innych zainteresowanych do dyskusji na temat polskiego nazewnictwa, ale równocześnie zwrócić się do Polskiego Towarzystwa Chemicznego o pilne powołanie odpowiedniej komisji, której Redakcja „Chemii w Szkole” powinna przekazać wszystkie materiały, jakie napłynęły w toku rozwijającej się

na łamach czasopisma dyskusji na temat nomenklatury.

Przede wszystkim trzeba jednak stanowczo podkreślić, że do czasu sformułowania ewentualnych nowych postanowień Komisji Nomenklatury Chemicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego w polskiej terminologii chemicznej obowiązują poprzednie zalecenia. Należy więc przeciwstawiać się wszelkim próbom wprowadzania przez nauczycieli i wykładowców własnej nomenklatury chemicznej, gdyż takie postępowanie nieodwołalnie doprowadziłoby do całkowitej anarchii w polskim nazewnictwie chemicznym.

dr Zofia Kluz

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński  
emerytowany członek Zakładu Dydaktyki Chemii

dr Michał Poźniczek

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński  
Zakład Dydaktyki Chemii

## Dlaczego systematyczna terminologia chemiczna jest lepsza od poprzednio stosowanej?

Z uwagą przeczytałam artykuł Pana dr. Krzysztofa Pazdry zamieszczony w 6. numerze „Chemii w Szkole” z roku 2012, i – chociaż nie zgadzam się z tezami zawartymi w tym artykule – cieszę się, że temat nazewnictwa chemicznego stał się przedmiotem zainteresowania i mam nadzieję, że będę miała możliwość przedstawić szerokiemu gronu Czytelników i Czytelniczek „Chemii w Szkole”

argumenty, które leżą u podstaw i uzasadniają wprowadzenie i rozpowszechnianie systematycznej terminologii chemicznej w Polsce.

Główną ideą, która przyświecała twórcom nowych zasad nazewnictwa chemicznego, było tworzenie **nazw opartych na składzie chemicznym i budowie związku chemicznego, a nie na właściwościach chemicznych**. Takie podejście nie tylko pozwala na

uniknięcie nazw sugerujących nieprawdziwe właściwości substancji, ale również umożliwia łatwą identyfikację składu na podstawie nazwy i – odwrotnie – utworzenie nazwy, gdy znany jest wzór. Rozpatrzmy ten problem na przykładzie znanej substancji o wzorze  $H_2SO_4$ , zwyczajowo w języku polskim zwanej *kwasem siarkowym*. Ta nazwa zawiera dwie informacje: (1) rozważana substancja ma wła-



ściwości kwasowe i (2) jest to związek siarki.

Analizując właściwości kwasowe substancji chemicznej posłużyć się jako przykładem *azotanem(V) amonu*  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , który w rozpuszczalnikach polarnych dysocjuje na kation  $\text{NH}_4^+$  i anion  $\text{NO}_3^-$ . Związek jest zaliczany do soli, jednak jego właściwości kwasowo-zasadowe zależą od rodzaju rozpuszczalnika, jeśli przyjmujemy odpowiednio rozszerzoną definicję kwasów i zasad:

- W wodzie następuje reakcja hydrolizy jonu  $\text{NH}_4^+$ , w wyniku której roztwór ma odczyn kwaśny; pomimo tego  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nie zalicza się do kwasów.
- Podobnie, w ciekłym amoniaku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  jest kwasem, gdyż w tym przypadku kwasem jest każda substancja, która dysocjuje na kation  $\text{NH}_4^+$ .
- W bezwodnym kwasie azotowym, w którym zasadą jest każda substancja dysocjująca na jony  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  jest zasadą.

Ten przykład dowodzi, że właściwości substancji przejawiające się w oddziaływaniu danej substancji z otoczeniem zależą nie tylko od jej składu, ale też od rodzaju jej otoczenia i prowadzi do wniosku, że najbardziej istotnym atrybutem substancji nie są jej właściwości, ale jej skład i struktura. W tym aspekcie powróćmy do przykładu kwasu siarkowego.

Nazwa „siarkowy” sugeruje, że jest to związek siarki, a nazwa „kwas” prowadzi do wniosku, że w związku, oprócz siarki, jest obecny również pierwiastek – wodór o charakterze kwasowym, tj. taki, który w reakcji kwasowo-zasadowej może odszczepić się w postaci protonu. Na tym etapie rozumowania nazwa „kwas siarkowy” mogłaby wskazywać na wzór  $\text{H}_2\text{S}$ . Przyczyną jest brak w nazwie wyraźnej wskazówki, że kwas siarkowy, oprócz wodoru i siarki, zawiera jeszcze tlen. Przeszkodę tę można usunąć przez wprowadzenie reguły, że końcówka *-an* w nazwie

kwasu oznacza kwas tlenowy. Jednak kwasów tlenowych (lub tylko ich soli) siarka tworzy kilkanaście. Jak można łatwo i logicznie je różnić? Na pewno od takiego rozwiązania nie prowadzą rozmaite przedrostki i przyrostki, w rodzaju: *-awy, pod-, nad-, meta-, orto-*, gdyż ich stosowanie musi powodować jedynie konieczność pamięciowej nauki odpowiednich nazw i wzorów. Na dowód tego twierdzenia przytoczę kilka przykładów: kwasy tworzone przez pierwiastki na ich najwyższych stopniach utlenienia w nazwach zwyczajowych najczęściej mają przedrostek *nad-*, np. kwas nadchlorowy, kwas nadmanganowy itp. Jednak kwas siarki na VI stopniu utlenienia nie nazywa się nadsiarkowy, tylko siarkowy, a nadsiarkowym nazywa się zwyczajowo kwas  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , zawierający grupę nadtlenową; podobnie jest w przypadku kwasu nadborowego. Analogicznie, w przypadku kwasów tlenowych pierwiastka na najniższym stopniu utlenienia zwyczajowo stosowano przedrostek *pod-*, np. kwas podchlorawy. Ale dla kwasów siarki nomenklatura zwyczajowa stosuje kolejność nazw kwasów stosownie do malejącego stopnia utlenienia siarki od VI do II: siarkowy, tiosiarkowy, tionowy, siarkawy, tiosiarkawy, tionawy, sulfoksyłowy. Nie muszę chyba przekonywać, że taka nomenklatura nie ma nic wspólnego z systematycznym i logicznym nazewnictwem.

Zupełnie inaczej przedstawia się nomenklatura chemiczna wprowadzana od ponad pół wieku przez IUPAC, która opiera się wyłącznie na ścisłym związku nazwy związku z jego składem chemicznym [1–4]. W zależności od wykształcenia i potrzeb użytkowników stosuje się nazwy na różnych poziomach: poziom podstawowy obejmuje wyłącznie stechiometrię substancji, nazwy bardziej wysublimowane zawierają stopniowo coraz więcej informacji o ich strukturze.

Na przykład nazwanie  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  tetratlenkiem triołowiu informuje tylko o jego składzie jakościowym i ilościowym, a nazwanie go tlenkiem diołowiu(II) ołowiu(IV) dodatkowo informuje o stopniach utlenienia ołowiu w tym związku. Obie te nazwy są poprawne, czego nie można powiedzieć o wzorze  $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{PbO}_2$ , który mylnie sugeruje, że tlenek ołowiu(II) tworzy formy dimeryczne.

Ze względu na przyzwyczajenie do stosowania starych nazw najbardziej racjonalne jest wprowadzanie nowego nazewnictwa od początku nauczania i na najniższym możliwym poziomie. Na tej podstawie zaproponowano (jako najprostsze) nazwy oparte na stopniu utlenienia (tzw. system Stocka). Nazwy te stanowiły jakby etap pośredni pomiędzy starym a nowym podejściem do nazewnictwa. Najlepiej można to zilustrować na przykładzie kwasów tlenowych, w przypadku których unika się wprowadzanie nielogicznych nazw z przedrostkami i przyrostkami: *nad-, pod-, -awy, meta-, orto-*, ale pozostawia się określenie „kwas”, sugerujące nie zawsze prawdziwe właściwości.

W języku polskim te propozycje pojawiły się po raz pierwszy w roku 1988 [5], a następnie w roku 1998 [6], kiedy to staraniem Komisji Nomenklaturowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego zostało wydane opracowanie reguł nomenklaturowych zaproponowanych przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). Te propozycje zostały zrozumiane i stopniowo wprowadzane przez wydawnictwa naukowe i szkolne, a do ich popularyzacji w kręgach szkolnych niewątpliwie przyczyniła się książeczka napisana przez Z. Kluz i M. Poźniczka [7]. Dużo trudniej przychodziła zmiana nawyków u starszych, doświadczonych wykładowców chemii. Oni to uporczywie trzymali i niestety nadal trzymają się dawnego

nazewnictwa, zarówno w kontaktach z młodzieżą, jak i w artykułach naukowych i dydaktycznych.

Mimo to, podobnie jak Pan Krzysztof Pazdro, myślę, że nadszedł czas wprowadzenia w szkolnictwie średnim nazw systematycznych bardziej precyzyjnych niż najprostsze proponowane dotychczas nazwy, oparte na systemie Stocka. Jednak to, co Autor nazywa „nazwami systematycznymi”, powstało z błędnego zrozumienia idei reformatorów nomenklatury chemicznej. Nastąpiło pomieszanie systematycznych nazw addytywnych jonów z nazwami zwyczajowymi (kwas), nadając obojętnym cząsteczkom kwasów ładunek ujemny. Takie nazwy stosuje się tylko w przypadku anionów kwasów tlenowych [4].

W odróżnieniu od propozycji Pana Pazdry, uważam, że w przypadku kwasów tlenowych należy wreszcie odejść od nomenklatury kwasowej, a zacząć wprowadzać tzw. „nomenklaturę wodorową”, która jest oparta na stechiometrii, a nie na niepewnych informacjach o właściwościach, a wcale nie jest trudniejsza od nomenklatury stosowanej dotychczas. Rozpatrzmy to na przykładach zawartych w artykule K. Pazdry:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  to według nomenklatury wodorowej – trioksoboran triwodoru;  $\text{HBO}_2$  – di-

oksoboran wodoru;  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  – tetraoksoboran tetrawodoru;  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  – trioksoboran diwodoru;  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – trioksowęglan diwodoru;  $\text{HNO}_3$  – triazotan wodoru;  $\text{HNO}_2$  – diazotan wodoru itd. Więcej przykładów można znaleźć w polskim wydaniu Nomenklatury Chemii Nieorganicznej z roku 1998 [6].

W nauczaniu szkolnym i akademickim konieczna jest jednak jednolitość nazewnictwa – tak, aby **określona nazwa oznaczała dokładnie tę samą substancję dla gimnazjalisty, licealisty, studenta, a zwłaszcza dla nauczyciela i wykładowcy akademickiego**. Dobrze byłoby również, aby nazwy polskie były zbliżone do nazw międzynarodowych. Tworzenia nazewnictwa chemicznego nie można powierzyć ani prawnikom, ani polonistom. Te funkcje przez wiele lat spełniała Komisja Nomen-

klaturowa PTChem. Do jej zadań należało też tworzenie, wspólnie z odpowiednią komisją Polskiego Towarzystwa Fizycznego, polskich nazw nowo odkrywanych pierwiastków chemicznych. Niestety, w roku 2005 Komisja PTChem przestała działać.

Zatem, aby doskonalic polskie nazewnictwo chemiczne, a nie wprowadzać anarchii, należy wznowić działanie Komisji Nomenklatury Chemicznej PTChem, która jako jedyna ma prawo i obowiązek rozstrzygnięcia problemów nomenklatury chemicznej. Do tego czasu obowiązuje nomenklatura zaproponowana przez poprzednią Komisję Nomenklatury Chemicznej PTChem [5–7].

prof. dr hab. Zofia Stasicka  
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

#### Literatura:

- [1] *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Definite Rules 1970*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworth, London 1971
- [2] Leight G.J., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 1990*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1990 (1991)
- [3] McCleverty J.A., Connelly N.G., *Nomenclature of Inorganic Chemistry II. Recommendations 2000*, International Union of Pure and Applied Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 2001
- [4] Connelly N.G., Damhus T., Hartshorn R.M., Hutton A.T., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry, RSC Publishing 2005
- [5] Nomenklatura związków nieorganicznych, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Ossolineum, Wrocław 1988
- [6] Stasicka Z., *Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990*, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1998
- [7] Kluz Z., Poźniczek M.M., *Nomenklatura związków nieorganicznych. Poradnik dla nauczycieli*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1999

## W następnych numerach:

- Leki platynowe
- Antybiotyki
- Antocyjany i flawonoidy
- 59. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap III (odpowiedzi)

# Czasopisma pedagogiczne

## Twoja codzienna inspiracja!

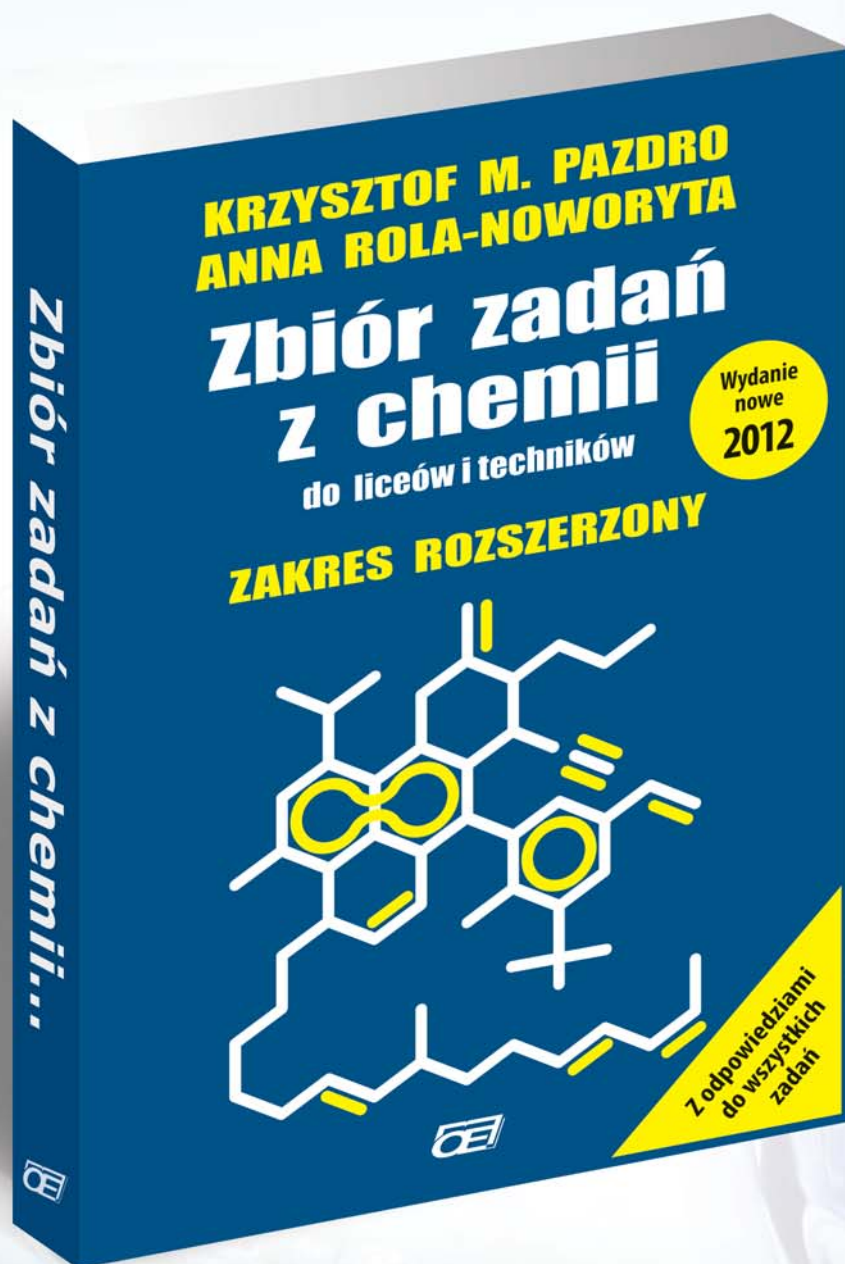


### Zamów prenumeratę

Redakcja Czasopism Pedagogicznych EduPress, Dr Josef Raabe Spółka Wydawnicza Spółka z o.o.  
Wola Plaza, ul. Młynarska 8/12, 01-194 Warszawa  
tel. 22 244 84 78, faks 22 244 84 10, e-mail: [prenumerata@raabe.com.pl](mailto:prenumerata@raabe.com.pl)

[www.edupress.pl](http://www.edupress.pl)

OD 40 LAT **NAJLEPSZY**  
W POLSCE!



**Nowe, zmienione i rozszerzone wydanie tego zbioru:**

- obejmuje wszystkie treści i wymagania programowe nauczania chemii w szkołach ponadgimnazjalnych w zakresie rozszerzonym
- zawiera wiele nowych zadań w poszczególnych rozdziałach, w szczególności zadań z chemii organicznej, oraz zadania dotyczące iloczynu rozpuszczalności i teorii Brønsteda
- zawiera odpowiedzi do wszystkich zadań!



Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro

[www.pazdro.com.pl](http://www.pazdro.com.pl)